

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences – Technologie – Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Année 2005

Thèse N°

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : "Matériaux Céramiques et Traitements de Surface"

présentée et soutenue publiquement par

Grégory ETCHEGOYEN

le 4 octobre 2005

Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse

Thèse dirigée par Thierry CHARTIER

Jury :

Rapporteurs :

J. Fouletier

Professeur, LEPMI, ENSEEG, Grenoble

A. Rousset

Professeur, CIRIMAT, Université P. Sabatier, Toulouse

Examineurs :

J.F. Baumard

Professeur, SPCTS, ENSCI, Limoges

J.C. Champarnaud

Professeur, SPCTS, Université de Limoges

T. Chartier

Directeur de Recherche, SPCTS, ENSCI, Limoges

F. Fuentes

Responsable de Domaine, Air Liquide, Jouy-en-Josas

P. Del-Gallo

Ingénieur de Recherche, Air Liquide, Jouy-en-Josas

à Isabelle,
et à notre fille, Éline.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS, UMR n°6638) à Limoges, grâce au support financier du CNRS et de la société Air Liquide. Je remercie Monsieur Jean-François Baumard, Directeur du SPCTS, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir accepté la présidence du jury de thèse.

Mes premiers remerciements vont à Monsieur Thierry Chartier, Directeur de Recherche, pour m'avoir confié ce sujet. J'ai pu bénéficier de son expérience et de ses compétences, ainsi que de son appui au cours de ces trois années de thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du jury et spécialement Monsieur Jacques Fouletier, professeur à l'Université Joseph Fourier (Grenoble I) et Monsieur Abel Rousset, professeur à l'Université Paul Sabatier (Toulouse III), qui ont accepté de juger ce manuscrit.

Ce travail s'inscrivant dans un projet de recherche incluant plusieurs partenaires, je ne peux qu'adresser mes vifs remerciements aux personnes avec qui j'ai collaboré, à commencer par Monsieur Pascal Del-Gallo, ingénieur de recherche au Centre de Recherche Claude-Delorme (CRCD) de la société Air Liquide, qui a initié et dirigé ce projet de recherche. Je remercie Monsieur Christophe Chaput, directeur du Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC), ainsi que son équipe, Madame Laëtitia Pajot et Monsieur Jérôme Claus. Je remercie également Madame Guylaine Gouriou (CRCD), Monsieur François Guillotin, Monsieur Christophe Reynaud et Monsieur Alain Wattiaux (ICMCB) pour leur aide.

Je tiens à remercier les élèves que j'ai eu le plaisir de guider dans le cadre de leur stage et qui, en retour, m'ont apporté une aide précieuse, Mlle Marion Mougenot, Mlle Aurélie Julian, Mlle Aude Vuaroqueaux et M Enrique Juste.

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du SPCTS et de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle et plus particulièrement aux personnes que j'ai fréquemment sollicitées dans le cadre de mon travail, Mme Solange Degot, M Miguel Viana, M Claude Pairet et M Nicolas Lory.

Enfin, je n'oublie pas de remercier tous mes "collègues" et amis thésards avec qui j'ai partagé, alternativement, coins de paillasse, discussions scientifiques ou non et coupes de champagne à l'occasion de soutenances.

Arrivé au terme de cette liste, il ne me reste plus qu'à remercier ceux qui ont partagé mon quotidien, mon bureau et ma cafetière. Je remercie donc Alexandre (Plumus), Romain (à qui je lègue ma cafetière) et Christophe (pour la deuxième fois) pour leur amitié et leur soutien.

Merci à ma famille, à mes parents et à mon épouse pour leur soutien.

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I - La transformation du gaz naturel en gaz de synthèse : enjeux et technologies	3
I. Le procédé GTL.....	4
II. Le gaz de synthèse.....	5
III. Réacteurs catalytiques membranaires pour l'oxydation partielle du méthane.....	7
IV. Contexte de la thèse	9
Chapitre II - Synthèse et caractérisation des poudres	10
I. Introduction.....	11
II. Formation et propriétés des oxydes conducteurs mixtes de structure pérovskite.....	12
1. Structure pérovskite.....	12
2. Défauts structuraux et conductivité des ferrites de lanthane dopées au strontium.....	13
2.1. Mécanismes de dopage.....	13
2.2. Conductivité mixte	16
3. Formulation d'un conducteur mixte pour les applications CMR.....	17
4. Formulation de référence dans cette étude	19
III. Techniques instrumentales	19
1. Caractérisations morphologiques des poudres	19
2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	20
3. Diffraction des rayons X (DRX)	21
4. Spectrométrie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP AES)	22
5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	23
6. Spectrométrie Mössbauer (MS)	23
IV. Procédé de synthèse par réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents	25
1. Précurseurs	25
2. Réaction à l'état solide.....	26
3. Protocole de synthèse	27
3.1. Mélange des précurseurs	27
3.2. Traitement thermique	30

3.3. Broyage par attrition.....	32
3.4. Bilan du protocole de synthèse.....	33
V. Caractérisations des poudres	34
1. Composition chimique élémentaire.....	34
2. Morphologie	34
3. Stratégie d'étude des propriétés haute température des poudres	35
4. Structure cristalline	37
4.1. Etude par DRX.....	37
4.2. Influence de l'atmosphère.....	39
5. Configuration électronique du fer	41
VI. Conclusion	43
Chapitre III - Elaboration des membranes : contrôle de la microstructure et de l'architecture	44
I. Introduction.....	45
II. Conception d'une architecture/microstructure spécifique aux CMR.....	45
1. Cahier des charges de la membrane	45
1.1. Sélectivité.....	45
1.2. Flux.....	46
1.3. Taux de conversion et sélectivité de la réaction catalytique	46
2. Définition d'une membrane multicouche	46
2.1. Introduction	46
2.2. Membrane à gradient de propriété	46
2.3. Couche dense.....	47
2.4. Couche poreuse	47
2.5. Couche catalytique	47
2.6. Choix des matériaux.....	47
III. Techniques instrumentales	49
1. Rhéométrie	49
2. Dilatométrie.....	49
3. MEB/EDS.....	49
4. Analyse d'images.....	50
5. Mesure de la porosité	51
IV. Elaboration de membranes planaires	52

1. Introduction	52
2. Mise en forme.....	53
2.1. Suspension de coulage	53
2.2. Coulage en bande	54
2.3. Protocole adapté à la réalisation de couches poreuses	56
3. Déliantage.....	58
V. Frittage et microstructures.....	58
1. Introduction	58
2. Frittage	59
2.1. Frittage sous air	59
2.2. Frittage sous atmosphère contrôlée	61
3. Contrôle de la microstructure	64
3.1. Introduction	64
3.2. Choix d'un dispersoïde et protocole	65
3.3. Microstructure des matériaux biphasés	66
4. Conclusion.....	72
VI. Co-frittage et architecture	73
1. Introduction	73
2. Membranes asymétriques.....	73
2.1. Couche poreuse	73
2.2. Bicouche mono-matériau	75
2.3. Bicouche bi-matériaux	76
3. Membranes multicouches.....	81
3.1. Co-frittage d'une membrane tricouche	81
3.2. Définition d'un catalyseur spécifique	82
3.3. Dépôt par sérigraphie et sous-frittage	82
VII. Conclusion	84
Chapitre IV - Perméabilité à l'oxygène des membranes	86
I. Introduction.....	87
II. Modélisation du transport d'oxygène à travers la membrane	87
1. Description des différents mécanismes de transport	87
2. Diffusion gazeuse.....	88

3. Diffusion en volume	88
4. Echanges de surface	91
5. Modèles mixtes	92
III. Techniques expérimentales	94
1. Mesure de la perméabilité gazeuse.....	94
2. Banc de test des membranes.....	95
3. Scellement.....	98
IV. Influence de la température.....	99
V. Influence de la microstructure.....	102
1. Introduction	102
2. Nature du dispersoïde.....	102
3. Taille des grains (composites LSFG/MgO)	103
3.1. Introduction.....	103
3.2. Flux de perméation.....	104
3.3. Détermination du mécanisme limitant	105
3.4. Discussion	108
4. Atmosphère de frittage.....	108
5. Conclusion.....	109
VI. Influence de l'architecture	110
1. Introduction	110
2. Support poreux	110
3. Epaisseur de la membrane.....	112
4. Dépôt catalytique.....	114
4.1. Flux de perméation.....	114
4.2. Détermination du mécanisme limitant	116
4.3. Influence de la nature du catalyseur	117
4.4. Estimation des paramètres k et D_v	118
4.5. Discussion	120
5. Flux prévisionnels	121
VII. Conclusion	122
Chapitre V - Stabilité dimensionnelle	124
I. Introduction.....	125

II. Variations dimensionnelles en conditions opératoires	125
1. Effets de T et pO_2	125
2. Effets d'un gradient de potentiel.....	128
3. Conclusion.....	129
III. Dilatation thermique et dilatation chimique induite.....	129
1. Introduction	129
2. Comportement dilatométrique de LSGF	130
2.1. Protocole opératoire	130
2.2. Résultats	130
3. Conclusion.....	132
IV. Comportement dilatométrique des oxydes $(La,Sr)(Fe,Ga)O_{3-\delta}$	133
1. Introduction	133
2. Protocole opératoire et caractérisations structurales	134
3. Comportement dilatométrique des composés $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$	134
4. Discussion	137
V. Conclusion.....	137
Conclusion générale	

Introduction générale

Les oxydes **conducteurs mixtes** des ions O^{2-} et des électrons, trouvent des applications intéressantes dans des domaines technologiques variés en électrochimie et en catalyse. Utilisés dans une **membrane dense**, ils présentent un intérêt croissant pour la **conversion catalytique du gaz naturel en gaz de synthèse** (ou syngas) grâce à un meilleur rendement de ce procédé et à des coûts inférieurs aux technologies actuelles.

La membrane conductrice mixte placée dans un réacteur catalytique membranaire (CMR=Catalytic Membrane Reactor) opère typiquement entre 650°C et 950°C. L'oxygène diffuse à travers le réseau cristallin du matériau, d'une face à l'autre de la membrane dense, sans l'aide d'un circuit électronique externe ; la force motrice de la diffusion étant la différence de pression partielle d'oxygène entre les gaz séparés par la membrane.

Au cours des 15 dernières années, un effort de recherche important a été mené pour trouver des matériaux conducteurs mixtes susceptibles de répondre à cette application. Certains oxydes de structure pérovskite, présentent des conductivités électroniques et ioniques importantes ainsi qu'une stabilité chimique en atmosphère réductrice suffisante. Plus récemment, les recherches se sont portées sur la composition des matériaux avec l'objectif de privilégier les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle des membranes. Une des priorités actuelles est de définir et d'élaborer des **systèmes membranaires multicouches** présentant des propriétés de perméation de l'oxygène et de conversion du méthane améliorées.

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) et la société Air Liquide et vise à démontrer la faisabilité industrielle d'une membrane multicouche pour la séparation de l'oxygène de l'air et l'oxydation partielle du méthane.

La finalité industrielle de cette étude implique la connaissance des **enjeux** et des différentes **technologies de production du gaz de synthèse**. Après avoir présenté quelques données économiques, le premier chapitre mettra en évidence l'intérêt d'utiliser une membrane céramique pour l'application syngas et conclura sur le cahier des charges associé.

Le second chapitre de ce manuscrit, décrira la mise au point du **protocole de synthèse** d'une poudre pérovskite du système $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$, et les caractéristiques de la poudre obtenue. Les poudres synthétisées par **réaction à l'état solide**, ont été mises en forme par un procédé de coulage en bande, pour aboutir à des structures multicouches à gradients de composition chimique et de microstructure. La définition de ces **structures multicouches à microstructure contrôlée**, sera présentée dans le troisième chapitre, qui soulignera l'importance de la **maîtrise du procédé**.

Le quatrième chapitre sera dédié aux caractéristiques de perméation de l'oxygène dans les membranes conductrices mixtes. Un équipement de test spécialement conçu a permis de mesurer les **flux de perméation de l'oxygène** en fonction de l'architecture et de la microstructure des membranes.

Le cinquième et dernier chapitre mettra en évidence les problèmes susceptibles de survenir lors de la mise en fonctionnement des membranes, en conditions industrielles, et proposera des voies d'améliorations, notamment la redéfinition de la **composition du matériau** afin de prendre en compte la **stabilité dimensionnelle** des membranes.

