

Transport de charges dans un électrolyte solide pour piles à combustible : apports des simulations multi-échelle

J. HERMET - F. BOTTIN - M. TORRENT - G. GENESTE / CEA – DAM Île-de-France
G. DEZANNEAU / École centrale de Paris

Les piles à combustibles constituent une voie prometteuse pour l'émergence de nouvelles solutions de stockage et de transformation de l'énergie. Une compréhension fine de la physicochimie des membranes conductrices ioniques ou protoniques, qui en sont le cœur, s'avère indispensable pour les optimiser. Un paramètre important à maîtriser est le coefficient de diffusion des ions au sein de ces membranes. Une approche multi-échelle, alliant calculs *ab initio* – nécessaires à la compréhension et la détermination des mécanismes élémentaires – et simulations Monte Carlo Cinétique – permettant la prédiction du coefficient de diffusion et alimentée par les données *ab initio*, a permis de modéliser la diffusion des ions O^{2-} et des protons dans le cérate de baryum ($BaCeO_3$) dopé avec du gadolinium, un matériau ayant de fortes potentialités en tant qu'électrolyte pour piles à combustible à oxyde solide (SOFC) ou conductrice protonique (PCFC). La complexité du système – un solide de basse symétrie – rend nécessaire ce type d'approche, qui permet de comprendre comment le coefficient de diffusion varie avec la température et la concentration en dopants.

Les piles à combustible (PAC) sont des dispositifs électrochimiques qui transforment en électricité et en chaleur l'énergie d'une réaction d'oxydoréduction entre un combustible (généralement de l'hydrogène) et l'oxygène. L'optimisation

des différentes parties d'une PAC nécessite, à l'échelle microscopique, une analyse détaillée des phénomènes qui s'y déroulent. En particulier, il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes de migration des porteurs de charge dans l'électrolyte. Ces porteurs de charges peuvent être, selon le type de PAC, des ions oxydes O^{2-} qui diffusent par l'entremise de lacunes d'oxygène, ou des protons H^+ localisés sur des sites interstitiels sous la forme de groupements OH. Nous cherchons à comprendre comment ces porteurs diffusent dans un matériau qui présente un des niveaux les plus élevés de conduction protonique, le cérate de baryum, $BaCeO_3$, dopé sur son site Ce par un élément trivalent (gadolinium). Ce dopage aliovalent a pour but de créer, par compensation de charges, des lacunes d'oxygène en très forte concentration dans le matériau. Les protons sont obtenus par hydratation du matériau dopé et dissociation de l'eau dans les lacunes d'oxygène. La grandeur macroscopique à déterminer est le coefficient de diffusion des protons H^+ et des ions oxydes O^{2-} .

La modélisation du transport protonique et anionique dans ce type de système peut être faite en deux étapes :
► détermination, à l'aide de calculs *ab initio*, des paramètres qui contrôlent la diffusion à l'échelle microscopique, c'est-à-dire de la surface d'énergie vue par le proton et la lacune d'oxygène dans le matériau, ce qui permet d'accéder aux barrières d'énergie que le défaut doit franchir pour diffuser d'un site stable à un autre [1]. Il s'agit de calculs sans aucun paramètre

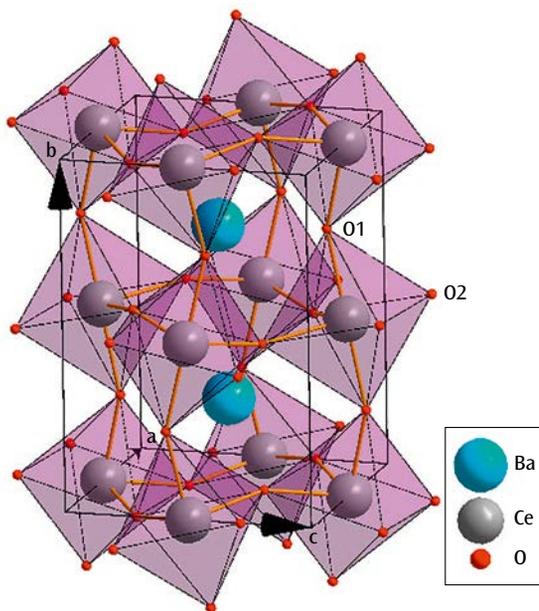


Figure 1. Structure orthorhombique du cérate de baryum, optimisée par calculs *ab initio* DFT. O1 et O2 désignent les deux types d'oxygène dans cette structure : apical et équatorial. La direction **b** est la direction apicale. Le plan (**ac**) est le plan équatorial.