Chapitre I - La transformation du gaz naturel en gaz de synthèse : enjeux et technologies

I. Le procédé GTL

A l'heure où le prix du baril de pétrole avoisine les 60\$ et où la demande énergétique mondiale dépasse les capacités de production, il semble plus que jamais nécessaire de trouver des alternatives économiquement viables et respectueuses de l'environnement. A moins d'un bond technologique majeur, il sera difficile de se passer des énergies fossiles au cours des prochaines décennies. Par contre, la valorisation du gaz naturel est aujourd'hui un enjeu politico-économique majeur [1]. Les réserves de gaz naturel sont immenses (estimées à 170.10^{12}m^3 [2]) et réparties dans un plus grand nombre de pays que les gisements pétroliers. Elles sont encore peu exploitées compte tenu de leur éloignement des grands centres de consommation et du coût élevé du transport. La valeur commerciale du gaz est si faible qu'il est généralement brûlé dans des torchères lors de l'exploitation des gisements pétroliers.

L'amélioration continue des technologies et le coût élevé du pétrole contribuent à rentabiliser les procédés de conversion du gaz naturel. Le procédé GTL (Gas To Liquid), qui consiste à transformer le méthane du gaz naturel en carburant liquide pour moteurs diesels et naphtha, est appelé à connaître un fort développement dans les années à venir. Les carburants synthétiques produits par GTL ont un indice d'octane élevé (augmentation des rendements moteur, réduction de 30% des émissions de CO_2) et sont exempts de soufre et de particules métalliques (carburants propres).

Cette technologie, qui permettrait aux pays producteurs de synthétiser sur place des carburants à forte valeur ajoutée et facilement transportables, est donc particulièrement prometteuse. Elle pourrait permettre de répondre à la demande de carburants pour 30 années de plus. La société Shell exploite déjà une usine GTL pilote en Malaisie (12 000 barils/jour) ainsi que Sasol en Afrique du Sud (20 000 barils/jour). Des investissements gigantesques (supérieurs à 20 milliards de \$) sont prévus au Qatar où les sociétés Shell, Chevron, Exxon Mobil, Sasol et Qatar Petroleum ont annoncé, l'an dernier, pas moins de 6 projets GTL d'ici 2011, pour une production totale de 800 000 barils/jour.

La production de super-carburant par GTL doit dépasser un volume critique pour être rentable, ce qui empêche aujourd'hui son développement sur des projets de plus petite taille. Le reformage, première étape du procédé GTL, qui consiste à transformer le méthane en gaz

de synthèse (mélange H₂/CO) représente à elle seule 45% du coût de production (Figure I.1). Un important effort de R&D est donc mené par plusieurs consortium pour trouver de nouvelles technologies de production du gaz de synthèse à partir du gaz naturel.

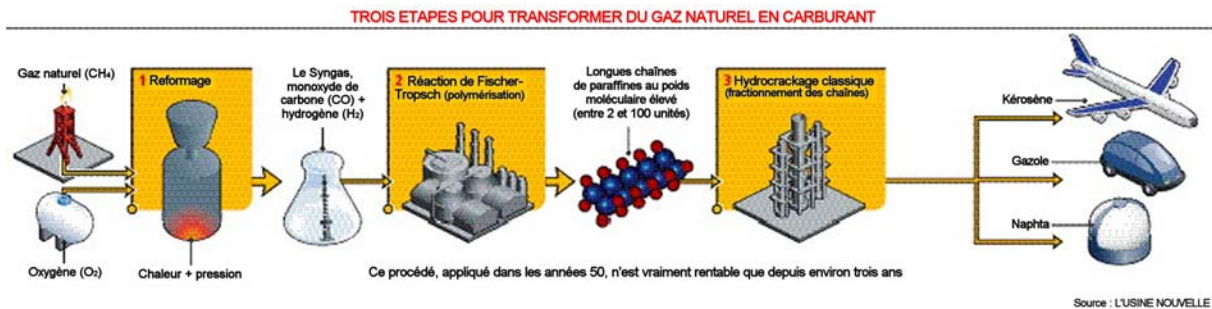
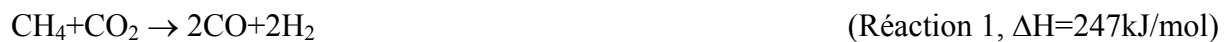


Figure I.1 : Le procédé GTL [3]

II. Le gaz de synthèse

Le gaz de synthèse (H₂+CO) trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, d'ammoniac et de fibres textiles. Il peut être également utilisé en l'état comme combustible dans une pile à combustible ou être traité pour séparer l'hydrogène (l'hydrogène est produit à 95% par le reformage du gaz naturel). Sa transformation en carburant liquide est conduite par synthèse Fischer-Tropsch, du nom des deux chimistes allemands ayant obtenu du carburant à partir de charbon en 1923.

Le gaz de synthèse peut être le produit de plusieurs réactions mettant en jeu le méthane :



La première réaction (reformage sec) fait apparaître un rapport H₂/CO faible, elle est généralement recherchée pour la production de monoxyde de carbone (pour la synthèse d'acide acétique, d'oxychlorure de carbone...).

La production de gaz de synthèse est aujourd'hui majoritairement réalisée par la réaction de vapo-reformage (Réaction 2). Elle est accomplie par le procédé SMR (Steam Methane Reforming) qui consiste à faire réagir le gaz naturel avec la vapeur d'eau à des températures

comprises entre 900 et 1000°C et sous des pressions de l'ordre de 30 bars (3MPa), en présence d'un catalyseur à base nickel. Si la vapeur d'eau est introduite en excès, la réaction suivante se produit :



La technologie SMR est ainsi largement utilisée pour la production d'hydrogène. Le gaz carbonique est séparé par un procédé membranaire puis il peut être séquestré in situ.

Le principal inconvénient du procédé SMR est qu'il requiert une grande quantité d'énergie, à tel point qu'un tiers du méthane doit être brûlé pour faire réagir les 2/3 restant. Le coût de production lié à la consommation d'eau est également non négligeable dans certaines régions du globe.

Le procédé CPO (Catalytic Partial Oxidation) met en oeuvre la réaction 3 à partir de 750°C. Elle est légèrement exothermique et conduit à un rapport H₂/CO qui varie en pratique entre 1,6 et 1,8 (inférieur à la valeur théorique de 2). Ce rapport H₂/CO est plus adapté à la réaction Fischer-Tropsch (qui nécessite un rapport H₂/CO proche de 2) et les coûts d'investissement et de production sont largement inférieurs à ceux du SMR.

Le taux de conversion du méthane et le rapport H₂/CO peuvent être améliorés par le procédé ATR (Auto Thermal Reforming) qui utilise les réactions de CPO et SMR (procédé développé dans les années 1950 par la société danoise Haldor Topsøe). L'oxygène préchauffé à 250°C est mélangé dans le haut du réacteur avec du gaz naturel et de la vapeur d'eau à 550°C. La réaction d'oxydation partielle s'effectue dans la zone de combustion près du brûleur à 1200°C, puis, les produits circulent dans un lit catalytique où la réaction de vapo-reformage permet de faire réagir les espèces carbonées restantes. Cette technologie permet de faire varier le rapport H₂/CO entre 1,6 et 2,6 en agissant sur les températures. Un réacteur ATR devrait équiper une unité GTL dès 2006 (Oryx, Qatar).

Le principal inconvénient des procédés CPO et ATR est qu'ils nécessitent de l'oxygène pur et non de l'air, sous peine de former avec l'azote des gaz polluants (NO_x). Le volume d'oxygène nécessaire pour alimenter une unité ATR s'élève à plusieurs milliers de tonnes par

jour. Il est produit par un procédé d'extraction cryogénique qui représente à lui seul 40% du coût de production du gaz de synthèse et un coût d'investissement conséquent.

III. Réacteurs catalytiques membranaires pour l'oxydation partielle du méthane

Depuis une dizaine d'années, des actions de R&D de grandes ampleurs concernent le développement des membranes céramiques pour la séparation et la transformation des gaz à haute température dans des réacteurs catalytiques membranaires (CMR) [4,5]. Deux consortiums coordonnés par les sociétés américaines Air Products et Praxair ont été formés dans le but de faire progresser et d'exploiter la technologie CMR. On peut estimer que le montant financier des efforts de recherche sur le sujet "membranes céramiques" avoisine les 200 millions de dollars, financé pour moitié par des programmes publics via le DOE (US Department of Energy). L'application principalement bénéficiaire est la production de gaz synthétiques à l'aide de membranes conductrices mixtes.

Balachandran et coll. [6,7] ont mis en évidence en 1995, la possibilité d'utiliser des tubes denses, fabriqués à partir d'un oxyde conducteur mixte (conduction des anions oxydes et des électrons), pour réaliser l'oxydation partielle du méthane (réaction de CPO). Cette technologie permet de réaliser la séparation de l'oxygène de l'air et la synthèse du syngas en une seule étape et élimine le besoin des unités cryogéniques. La production du gaz de synthèse par des unités CMR devrait alors permettre de diminuer les coûts de production de 25 à 30% et les coûts d'investissement de 20% [8]. Cette technologie a d'autres avantages, (i) la température de séparation de l'oxygène est comprise entre 750 et 800°C, ce qui est parfaitement adapté à la réaction d'oxydation partielle, (ii) elle est modulaire et peut permettre d'exploiter les petits volumes de gaz naturel (gaz associés à l'exploitation des gisements d'huile).

Le principe de fonctionnement de la membrane est illustré ci-dessous (Figure I.2). L'oxygène de l'air est dissocié et réduit à la surface de la membrane, puis l'ion O^{2-} diffuse à travers le réseau cristallin du solide jusqu'à la face opposée pour réagir avec le méthane. La force motrice du transport de l'oxygène à travers la membrane est la différence de pression partielle d'oxygène entre les deux gaz. Dès lors que la membrane est parfaitement dense, la

séparation de l'oxygène de l'air s'effectue avec une sélectivité infinie. Cette technologie est proche de celle des piles à combustibles SOFC, à la différence près que pour opérer sans l'aide d'un circuit électronique externe, la membrane doit présenter une conductivité à la fois ionique et électronique. Cette double conduction est possible en utilisant un composite biphasé constitué d'un conducteur ionique et d'un conducteur électrique ou, plus simplement, à l'aide d'un conducteur mixte. Un catalyseur de CPO ou de SMR peut être appliqué sur la face exposée au flux de méthane pour favoriser la réaction d'oxydation partielle.

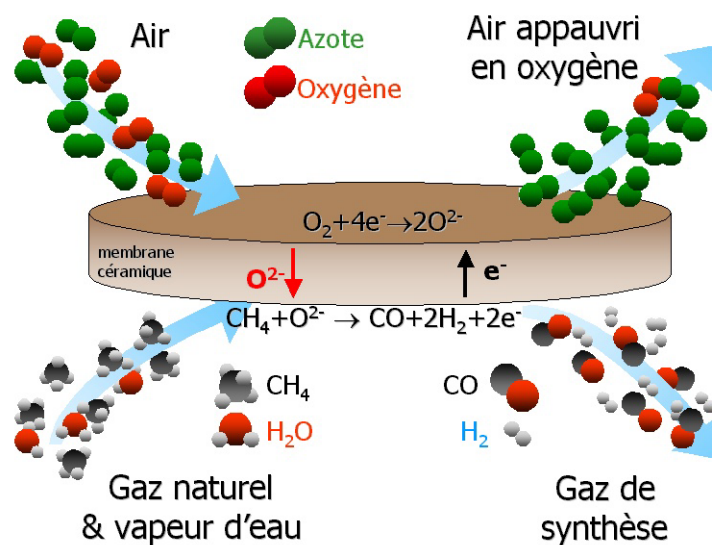


Figure I.2 : Principe du réacteur catalytique membranaire pour la réaction d'oxydation partielle du méthane ($T \approx 750^\circ\text{C}$)

Le nombre de brevets sur le sujet est important, aussi bien pour le procédé membranaire lui-même [9-14], les matériaux utilisés [15-18], les architectures du système [19-25], les procédés de mise en forme [26-29], que pour d'autres technologies associées [30-33]. Les matériaux les plus prometteurs sont certainement les oxydes de la famille des pérovskites dopés de façon à présenter des propriétés de conduction mixte des électrons et des anions oxydes. La fabrication des membranes passe par des procédés céramiques classiques pour élaborer soit des systèmes tubulaires, soit des systèmes planaires.

Pour répondre aux exigences du procédé, le système membranaire doit répondre au cahier des charges suivant :

- coût de fabrication faible
- débits d'oxygène élevés
- fiabilité et longévité de plusieurs années

Il est généralement admis que le procédé CMR peut concurrencer les technologies existantes si le coût des membranes n'excède pas 1600 €/m² et que le flux de perméation de l'oxygène avoisine les 10 ml.cm⁻².min⁻¹ [34]. Toutefois, pour la production d'oxygène, de syngas ou d'hydrogène en petits volumes, les flux requis sont de l'ordre de 1,7 à 8 ml.cm⁻².min⁻¹ (soit de 1 à 5 Nm³.m⁻².h⁻¹) entre 750 et 850°C.

L'exigence de durabilité du système implique une stabilité mécanique, chimique et structurale dans les conditions opératoires industrielles, soient pour une température comprise entre 750 et 850°C et des pressions de 1 à 3 bars (0,1 à 0,3MPa) côté oxydant et de 1 à 30 bars (0,1 à 3MPa) côté réducteur.

IV. Contexte de la thèse

La société Air Liquide, spécialiste des gaz industriels et médicaux, est un des principaux fournisseurs d'oxygène pour les sites GTL actuels. Consciente de la possible émergence de la technologie CMR, la division R&D du groupe a souhaité acquérir un savoir faire sur ce type de système et à ce titre collabore avec le SPCTS pour ses compétences dans le domaine des procédés d'élaboration des matériaux céramiques. Ce travail de thèse, débuté en septembre 2002, a été mené dans le cadre d'une BDI CNRS/Air Liquide. Il s'inscrit dans une démarche globale visant à obtenir un système membranaire susceptible d'être utilisé pour la production de gaz de synthèse ou d'hydrogène.

Des études antérieures [35] à cette thèse ont permis de lister un certain nombre de formulations de conducteurs mixtes pour les applications CMR. Ces matériaux, et notamment la composition (La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,99}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-δ}, ont servi de base à cette étude. Les objectifs initiaux étaient de montrer la faisabilité de l'élaboration de membranes planaires multicouches puis d'étudier l'impact de la microstructure des différentes couches et de l'architecture du système sur les propriétés finales de perméation. A ces problématiques, sont venus s'ajouter la définition et la synthèse de nouvelles formulations de matériaux de type pérovskite (couche dense et catalyseur) en meilleure adéquation avec l'application visée.

Chapitre II - Synthèse et caractérisation des poudres

I. Introduction

La gamme de poudres d'oxydes conducteurs mixtes disponibles auprès des industries chimiques et céramiques n'est actuellement que peu étendue. Ainsi, si l'on trouve des compositions de type $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ ou $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ dont les applications en tant que cathode pour SOFC en font des produits courants, les oxydes de formulations plus spécifiques, tels que ceux qui nous intéressent, ne sont pas disponibles sur les circuits commerciaux classiques. Ceci est dû à la grande diversité des formulations testées par les laboratoires et à l'absence actuelle d'un oxyde conducteur mixte de référence pour les applications haute température de séparation de l'oxygène de l'air.

Un des premiers objectifs de ce travail de thèse a été la mise au point d'un protocole de synthèse de l'oxyde conducteur mixte de composition $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})_{0.99}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ à partir de précurseurs commerciaux. La réaction à l'état solide de réactifs pulvérulents à haute température, retenue dans cette étude, permet l'obtention des phases pérovskites par un protocole transférable de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. Le contrôle du protocole de synthèse est primordial puisqu'il conditionne la nature physico-chimique des cristallites et finalement leurs propriétés.

Ce chapitre débutera par un bref descriptif de la structure pérovskite et des propriétés des oxydes conducteurs mixtes tels que les ferrites de lanthane dopés au strontium. Suivra la description du protocole de synthèse par réaction à l'état solide et des choix effectués pour obtenir une poudre répondant au mieux aux exigences des étapes ultérieures (mise en forme, frittage, perméabilité des membranes). Enfin, le chapitre conclura sur les résultats des caractérisations usuelles des poudres céramiques, en termes de morphologie et de nature chimique et cristalline, ainsi que sur les caractéristiques plus spécifiques aux oxydes conducteurs mixtes telles que leur stœchiométrie en oxygène ou la configuration électronique du cation multivalent.

II. Formation et propriétés des oxydes conducteurs mixtes de structure pérovskite

1. Structure pérovskite

La Pérovskite est un minéral naturel de formule chimique CaTiO_3 ; par extension, les composés de formule chimique ABO_3 présentant un réseau cristallin similaire sont usuellement appelés "composés de structure pérovskite" ou "pérovskites". Cette famille structurale est extrêmement importante en termes de diversité de composition et d'abondance puisqu'il est estimé que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites (essentiellement dans le manteau sous la forme MgSiO_3).

La structure pérovskite ABO_3 est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que A^{m+} est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. Pour former un oxyde de structure pérovskite, un couple (A^{m+} , B^{n+}) donné doit satisfaire à un certain nombre de spécifications. D'une part, la somme des nombres d'oxydation m et n des cations doit être égale à +6 pour que la charge du composé soit globalement nulle, d'autre part, l'encombrement des ions dans la structure implique que les rayons ioniques des cations soient en accord avec la géométrie de la maille pérovskite (Figure II.1). Le cation de plus petite taille (B^{n+}) est placé au sommet d'un cube dont les anions O^{2-} occupent le centre des arêtes et le cation A^{m+} le centre du cube. Les coordinences des ions O^{2-} et B^{n+} sont alors de 6 alors que le cation A^{m+} est placé dans la cavité cuboctaédrique en coordinence 12. Les rayons r_a et r_b des cations A^{m+} et B^{n+} vérifient l'équation II.1 :

$$r_a + r_o = t\sqrt{2}(r_b + r_o) \quad \text{Equation II.1}$$

où r_o est le rayon ionique de O^{2-} et t est le facteur de tolérance de Goldschmidt. Lorsque t est égal à 1, le composé ABO_3 présente une structure pérovskite cubique telle que celle décrite sur la Figure II.1. Cette maille cubique subit des déformations et une baisse de la symétrie cristalline pour des valeurs inférieures de t . La structure pérovskite peut ainsi prendre plusieurs symétries : cubique, orthorhombique, rhomboédrique et quadratique pour des valeurs de t variant entre 1 et 0,8. Par exemple, le calcul du facteur de tolérance du

composé LaFeO_3 , qui cristallise dans une structure orthorhombique, donne $t=0,954$, les rayons ioniques de La^{3+} (coordination 12), Fe^{3+} (coordination 6) et O^{2-} étant respectivement de 1,36Å [36], 0,64Å et 1,40Å.

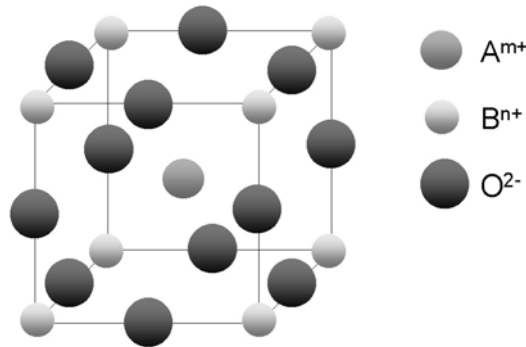


Figure II.1 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3 .

En plus des dissymétries structurales, les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques, ce qui est à l'origine d'un grand nombre de propriétés [37,38] : conduction (isolant, conduction ionique, semi-conduction électronique ou supraconduction [39]), piézo- et ferroélectricité [40], ferromagnétisme et magnétorésistivité [41] et catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [42].

2. Défauts structuraux et conductivité des ferrites de lanthane dopées au strontium

2.1. Mécanismes de dopage

La faculté de la structure pérovskite à accueillir différents cations sur ses sites A et B et à tolérer des défauts ioniques ou électroniques au sein du cristal, peut être mise à profit pour conférer aux pérovskites synthétiques des propriétés particulières. Dans le cas des ferrites de lanthane dopées au strontium de formule générale $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, la substitution du cation La^{3+} par le cation divalent Sr^{2+} a pour conséquence d'accroître considérablement la conductivité ionique du matériau dopé ainsi que sa conductivité électronique [43-46]. Ces deux propriétés ne sont possibles que grâce à la présence de défauts ou d'imperfections dans le réseau cristallin de l'oxyde [47]. Les imperfections de réseau sont présentes en quantité minimale dans tous les oxydes au-dessus de 0K, néanmoins, l'insertion en substitution d'un

cation divalent sur le site d'un cation trivalent a pour conséquence de perturber localement la charge électronique et d'augmenter de plusieurs ordres de grandeur la quantité de défauts dans le solide. En l'absence de champ électrique, les cristaux ioniques présentent une charge électronique globalement nulle. L'excès électronique sur le site A induit par la substitution de x cations La^{3+} par x cations Sr^{2+} entraîne l'apparition d'autres défauts qui compenseront cette charge négative. Ces mécanismes sont usuellement décrits par un modèle de défauts ponctuels en utilisant la notation de Kröger-Vink [48] :



La réaction II.2 décrit le dopage du composé LaFeO_3 par l'oxyde SrFeO_3 et les défauts ponctuels qui en découlent. La charge négative, générée par le dopage du site A (Sr'_{La}), est ici compensée par l'apparition de trous électroniques h^\bullet captés par les cations ferriques. Toutefois, la multivalence du fer sur le site B permet un autre mécanisme de compensation de charge décrit par l'équilibre suivant :



qui fait apparaître la création de lacunes d'oxygène chargées positivement ($\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$). Dans la structure pérovskite, les valences privilégiées du fer sont +2, +3 et +4 [44], ce qui implique un autre équilibre entre les espèces Fe^{n+} :



Au final, les principaux défauts cristallins qui coexistent dans la pérovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ sont Sr'_{La} , $\text{Fe}^\bullet_{\text{Fe}}$, Fe'_{Fe} et $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ dont la concentration variera selon la température et la pression partielle d'oxygène avec la condition d'électroneutralité suivante :



La valeur de $[\text{Sr}'_{\text{La}}]$ ne dépend que de la formulation du composé $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ si bien que :



Les lacunes d'oxygène étant intégralement incluses dans la solution solide, leur concentration $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ est égale à la sous-stœchiométrie δ du composé :

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \delta \tag{Equation II.7}$$

L'équation II.5 peut alors s'écrire sous la forme :

$$x + [Fe'_{Fe}] = 2\delta + [Fe^{\bullet}_{Fe}] \tag{Equation II.8}$$

où δ , $[Fe'_{Fe}]$ et $[Fe^{\bullet}_{Fe}]$ sont fonction de T et pO_2 .

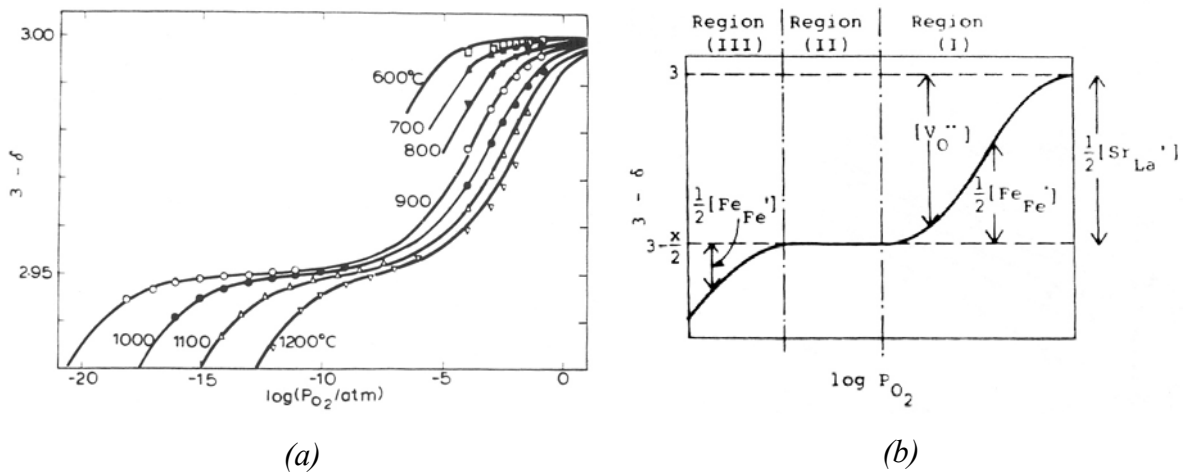


Figure II.2 : Evolution de la sous-stœchiométrie en oxygène ($3-\delta$) de $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$ en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène et de la température [44].