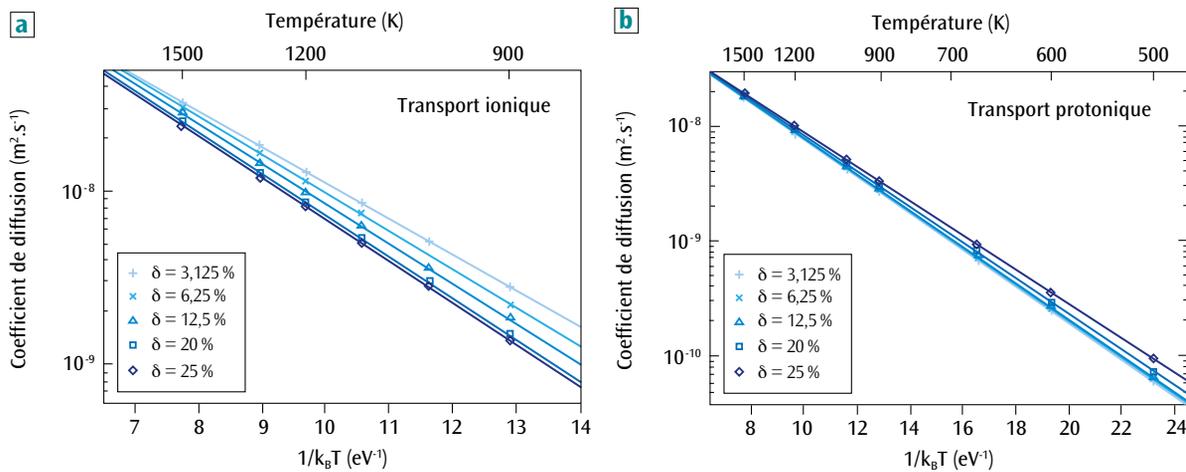


Figure 2. Tracés d'Arrhénius des coefficients de diffusion (obtenus par simulations Monte Carlo Cinétique) des ions oxydes (a) et des protons (b) pour différentes concentrations δ en dopants.

ajustable, dans lesquels le gaz d'électrons est traité, dans le cadre de la mécanique quantique, par le biais de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été effectués avec le code ABINIT [2];

- simulation du transport à une échelle plus large, en temps et espace, par le biais de simulations Monte Carlo Cinétique (MCC) [3].

Le cas du cérate de baryum est complexe, car c'est un solide de basse symétrie: il s'agit d'un oxyde de structure pérovskite qui cristallise dans une structure orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$), avec trois systèmes de «tilts» (les octaèdres d'oxygènes sont tournés de façon relativement rigides autour des trois axes pseudocubiques de la structure). La figure 1 donne un aperçu de la complexité de la structure étudiée.

Pour les défauts envisagés (protons, lacunes d'oxygène), cette basse symétrie rend de nombreux sites stables non équivalents, et la surface d'énergie potentielle qui en résulte est complexe. Des calculs *ab initio* intensifs ont néanmoins permis de l'explorer de façon exhaustive et de fournir les énergies des différents sites stables [4], ainsi que les chemins d'énergie minimum [1], et donc les barrières d'énergie séparant ces sites.

Les protons, qui apparaissent dans leur site stable sous la forme de groupements OH, diffusent au sein de cet électrolyte par le biais de trois mécanismes: (i) réorientation (la liaison OH tourne d'environ 90°); (ii) transfert intra-octaédrique (le proton rompt la liaison OH et va se lier à un autre atome d'oxygène appartenant au même octaèdre); (iii) transfert inter-octaédrique (le proton rompt la liaison OH et va se lier à un autre atome d'oxygène appartenant à un autre octaèdre). De façon assez inattendue, les calculs *ab initio* ont montré que dans cet oxyde de basse symétrie, le transfert inter-octaédrique peut devenir, dans certains cas, plus favorable que le transfert intra-octaédrique.

Les barrières d'énergie déduites des calculs *ab initio* ont ensuite été utilisées comme données d'entrée de simulations MCC. Nous avons simulé la diffusion des protons et des ions oxydes en faisant varier la température et la concentration en dopants. La méthode de Monte Carlo Cinétique est un outil permettant une résolution numérique de l'équation qui contrôle l'évolution temporelle des systèmes hors

équilibre thermodynamique: l'équation maîtresse. Ici, elle nous permet tout aussi bien de simuler la diffusion des ions à l'équilibre que hors équilibre (en appliquant un champ électrique externe). L'analyse des trajectoires obtenues (plusieurs millions de pas en général) permet d'accéder au coefficient de diffusion, et/ou à la mobilité des porteurs.

La figure 2 montre l'évolution des coefficients de diffusion des protons et des ions oxydes pour différentes concentrations en dopants à l'aide de la loi d'Arrhénius. Ces tracés mettent en évidence l'influence de la concentration en dopants sur la mobilité des ions dans l'électrolyte: les ions oxydes sont freinés par la présence de dopants qui se comportent comme des pièges. En revanche, l'effet des dopants sur la mobilité protonique est plus complexe: globalement, les dopants forment des pièges peu profonds pour les protons, mais ils contribuent également à éliminer certains obstacles naturels à la diffusion, liés aux distorsions de la structure orthorhombique du matériau. La diffusion protonique est plutôt isotrope alors que la diffusion anionique est fortement favorisée dans les plans équatoriaux (figure 1).

Cette approche «multi-échelle» apporte ainsi un éclairage totalement «*ab initio*» de la diffusion des ions dans les solides, et s'avère extrêmement prometteuse en vue de guider la réalisation et/ou l'optimisation des électrolytes solides pour les piles à combustible.

Références

- [1] J. HERMET, M. TORRENT, F. BOTTIN, G. DEZANNEAU, G. GENESTE, "Hydrogen diffusion in the protonic conductor $BaCe_{1-x}Gd_xO_{3-x/2}$ from density functional theory", *Phys. Rev. B*, **87**, 104303 (2013).
- [2] <http://www.abinit.org>
- [3] J. HERMET, F. BOTTIN, G. DEZANNEAU, G. GENESTE, "Kinetic Monte Carlo study of protonic diffusion and conduction in Gd-doped $BaCeO_3$ ", *Solid State Ionics*, **252**, p. 48-55 (2013).
- [4] J. HERMET, F. BOTTIN, G. DEZANNEAU, G. GENESTE, "Thermodynamics of hydration and oxidation in the proton conductor Gd-doped barium cerate from density functional theory calculations", *Phys. Rev. B*, **85**, 205137 (2012).