(a) Valeurs mesurées ; (b) Diagramme schématique des concentrations des défauts majoritaires.

La Figure II.2.a montre l'évolution de la sous-stœchiométrie en oxygène δ du composé $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$ en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène et de la température. Pour une température donnée ($>600^{\circ}C$), il est possible d'identifier trois zones en fonction des principaux défauts présents dans le composé et représentées de façon schématique sur la Figure II.2.b. Sous atmosphère oxydante, la quantité de lacunes d'oxygène $V_{O}^{\bullet\bullet}$ est inversement liée à celle des cations Fe^{4+} (Fe^{\bullet}_{Fe}). La cohabitation de ces deux défauts de réseau confère au matériau une conductivité électronique de type p et une conductivité ionique importante. Au contraire, des atmosphères très réductrices entraînent la réduction de Fe^{3+} (Fe^x_{Fe}) en Fe^{2+} (Fe'_{Fe}) conduisant à une conductivité électronique de type n.

2.2. Conductivité mixte

Dans les ferrites de lanthane dopés au strontium, la conductivité totale du conducteur mixte est induite par les défauts ponctuels mentionnés précédemment ($V_O^{\bullet\bullet}$, Fe_{Fe}^{\bullet} et Fe'_{Fe}) à condition qu'ils soient répartis aléatoirement dans le réseau cristallin de l'oxyde. La conductivité totale du matériau est alors la résultante de la conductivité ionique et de la conductivité électronique. Lorsque la conductivité totale est voisine de sa valeur minimale [49], c'est-à-dire proche de la valeur de la conductivité ionique, la conductivité totale dépend de pO_2 selon la relation :

$$\sigma(T, pO_2) = \sigma_i^o(T) + \sigma_n^o(T)pO_2^{-1/4} + \sigma_p^o(T)pO_2^{+1/4} \quad \text{Equation II.9}$$

dans laquelle les conductivités partielles σ_j^o ($j=i, n, p$) sont les valeurs respectives de la conductivité des ions oxydes (supposée indépendante du potentiel électrochimique d'oxygène dans la gamme de pO_2 considérée), des électrons et des trous électroniques à une pression partielle d'oxygène de 1. La conductivité ionique du matériau est principalement induite par la présence de lacunes d'oxygène aléatoirement réparties dans le réseau cristallin, puisque la diffusion des ions O^{2-} s'effectue préférentiellement d'un site occupé à un site vide dans le sous-réseau oxygène. Le transfert de charges électroniques au sein des couples Fe^{2+}/Fe^{3+} (faible pO_2) et Fe^{3+}/Fe^{4+} (forte pO_2) peut survenir d'un site ferrique à l'autre et conférer au matériau une conductivité électronique $\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p$.

Le terme "conducteur mixte" qui désigne les matériaux présentant à la fois une conduction ionique (σ_i) et une conduction électronique (σ_e), est utilisé lorsque le nombre de transport ionique t_i , défini par l'équation II.10, est très inférieur à 1.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \quad \text{Equation. II.10}$$

Le Tableau II.1 présente les valeurs issues de la littérature des conductivités ioniques et électroniques de différents oxydes conducteurs ioniques ($t_i \approx 1$) et conducteurs mixtes ($t_i \ll 1$). Les conductivités électroniques de ces composés sont majoritairement de type p ($\sigma_n \approx 0$ et $\sigma_e = \sigma_p$) dans les conditions de mesure indiquées.

Composé	Conditions	σ_i (S.cm ⁻¹)	σ_e (S.cm ⁻¹)	t_i	Référence
YSZ (9mol%)	800°C ; air	0,03	≈0	≈1	[50]
Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-δ}	900°C ; air	0,13	6×10 ⁻⁴	0,995	[51]
La _{0.6} Sr _{0.4} FeO _{3-δ}	800°C ; air	0,14	192	7,3×10 ⁻⁴	[45]
La _{0.3} Sr _{0.7} Fe _{0.9} Ga _{0.1} O _{3-δ}	800°C ; O ₂	0,06	24,5	2,5×10 ⁻³	[49]
La _{0.3} Sr _{0.7} Fe _{0.6} Ga _{0.4} O _{3-δ}	800°C ; air	0,05	6,5	7,5×10 ⁻³	[52]
La _{0.4} Sr _{0.6} Fe _{0.6} Ti _{0.4} O _{3-δ}	915°C ; air	0,01	15,8	6,3×10 ⁻⁴	[53]
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	800°C ; air	0,05	185	2,7×10 ⁻⁴	[54]

Tableau II.1 : Conductivité ionique (σ_i) et électronique (σ_e) d'oxydes et nombre de transport ionique associé (t_i).

3. Formulation d'un conducteur mixte pour les applications CMR

Le choix du composé conducteur mixte servant de membrane dense dans les réacteurs catalytiques membranaires repose principalement sur des critères :

- économiques, en privilégiant des éléments disponibles et peu onéreux ;
- de performance, en terme de conductivité ionique et perméabilité à l'oxygène des membranes ;
- de stabilité, chimique et structurale.

La première condition énoncée explique la première place qu'occupent les pérovskites à base d'oxyde de lanthane, privilégié à d'autres oxydes de terre rare (Sm, Eu, Gd, Dy, Pr, Nd) beaucoup plus coûteux.

De nombreuses pérovskites de formule LaA'BB'O_{3-δ} ont été étudiées au cours des dernières années comme candidates potentielles pour les applications membranaires à haute température. L'élément A' est généralement choisi parmi Ba²⁺, Sr²⁺ et Ca²⁺ tandis que B et B' sont souvent Feⁿ⁺, Crⁿ⁺, Mnⁿ⁺, Coⁿ⁺, Al³⁺, Ga³⁺ ou Tiⁿ⁺. Il n'est pas question ici de faire une liste détaillée de ces composés et de leurs caractéristiques, le lecteur pourra pour cela se référer à des publications sur le sujet [37,55-57]. Toutefois, il est intéressant de noter que les matériaux étudiés ont évolué de manière continue depuis la fin des années 80 au cours desquelles les composés ayant une forte conductivité ionique étaient mis en avant, jusqu'à ces dernières années, qui marquent une préférence aux formulations stables dans le temps et dans des conditions expérimentales exigeantes proches des conditions industrielles. Cette double

exigence pour les matériaux, entre leur propriété de conduction et leur stabilité (structurale et chimique), se conçoit aisément puisqu'une faible enthalpie de formation du composé, une maille cristalline large et symétrique, présentant des liaisons ioniques faibles, favoriseront la diffusion ionique de l'oxygène [58] et en contre partie, détérioreront la stabilité du composé exposé à une atmosphère réductrice. Un exemple de cette évolution est la famille des cobaltites de lanthane dopées au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ et des ferro-cobaltites $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ dont les excellentes propriétés de perméabilité à l'oxygène et les applications pour le reformage du méthane ont été mises en évidence par Teraoka dès 1985 [54,59]. Toutefois la stabilité de ces composés sous atmosphère réductrice est réduite [60] et conduit à une décomposition totale sous méthane à 1000°C [61]. La stabilité des pérovskites sous atmosphère réductrice dépend principalement des caractéristiques redox des métaux de transition ; Co et Ni présentant les stabilités les plus faibles tandis que Fe et Cr conduisent à des composés stables au-delà de 10^{-18} MPa à 1000°C [57].

Les ferrites de lanthane dopés au strontium $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ offrent ainsi un bon compromis entre performance et stabilité. Toutefois, le changement de valence du fer associé à celui de son rayon ionique peut conduire à une modification de la symétrie structurale de la maille et à une dilatation importante du matériau soumis à une atmosphère réductrice [62]. Des travaux récents suggèrent de remplacer partiellement le fer du site B de la pérovskite avec un élément de valence élevé, tels que Ti^{4+} ou Cr^{4+} [53,63] ou avec un cation trivalent tel que Ga^{3+} [64] pour réduire la dilatation induite par le changement de valence du fer.

Lorsque la sous-stœchiométrie en oxygène de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ devient importante, soit à cause d'une valeur de x élevée soit en raison d'un environnement réducteur, les lacunes d'oxygène peuvent s'ordonner pour former une structure particulière appelée brownmillerite. Cette structure est équivalente à une structure pérovskite dont on aurait enlevé régulièrement 1 atome d'oxygène sur 6, les lacunes d'oxygène s'ordonnant alors dans la direction [101] et une partie du fer étant en site tétraédrique [65]. L'ordonnement partiel des lacunes a pour conséquence une baisse importante de la conductivité ionique du matériau. Au contraire, l'insertion du gallium en substitution du fer permet d'introduire un désordre local dans le sous-réseau fer et de favoriser la répartition aléatoire des lacunes d'oxygène dans la structure [49,66]. Au final, le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ apporte un bon compromis entre

conductivité ionique et stabilité thermodynamique dans les conditions d'usage industriel comme cela apparaît au terme d'une étude récente [67].

4. Formulation de référence dans cette étude

La composition du conducteur mixte servant de référence à cette étude est issue de travaux antérieurs menés par Air Liquide. Il s'agit du composé $(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ référencé *LSFG* dans le texte. La légère sous-stœchiométrie du site A (V_{La}''') de cette composition découle de stratégies de fabrication et nécessite quelques explications. D'une part, l'introduction de lacunes V_{La}''' améliore les cinétiques de transport de matière au cours de la synthèse et du frittage de la poudre en augmentant la mobilité des gros cations La^{3+} et Sr^{2+} . D'autre part, il est nécessaire de rappeler que, même si les oxydes métalliques entrent totalement en solution solide dans la structure pérovskite $AA'BB'O_3$, il est difficile d'éviter d'avoir un faible excès de précurseurs, soit de type $A_2O_3 / A'O$, soit B_2O_3 / B'_2O_3 . Or, la présence d'oxyde de lanthane non réagi et susceptible de s'hydrolyser à l'air libre, peut entraîner la rupture des matériaux frittés, d'où la nécessité de favoriser sa solubilisation totale dans la pérovskite.

Référence	LSFG
Composition	$(La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.99}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ avec $\delta=0,04$ à température ambiante sous air
Stabilité	Stable à 1000°C sous $pO_2=10^{-18}$ MPa ($=10^{-17}$ atm)
Conductivité	$\sigma = 86 \text{ S.cm}^{-1}$ (820°C, air) $\sigma \propto pO_2^{0.23}$ (820°C, 10^{-5} MPa < $pO_2 < 10^{-1,7}$ MPa) Conductivité de type p de 500 à 1000°C et de 10^{-18} à $10^{-1,7}$ MPa
Structure	Pérovskite - Maille cubique de paramètre $a=3,844\text{\AA}$

Tableau II.2 : Données expérimentales recueillies pour le composé *LSFG* [35]

III. Techniques instrumentales

1. Caractérisations morphologiques des poudres

La surface spécifique des poudres, c'est à dire la surface développée par un gramme de poudre, donne des indications sur la morphologie des grains et leur réactivité ultérieure au frittage. Cette valeur est accessible par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui consiste à enregistrer l'isotherme d'adsorption d'azote en fonction de la pression, puis d'en

déduire le volume d'azote nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon solide d'une couche monomoléculaire. L'appareil utilisé (Micrometrics, ASAP-2010) offre la possibilité d'effectuer un dégazage des espèces volatiles adsorbées en surface avant d'effectuer la mesure.

La granulométrie laser permet la mesure de la taille des particules entre 0,05 et 900 μm ainsi que la détermination de leur fréquence statistique en fonction de leur taille. Cette technique est basée sur différents types d'interactions entre les particules et le rayonnement Laser. Si les particules ont une taille supérieure à la longueur d'onde, le faisceau est diffracté et l'intensité du rayonnement diffracté ainsi que l'angle de diffraction sont fonction de la taille des particules (théorie de Fraunhofer). Pour les particules de plus petite taille, la mesure devra inclure les composantes de réflexion et de diffusion du faisceau lumineux (théorie de Mie), ce qui par conséquent, nécessite une connaissance des propriétés optiques des poudres et du milieu de dispersion.

Le granulomètre laser utilisé (Malvern Instruments, Mastersizer 2000) permet l'analyse de poudres en suspension dans un solvant aqueux ou organique. L'avantage de cette voie liquide est de minimiser la quantité de poudre permettant l'analyse. Il est par contre nécessaire d'avoir une poudre non agglomérée dans le solvant à l'aide d'un dispersant et/ou d'une agitation par ultrasons. Les poudres analysées ont été mises en suspension dans de l'éthanol avec un ajout de 1% de dispersant (ester phosphorique).

2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les poudres ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (Hitachi, S-2500) pour visualiser la morphologie des grains des poudres de précurseurs et des poudres synthétisées. Les échantillons sont placés dans la colonne du MEB qui est placée sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension de 15 à 30 KV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon balayée par la sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X. Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les électrons secondaires de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Les images présentent une bonne résolution avec une grande profondeur de champ et

permettent de bien appréhender la topographie de l'échantillon dans une large gamme de grossissements (x200 à x50000).

Les électrons du faisceau primaire qui subissent des chocs (quasi-)élastiques sont rétrodiffusés dans la direction inverse à l'émission et sont détectés par un autre dispositif placé au-dessus de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important, si bien que les zones de l'image comportant les éléments chimiques les plus lourds apparaissent plus claires.

L'observation des poudres nécessite une préparation préalable. L'échantillon a tout d'abord été mis en suspension dans un petit volume d'acétone et dispersé par des ultrasons de forte énergie. Quelques gouttes de cette suspension ont ensuite été déposées sur un porte-échantillon métallique, séchées puis recouvertes par une fine couche de platine déposée par pulvérisation cathodique afin d'éviter le chargement de la surface de l'échantillon sous le faisceau électronique.

3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction présentés dans cette étude ont été réalisés à partir d'échantillons pulvérulents sur un montage de diffraction de configuration Debye-Scherrer [68] (Figure II.3). Le faisceau émis par la source de rayon X est filtré par un monochromateur dissymétrique pour obtenir un faisceau monochromatique convergent de longueur d'onde $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$. L'échantillon à analyser est placé sur le trajet du faisceau avec un angle d'incidence fixe (généralement 10°). Soumise à un rayonnement X monochromatique, la matière cristallisée interfère de façon élastique avec ce rayonnement qui est diffracté dans des directions particulières. La longueur d'onde du rayonnement incident λ , le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller d_{hkl} et l'angle de diffraction θ sont reliés par la loi de Bragg : $n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$ où l'entier naturel n représente l'ordre de diffraction. Un échantillon polycristallin placé dans le montage émet un spectre de diffraction dont l'intensité varie de façon discrète selon la direction angulaire. Un détecteur courbe à localisation (Inel CPS 120) permet l'acquisition simultanée de l'ensemble des faisceaux diffractés sur une portion de cercle de 0 à 120° dont le centre est occupé par l'échantillon. Le diagramme obtenu est enfin traité informatiquement pour calculer les intensités et positions des raies de

diffraction représentatives de la structure de la (ou des) phase(s) cristallines contenues dans l'échantillon.

Avant la mesure, la poudre à analyser a été broyée au mortier pour éviter les risques d'inhomogénéité ou d'orientation préférentielle des cristallites, puis collée sur un porte-échantillon de manière à présenter une surface plane et cohérente dont la position par rapport au faisceau incident soit fixe pour tous les échantillons.

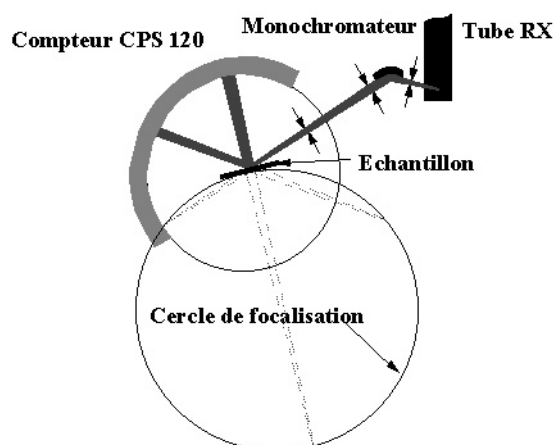


Figure II.3 : Représentation schématique du montage de diffraction de type Debye-Scherrer utilisé.

4. Spectrométrie d'émission atomique plasma à couplage inductif (ICP AES)

La spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (Induced Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) permet l'analyse qualitative et quantitative d'un grand nombre d'éléments de la classification périodique. La source d'excitation de l'appareil de laboratoire (Iris, Thermo Jarrel Ash) est constituée par un plasma d'argon produit par couplage inductif. Les échantillons sont placés dans le dispositif de mesure sous forme liquide, puis sont nébulisés, puis désolvatés. Le gaz produit est transmis vers le plasma d'argon où il est atomisé ou ionisé à des températures de l'ordre de 9000K. Dans ce plasma, les atomes sont excités et quelques électrons passent d'un niveau d'énergie fondamental (E_1) à un niveau d'énergie supérieur (E_2). Le retour à l'état fondamental de l'atome s'accompagne d'un rayonnement lumineux de fréquence ν tel que $h\nu = E_2 - E_1$. Ce rayonnement lumineux est alors capté par un système optique et traité informatiquement. Le spectre des longueurs d'ondes des

rayonnements émis est spécifique à un élément atomique tandis que les intensités sont proportionnelles à la concentration de l'élément dans le gaz atomisé.

L'analyse chimique élémentaire d'une poudre nécessite en premier lieu sa mise en solution. Les poudres pérovskites peuvent être dissoutes dans un mélange d'acide chlorhydrique (3/4) et d'acide nitrique (1/4) concentrés, à une température de 180°C et sous une pression de 1 MPa. Après totale dissolution, les solutions acides sont diluées de façon à ramener la concentration de l'élément à doser en dessous de 1g.l^{-1} .

5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermobalance utilisée (Setaram) est équipée d'une enceinte thermique permettant une analyse des échantillons jusqu'à 1000°C et un balayage gazeux de débit constant. L'échantillon est placé dans un creuset en alumine puis dans la nacelle de pesée. Le signal de variation de masse de l'échantillon en fonction de la température est corrigé par celui d'un échantillon étalon dans des conditions identiques (rampe, température maximale, gaz) afin de prendre en compte la variation de la poussée d'Archimède.

6. Spectrométrie Mössbauer (MS)

La spectrométrie Mössbauer, ou résonance gamma nucléaire, consiste en l'analyse de l'absorption résonnante sans recul des rayons gamma dans un solide. Cette technique instrumentale renseigne localement sur l'état de vibration, la densité électronique et le moment magnétique du noyau affecté par la résonance. Les renseignements fournis permettent alors d'appréhender l'état de valence et le nombre de coordination des atomes correspondants dans le réseau cristallin. La spectrométrie Mössbauer est particulièrement pertinente dans l'étude des composés de fer (métaux, carbures, oxydes) [69]. Les rayons gamma incidents produits par la désintégration de noyaux de ^{57}Co , sont partiellement absorbés de façon extrêmement sélective par les noyaux ^{57}Fe qui passent d'un état fondamental d'énergie E_0 à un état excité E_1 . Cette absorption résonnante est très fortement diminuée si les atomes de fer sont libres ou faiblement liés. Au contraire dans les solides et à faible température, la fraction f de noyaux soumis à la résonance augmente et le rayonnement transmis présente une perte d'intensité. Dans la matière, un noyau est soumis à un champ électromagnétique créé par son environnement qui perturbe les niveaux d'énergie nucléaire (translation et levée de dégénérescence des niveaux). Ces perturbations, appelées interactions

nucléaires hyperfines, sont accessibles par le traitement du spectre de l'intensité transmise en fonction de l'énergie du rayonnement incident. La variation de l'énergie du rayonnement gamma incident d'énergie E_γ et de largeur énergétique Γ est obtenue en déplaçant la source à une vitesse relative v par rapport à l'absorbant si bien que $\Delta E = (v/c)E_\gamma$ (où c est la vitesse de la lumière). Il existe trois types d'interactions hyperfines appelées : déplacement isomérique δ (mm.s^{-1}), déplacement quadripolaire électrique ε (mm.s^{-1}) et champ magnétique effectif H (T) (Figure II.4). L'affinement des paramètres f , δ , ε et H permet d'identifier la configuration électronique et l'environnement des atomes de fer ainsi que la part quantitative de ces espèces.

Les échantillons de poudres ont été analysés* à l'aide d'un spectromètre Mössbauer en transmission à accélération constante. Les spectres ont été enregistrés à 293K puis 4,2 K et affinés à l'aide de fonctions lorentziennes.

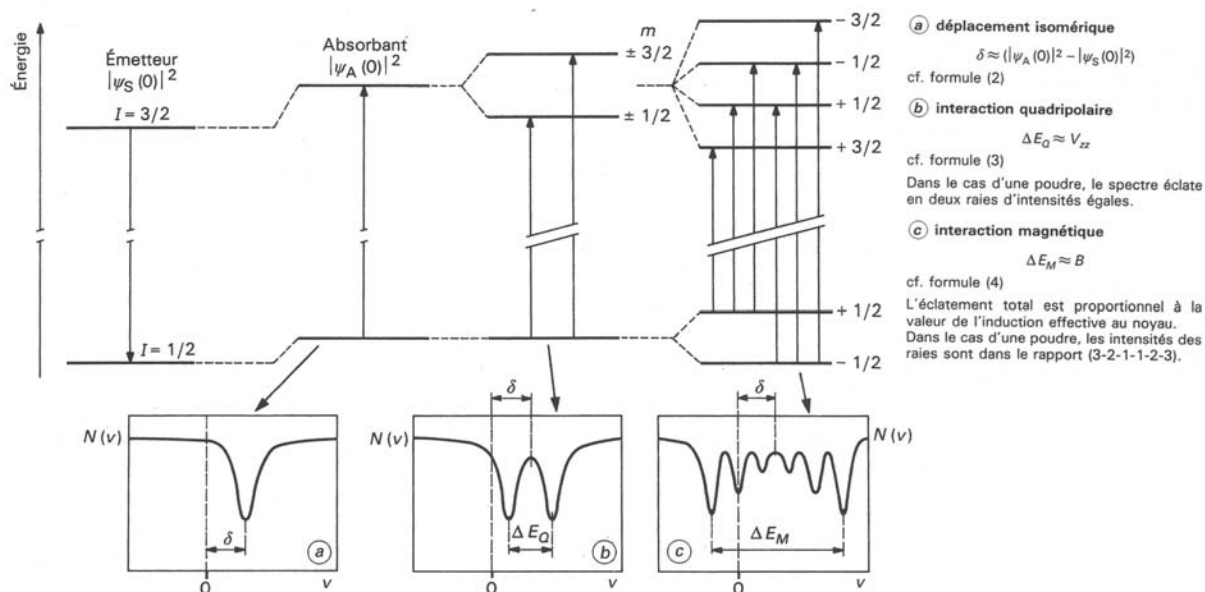


Figure II.4 : Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spins $3/2$ et $1/2$: effets sur le spectre Mössbauer [69].

* grâce à l'aimable contribution de Monsieur A. Wattiaux, ingénieur de recherche à l'ICMCB Bordeaux.

IV. Procédé de synthèse par réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents

1. Précurseurs

Les principaux critères de choix des précurseurs portent sur leur prix, leur pureté et leur facilité d'utilisation. De façon générale, il faut si possible écarter les composés mal définis, instables ou présentant des risques pour les personnes ou l'environnement et privilégier ceux dont les cations sont présents dans le même état de valence que celui de la pérovskite.

Les composés retenus pour les synthèses sont finalement La_2O_3 , Fe_2O_3 , Ga_2O_3 et SrCO_3 . Le carbonate de strontium est ici préféré à l'oxyde de strontium instable en présence d'eau. Le Tableau II.3 présente différentes caractéristiques des précurseurs commerciaux, leur provenance et leur morphologie.

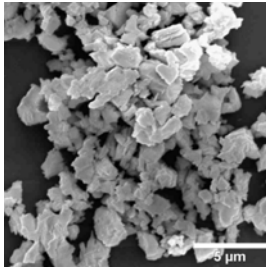
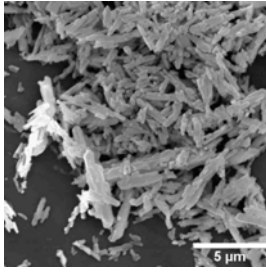
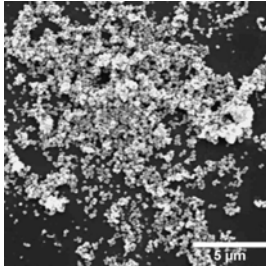
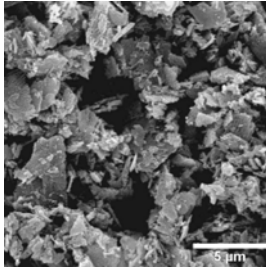
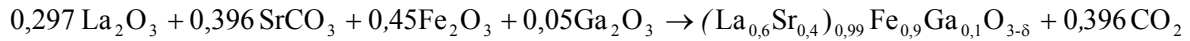
Précurseur	Pureté	Fabricant	Prix	Micrographie
La ₂ O ₃ (oxyde de lanthane)	99,99%	Ampère Industrie	80€/kg	
SrCO ₃ (carbonate de strontium)	99,9%	Solvay Bario E Derivati	25€/kg	
Fe ₂ O ₃ (hématite)	99,8%	Socolab	16€/kg	
Ga ₂ O ₃ (oxyde de gallium)	99,99%	Sigma Aldrich Chemical	4450€/kg	

Tableau II.3 : Liste et caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse du composé LSFG.

2. Réaction à l'état solide

La formation de la pérovskite est le résultat d'un échange de matière entre les grains voisins des composés précurseurs. Cet échange de matière s'effectue par des migrations d'atomes en surface des grains et éventuellement en phase vapeur puis dans le volume pour former de nouvelles phases stables ou transitoires. Kharton a précédemment établi le domaine d'existence d'une solution solide La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-δ} en fonction des valeurs de x et y [66].

La composition LSFG étant dans le domaine de totale solubilité des cations dans la maille pérovskite, la réaction globale de synthèse peut s'écrire :



Equation II.11

Cette réaction endothermique s'accompagne d'une perte de masse causée par la décomposition du carbonate qui survient à partir de 700°C. La température de synthèse d'un composé pérovskite s'échelonne généralement entre 900 et 1400°C pour des temps de palier de 5h à 15h. Le risque de volatilisation de l'oxyde de gallium à haute température [70] conduit à préférer des faibles températures de synthèse, généralement inférieures à 1100°C. A ces températures, la mobilité des ions est réduite et la synthèse nécessite que les précurseurs soient réactifs et mélangés de façon intime pour favoriser les contacts entre phases.

3. Protocole de synthèse

3.1. Mélange des précurseurs

Pour déterminer l'influence de la phase de mélange des précurseurs sur la formation du composé pérovskite, les précurseurs ont été pesés et mélangés dans les proportions stœchiométriques du composé LSFG, pour ensuite être broyés manuellement dans un mortier en agate avant d'être calcinés à 1100°C pendant 10h sous air. A titre de comparaison, un second mélange a été broyé par attrition pendant 3h dans l'éthanol, séparé des billes de zircon, séché puis calciné dans les mêmes conditions. A l'issue de la calcination, les poudres présentent des grains de couleur noire, associés dans les deux cas à une petite quantité d'agglomérats granuleux de couleur blanche répartis de façon uniforme. Les poudres issues de ces deux protocoles de synthèse, ainsi que le mélange des précurseurs, ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure II.5). Un composé de structure pérovskite est présent à l'issue des calcinations, ainsi qu'une certaine quantité de précurseurs non réagis, beaucoup plus importante dans le cas du mélange manuel.

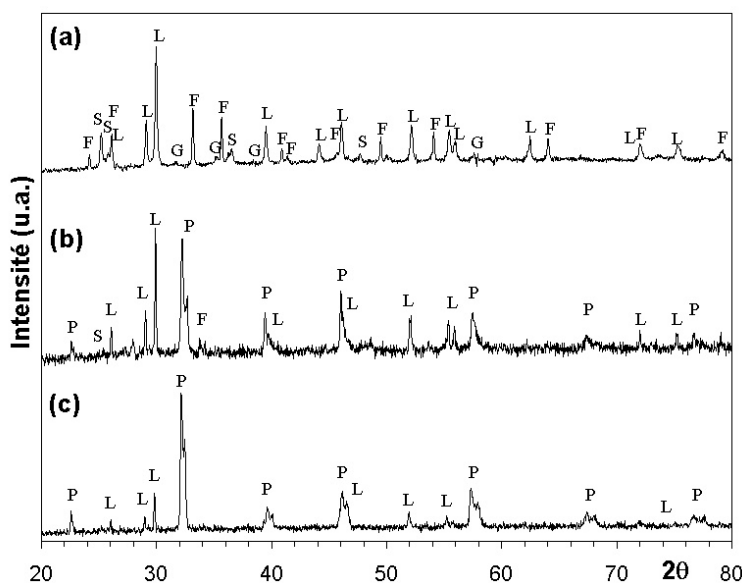
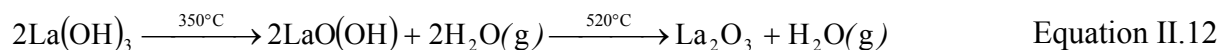


Figure II.5 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudres ; mélange des précurseurs (a) ; mélange broyé manuellement et calciné 1100°C-10h (b) ; mélange broyé mécaniquement et calciné 1100°C-10h (c). P=phase pérovskite ; L=La₂O₃ ; S=SrCO₃ ; F=Fe₂O₃ ; G=Ga₂O₃.

Si le mélange par attrition facilite la réaction entre précurseurs, il subsiste des traces d'oxyde de lanthane non réagi dans la poudre attritée et calcinée (grains blancs). Une analyse thermogravimétrique du précurseur de lanthane exposé quelques heures à l'air libre montre trois pertes de masses successives à 350°C, 520°C et 670°C (Figure II.6). Il est assez simple d'identifier les pertes de masse à 350°C et 520°C, comme étant le résultat de la décomposition de l'hydroxyde de lanthane en deux étapes, la deuxième montrant une perte de masse deux fois inférieure à la première :



La perte de masse au-dessus de 650°C est certainement due au départ d'espèces carbonées adsorbées par la poudre. Ces résultats ont permis de constater que l'oxyde de lanthane s'hydrolyse rapidement à température ambiante s'il n'est pas stocké convenablement et que sous forme hydroxyde, il s'agglomère lors de l'étape de mélange, pénalisant sa réaction avec les autres précurseurs.

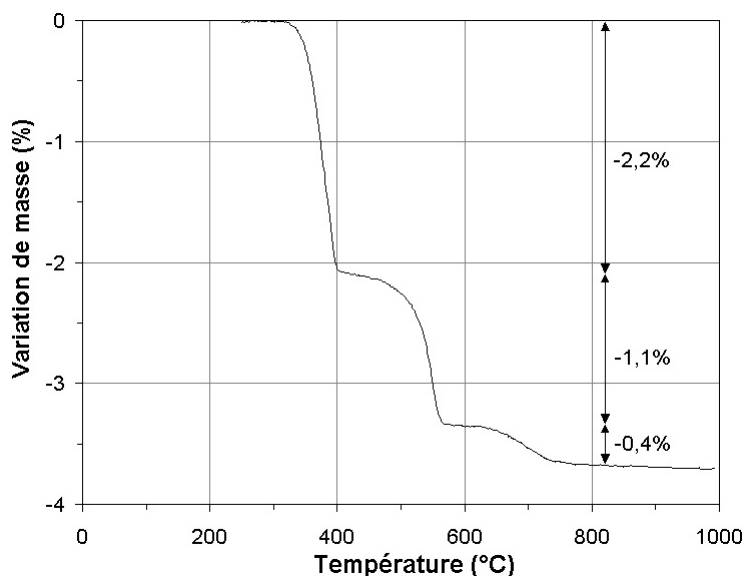


Figure II.6 : Variation de masse, en fonction de la température, de la poudre d'oxyde de lanthane exposée à l'air.

Un nouvel essai de synthèse a été mené en procédant à une calcination préalable des précurseurs à 600°C avant pesée et mélange. La mesure de la perte au feu des précurseurs montre que les masses du carbonate de strontium et de l'oxyde de gallium sont inchangées tandis que l'oxyde de lanthane, qui n'a séjourné que peu de temps à l'air libre, perd une masse inférieure à 0,2%. L'oxyde de fer montre une teneur en eau de 1% à 2% massique. Dans ces conditions, la pesée et le mélange manuel des précurseurs doivent s'effectuer immédiatement après le traitement thermique de perte au feu pour garantir le respect de la formulation de la pérovskite.

Le mélange, de 100 à 200g, est tout d'abord homogénéisé manuellement à l'aide d'un mortier puis mécaniquement dans une jarre d'attrition en présence de billes sphériques de zircone yttrée (YSZ), d'un solvant organique (éthanol absolu) et d'un dispersant (ester phosphorique Beycostat C213). L'attrition se poursuit jusqu'à ce que le diamètre médian de la poudre soit de 1µm pour garantir un mélange intime, homogène et réactif. Après séparation des billes d'attrition et de la poudre par tamisage, l'alcool est évaporé rapidement dans une étuve ventilée pour limiter la sédimentation préférentielle des grains de la phase la plus dense et conserver l'homogénéité du mélange. Finalement, la poudre est calcinée à 1100°C pendant

10h sous air. La poudre synthétisée est uniformément noire et le diagramme de diffraction sur la poudre ne montre pas les raies représentatives du composé La_2O_3 (Figure II.7).

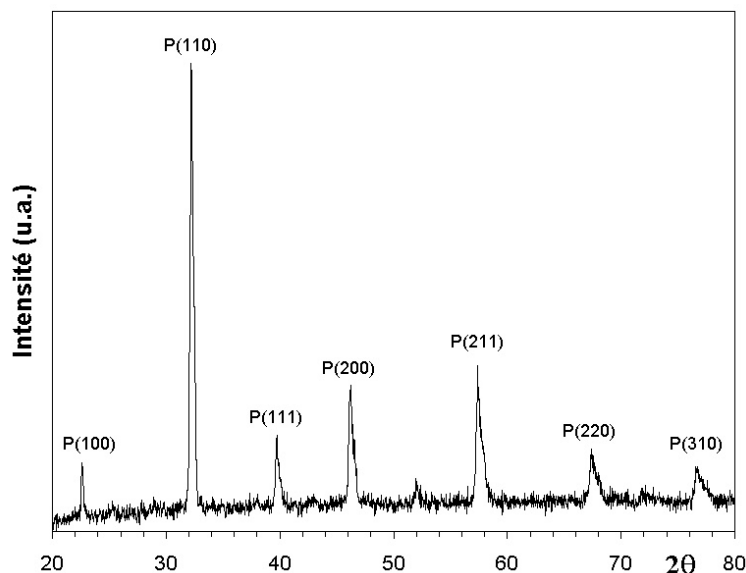


Figure II.7 : Diagramme de diffraction de la poudre synthétisée à 1100°C. Le protocole de synthèse inclue un traitement thermique individuel préalable des précurseurs.

3.2. Traitement thermique

L'influence du cycle thermique de synthèse, ou calcination, sur la structure cristalline du composé synthétisé a été évaluée pour une température maximale variant de 900°C à 1400°C et des durées de palier de 5h à 115h (Figure II.8). Tous les diagrammes présentent les pics caractéristiques d'une structure pérovskite. Le mélange calciné à 900°C pendant 10 heures montre une quantité minimale de phases secondaires dont les pics principaux sont compris entre 27 et 28° (2θ). Aucune phase secondaire n'est détectable par DRX pour les poudres calcinées au-dessus de 1000°C. L'augmentation de la température ou de la durée de palier influe sur la largeur des pics de diffraction et indique une augmentation de la taille des cristallites. On peut également noter un léger déplacement des raies de diffraction vers les grands angles et donc une diminution du paramètre de maille lorsque la température augmente. Toutefois, ce changement est minime et finalement, le traitement thermique de calcination ne semble que peu influencer sur la structure cristalline de la poudre.

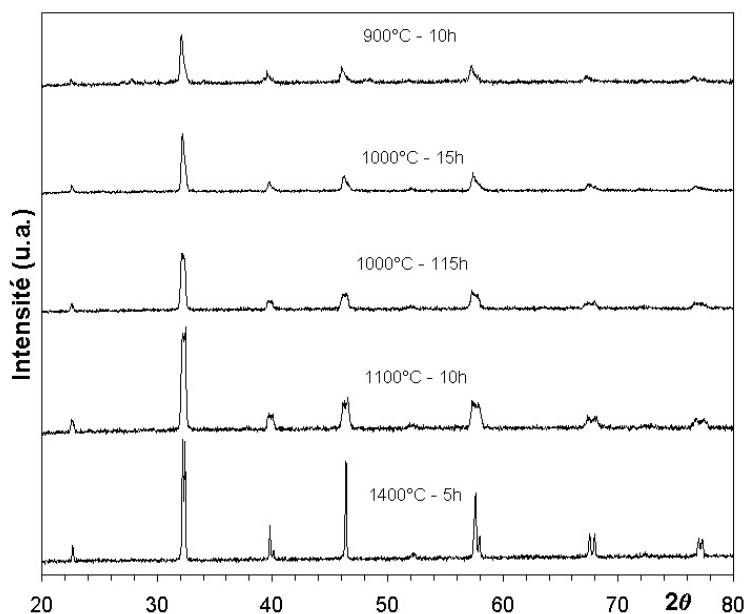


Figure II.8 : Diagrammes de diffraction représentatifs des poudres issues des synthèses par réaction à l'état solide pour différents cycles de calcination.

Une calcination à 900°C est susceptible d'être insuffisante pour éliminer les résidus carbonés provenant d'une dissociation partielle de SrCO_3 . Il est également préférable de ne pas calciner la poudre à trop haute température pour limiter la croissance cristalline des grains, ce qui allonge l'étape de broyage ultérieure. Un cycle de calcination 1100°C-10h semble un bon compromis entre l'obtention d'une phase pérovskite homogène et la conservation de grains de poudre de petite taille. Le cycle thermique (sous air) est donc le suivant :

- rampe de 5°C/min
- palier de 10h à 1100°C
- refroidissement naturel du four

A l'issue de cette calcination, la poudre est systématiquement caractérisée par DRX. Si le diagramme montre des précurseurs non réagis, la poudre peut éventuellement subir un nouveau cycle attrition/calcination afin de redonner aux grains des surfaces réactives avant de les faire réagir à nouveau. De façon générale, il est préférable de limiter la synthèse à un cycle

pour éviter une pollution de la poudre par frottement avec les billes de zircone lors de l'attrition.

3.3. Broyage par attrition

L'élaboration de membranes à partir d'une poudre pérovskite nécessite que les grains aient des caractéristiques physiques adaptées aux étapes de mise en forme (coulage en bande) et de frittage en termes de morphologie (taille et forme des grains), distribution granulométrique et surface spécifique. La microstructure du matériau cru va conditionner la réactivité au frittage et la microstructure finale de la céramique. Une poudre fine et réactive favorisera la densification du matériau et son frittage à basse température. En contre-partie, elle nécessitera un volume de phase organique plus élevé lors de la mise en forme par coulage en bande, ce qui diminue la densité en cru et augmente le risque de fissuration lors du séchage ou du déliantage. Enfin, une distribution granulaire monomodale et une forme des grains équiaxe permettra d'obtenir une microstructure homogène à l'issue du frittage.

Après calcination, les grains sont peu réactifs, de tailles diverses et souvent agglomérés. Il est donc nécessaire d'effectuer un broyage de la poudre synthétisée pour redéfinir ces caractéristiques physiques. Le broyage par attrition est particulièrement bien adapté pour les céramiques dures dont la taille de grains est micrométrique et conduit généralement à des distributions granulométriques serrées. Les évolutions de la taille des grains et de la surface spécifique d'une poudre LSFG issue de la synthèse ont été mesurées au cours de son attrition (Figure II.9).

Une taille de grain de $0,7\mu\text{m}$ avec une surface spécifique voisine de $6\text{m}^2/\text{g}$ est un bon compromis entre réactivité et facilité de mise en forme. Dans les conditions de broyage testées, il faut donc 3 heures d'attrition pour amener la poudre à ces caractéristiques.

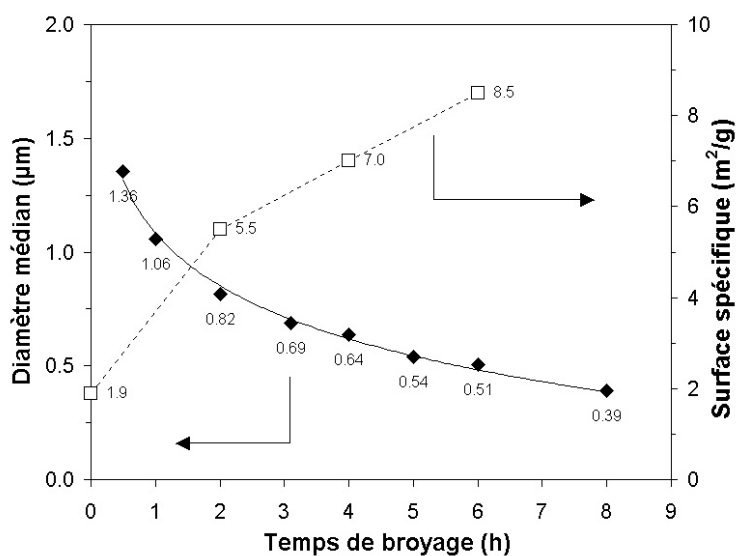


Figure II.9 : Influence du temps de broyage sur les caractéristiques morphologiques de la poudre.

3.4. Bilan du protocole de synthèse

Les étapes clés du procédé de synthèse de la poudre sont résumées dans le Tableau II.4 ainsi que les problèmes pouvant résulter d'un mauvais contrôle de ces étapes et les solutions retenues.

	Étapes de synthèse	Problèmes éventuels	Protocole optimisé
1	Pesée des précurseurs	écart à la stœchiométrie	perte au feu préalable 600°C - 5h
2	Mélange des précurseurs	inhomogénéité ; agglomérats ; hydratation de La ₂ O ₃	mélange par attrition dans l'éthanol
3	Séchage du mélange	inhomogénéité	séchage rapide en étuve ventilée
4	Calcination	précurseurs non réagis ; volatilisations	rampe de 5°C/min 1000°C - 15h
5	Broyage	pollution ; granulométrie inadaptée	attrition limitée à 3h ; d ₅₀ = 0,7µm ; S _{spe} = 6m ² /g
6	Stockage	hydratation ; pollutions	lot stocké en bidon hermétique et référencé

Tableau II.4 : Bilan du protocole de synthèse.

V. Caractérisations des poudres

1. Composition chimique élémentaire

Après synthèse, la poudre est dissoute dans une solution d'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique, ici dans un rapport 1/4) sous pression et température contrôlées pour permettre une dissolution totale. La solution est récupérée intégralement puis diluée avant d'être introduite dans le système de mesure (ICP). L'analyse élémentaire des éléments atomiques dissous met en évidence la présence de La, Sr, Fe et Ga ainsi que de Zr qui provient de l'usure des billes de broyage. Les résultats d'une analyse quantitative sur ces éléments sont reportés dans le Tableau II.5.

Elément	% massique dans (La _{0,6} Sr _{0,4}) _{0,99} Fe _{0,9} Ga _{0,1} O _{3-δ}	% massique mesuré	écart massique
La	47,30	47,0 ₂	-0,59%
Sr	19,89	19,7 ₇	-0,58%
Fe	28,81	29,0 ₃	+0,76%
Ga	4,00	4,0 ₀	-0,01%
Autres (dont Zr)		0,1 ₈ (0,1 ₇)	

Tableau II.5 : Analyse ICP de la poudre LSGG synthétisée et comparaison avec la formulation cible.

L'écart à la stœchiométrie souhaitée est très faible et, compte tenu de la faible quantité de zirconium mesuré dans la solution, les protocoles de calcination et de broyage semblent adaptés à la synthèse du matériau.

2. Morphologie

A l'issue du broyage par attrition, les grains ont une forme équiaxe, une distribution granulométrique étroite et une taille n'excédant pas 2µm (Figure II.10).

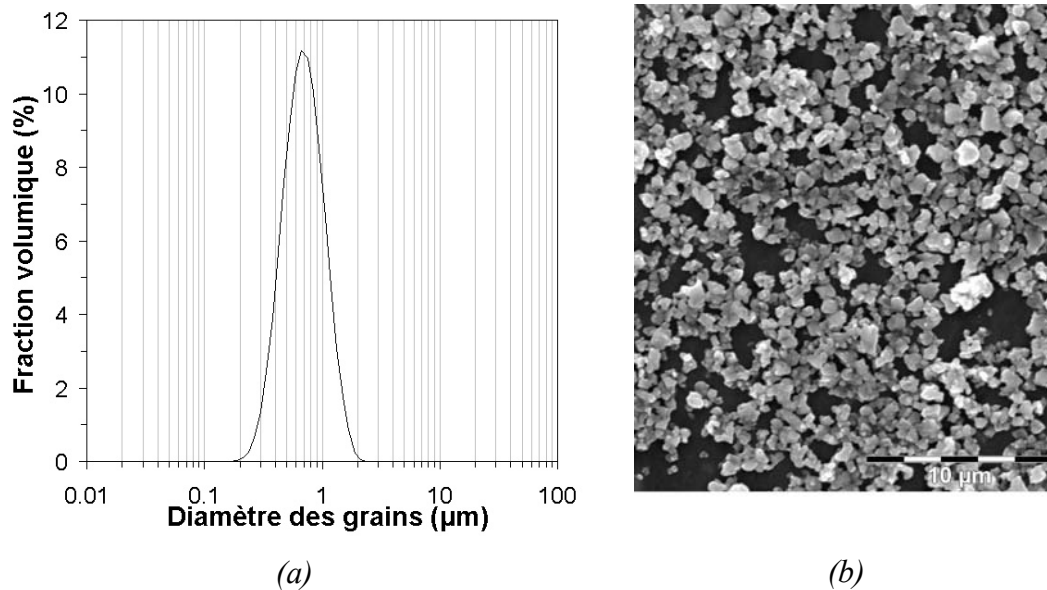


Figure II.10 : Caractéristiques morphologiques de la poudre LSFGr attritée 3h :
(a) distribution granulométrique, (b) micrographie représentative.

3. Stratégie d'étude des propriétés haute température des poudres

L'équilibre entre les défauts ioniques (lacunes d'oxygène) et électroniques (multivalence du fer) des conducteurs mixtes autorise ces composés à absorber ou à céder de l'oxygène en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température de l'atmosphère environnante [71].

Le signal ATG de la poudre synthétisée sous air, entre 20 et 1000°C montre des pertes de masses différentes selon l'atmosphère de l'enceinte thermique (Figure II.11). Ces variations de masse sont entièrement réversibles au retour à température ambiante lorsque le balayage gazeux utilisé pour la descente en température est de l'air. Au contraire, si le balayage neutre (argon) ou réducteur (argon hydrogéné à 3%) est maintenu dans l'enceinte lors de la descente, la masse de l'échantillon ne subit pas de variation entre 1000°C et la température ambiante.

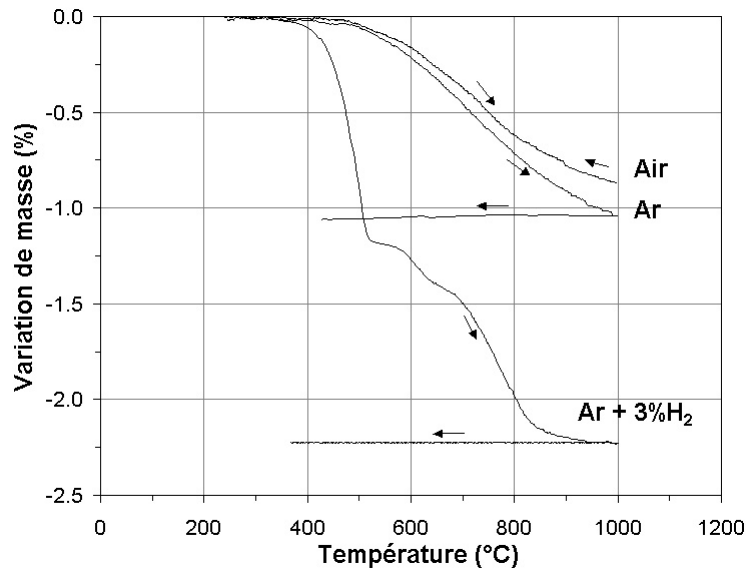


Figure II.11 : Analyses thermogravimétriques de la poudre synthétisée sous air pour différentes natures de gaz de balayage.

Dans un premier temps, nous avons considéré que la variation de masse est entièrement imputable aux échanges d’oxygène entre la phase pérovskite et la phase gazeuse environnante et que le fer n’est présent que sous les formes ioniques Fe^{3+} et Fe^{4+} . L’équilibre entre les défauts ponctuels s’écrit alors :



$$K(T) = \frac{[Fe_{Fe}^{\bullet}]^2 [O_o^{\times}]}{[Fe_{Fe}^{\times}]^2 [V_o^{\bullet\bullet}] pO_2^{1/2}} \quad \text{Equation II.14}$$

La constante d’équilibre K est une fonction de T et pO_2 : lorsque la température augmente ou lorsque la pression partielle en oxygène diminue, le matériau rejette de l’oxygène gazeux alors qu’une fraction de fer tétravalent est réduit en fer trivalent. La formulation globale du matériau peut alors s’écrire $La^{(+III)}_{0,594} Sr^{(+II)}_{0,396} Fe^{(+III)}_{0,9-x} Fe^{(+IV)}_x Ga^{(+III)}_{0,1} O^{(-II)}_{3-\delta}$, telle que l’équation de neutralité suivante soit vérifiée :

$$3 \times 0,594 + 2 \times 0,396 + 3 \times (0,9-x) + 4x + 3 \times 0,1 - 2 \times (3-\delta) = 0 \quad \text{Equation II.15}$$

soit :

$$x+2\delta=0,426$$

Equation II.16

Si la descente en température s'effectue sans la présence d'oxygène dans le gaz de balayage, l'oxygène cédé ne peut pas être récupéré et le matériau conserve à température ambiante la stœchiométrie en oxygène minimale atteinte à 1000°C. Ce traitement thermique sous atmosphère contrôlée permet de « figer » les caractéristiques physico-chimiques et structurales de la poudre en équilibre avec l'atmosphère à 1000°C. Il est alors possible d'effectuer un certain nombre de caractérisations à température ambiante et d'en déduire les propriétés « haute température » du matériau.

4. Structure cristalline

4.1. Etude par DRX

La structure cristalline du composé (symétrie et paramètres de maille) est déterminée à partir du diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisée. Avant caractérisation, la poudre est compactée et frittée à 1250°C pendant 2h sous air, puis le compact est réduit en poudre au mortier. Ce procédé a pour avantage d'une part, de caractériser le matériau à l'issue d'un cycle de frittage, et d'autre part, de faire croître les cristallites et ainsi d'améliorer le traitement du signal de diffraction dont la résolution et le rapport signal/bruit sont augmentés.

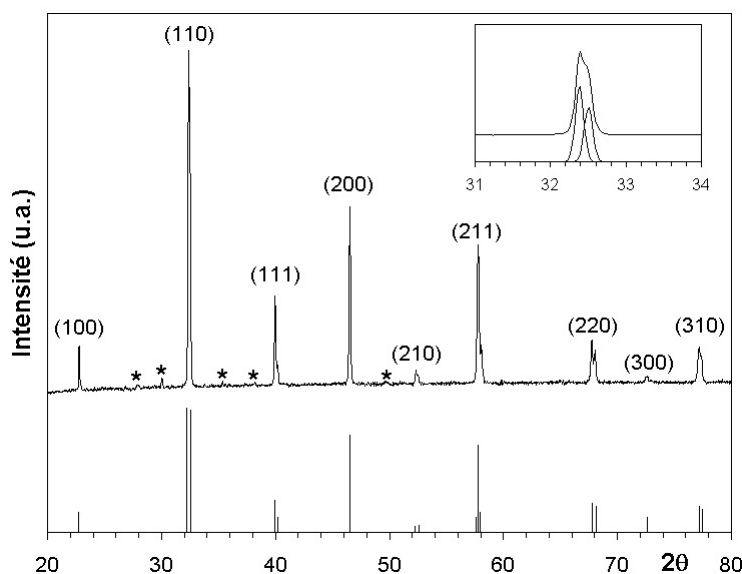


Figure II.12 : Diagramme de diffraction du composé LSGF après compactage de la poudre, frittage à 1250°C sous air et broyage. Diagramme (haut) et couples intensité/position issus de l'indexation de la phase pérovskite (bas). Les pics sont présentés (i) par les valeurs des indices de Miller ($h k l$) des familles de plans cristallins de la phase pérovskite (ii) par * pour les phases secondaires.

Les raies de la phase pérovskite du diagramme de diffraction (Figure II.12) peuvent être indexées sur une symétrie rhomboédrique. Cette distorsion de la structure cubique est mise en évidence sur le diagramme par le dédoublement de certains pics représentatifs d'une famille de plan.

Le facteur de tolérance de Goldschmidt qui renseigne sur la symétrie d'un composé de structure pérovskite (cf. § II.1) est difficile à calculer dans ce type de structure, compte tenu des multiples substitutions et stœchiométries des sites ioniques. Toutefois, il semble évident que le dopage des sites A et B de la pérovskite par des cations de tailles légèrement différentes de celles de l'élément substitué conduit à des déformations locales et consécutivement, à une baisse de la symétrie cristalline (Figure II.13).

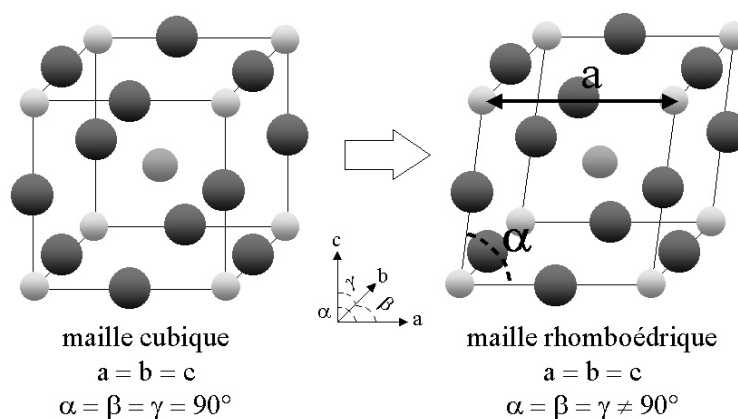


Figure II.13 : Distorsion cubique \rightarrow rhomboédrique de la maille pérovskite
 les angles α , β et γ sont respectivement dans le plan des axes a et c , a et b et b et c .

Les paramètres de maille calculés à partir du diagramme de diffraction de la poudre (Figure II.12) sont $a = 3,89 \text{ \AA}$ et $\alpha = 89,8^\circ$, soit un volume de maille de $58,9 \text{ \AA}^3$.

Enfin, le diagramme de diffraction met en évidence la présence de phases secondaires stables à l'issue du frittage. Compte tenu de leurs faibles quantités, l'analyse DRX ne permet pas de les identifier de façon définitive. D'autres caractérisations ont donc été mises en œuvre sur les matériaux frittés dont les résultats sont présentés dans le chapitre III.

4.2. Influence de l'atmosphère

Les diagrammes de diffraction des rayons X du composé LSFG établis à l'issue des cycles thermiques présentés précédemment (Figure II.11) montrent une évolution de sa structure cristallographique en fonction de l'atmosphère gazeuse utilisée (Figure II.14).

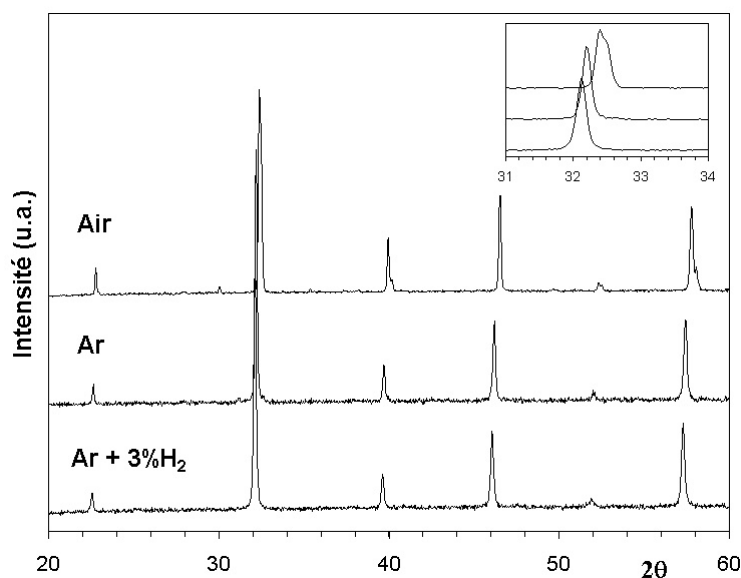


Figure II.14 : Evolution du diagramme de diffraction de la poudre LSFSG mise en équilibre à 1000°C sous différentes atmosphères.

Après simulation et indexation des pics de diffraction, il apparaît, d'une part, que le volume de la maille augmente lorsque la pression partielle du gaz en équilibre diminue et, d'autre part, que la symétrie cristalline de la phase pérovskite devient cubique pour les poudres calcinées sous argon et argon hydrogéné (Tableau II.6). L'augmentation du volume de la maille est explicable par des interactions entre les constituants de la pérovskite à l'échelle atomique. Le départ de l'oxygène ionique du réseau cristallin induit une répulsion électrostatique entre les cations situés de part et d'autre de la lacune d'oxygène, ainsi que la réduction d'une partie des cations Fe^{4+} en Fe^{3+} dont le rayon ionique est supérieur de 10% [36]. Ces deux effets augmentent globalement le volume de la maille tandis que les contraintes de réseau engendrées par le dopage des sites A et B et la densité de la maille diminuent. La structure pérovskite plus « distendue » prend alors la symétrie cubique de plus faible énergie.

Conditions d'équilibre	Volume de maille V (\AA^3)	Paramètre de maille a (\AA)	Symétrie cristalline
Air, temp. amb.	58,9 ₁	3,89 ₁	rhomboédrique
Ar, 1000°C	59,2 ₇	3,89 ₉	cubique
Ar+3% H_2 , 1000°C	60,8 ₄	3,93 ₃	cubique

Tableau II.6 : Résultats de la simulation des diagrammes

de diffraction présentés en Figure II.14.

Cette méthode expérimentale permet ainsi d'appréhender la structure cristalline du matériau en fonction de l'atmosphère gazeuse à haute température et les conséquences macroscopiques sur le matériau fritté. Toutefois, les résultats présentés dans le Tableau II.6 devront être corrigés par la dilatation purement thermique du matériau ($\approx 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, cf. Chapitre V -).

5. Configuration électronique du fer

L'équation II.14 met en évidence la relation entre la stœchiométrie en oxygène du composé pérovskite et l'état de valence du fer. Les dosages qualitatif et quantitatif des cations Fe^{n+} ont pu être menés par spectrométrie Mössbauer sur des échantillons de poudre ayant subi le cycle thermique présenté dans le paragraphe 3. Il est ainsi possible de connaître la configuration électronique du fer dans les poudres dont la stœchiométrie est en équilibre avec un couple (T, $p\text{O}_2$) donné, ce qui aurait été impossible par une analyse in-situ du composé par cette technique instrumentale.

L'affinement des spectres Mössbauer (Figure II.15) montre l'existence de quatre sites de fer : deux sites de fer trivalent octaédrique, un site de fer trivalent tétraédrique et un site de fer tétravalent octaédrique. Comme attendu (Tableau II.2), les poudres ne présentent pas de fer divalent, même à l'issue d'une réduction sous argon hydrogéné, ce qui induit à priori une semi-conduction électronique de type p pour le matériau entre $2,1 \cdot 10^{-2}$ MPa (air) et $\approx 10^{-11}$ MPa (argon hydrogéné). La présence de gallium en substitution sur le site du fer octaédrique engendre un élargissement de la raie naturelle du fer (0,35 mm/s au lieu de 0,30 mm/s). L'interprétation des teneurs relatives des différents sites du fer dans la pérovskite ne peut s'effectuer de façon directe à partir des données expérimentales de la Figure II.15. En effet, il sera montré dans le chapitre suivant que la poudre synthétisée renferme de façon

systématique des phases secondaires à l'issue de la synthèse sous air et que ces même phases sont dissoutes dans la phase pérovskite sous faible pO_2 et haute température. La variation de la teneur en phases secondaires dans les échantillons calcinés sous argon et argon hydrogéné pose un problème d'interprétation des résultats. Toutefois, nous retiendrons de ces diagrammes deux informations : la première étant que l'unique couple redox du fer présent dans le composé est le couple Fe^{4+}/Fe^{3+} , la deuxième que la quantité de Fe^{4+} diminue au profit de Fe^{3+} lorsque la pression partielle d'oxygène du gaz en équilibre avec la poudre diminue.

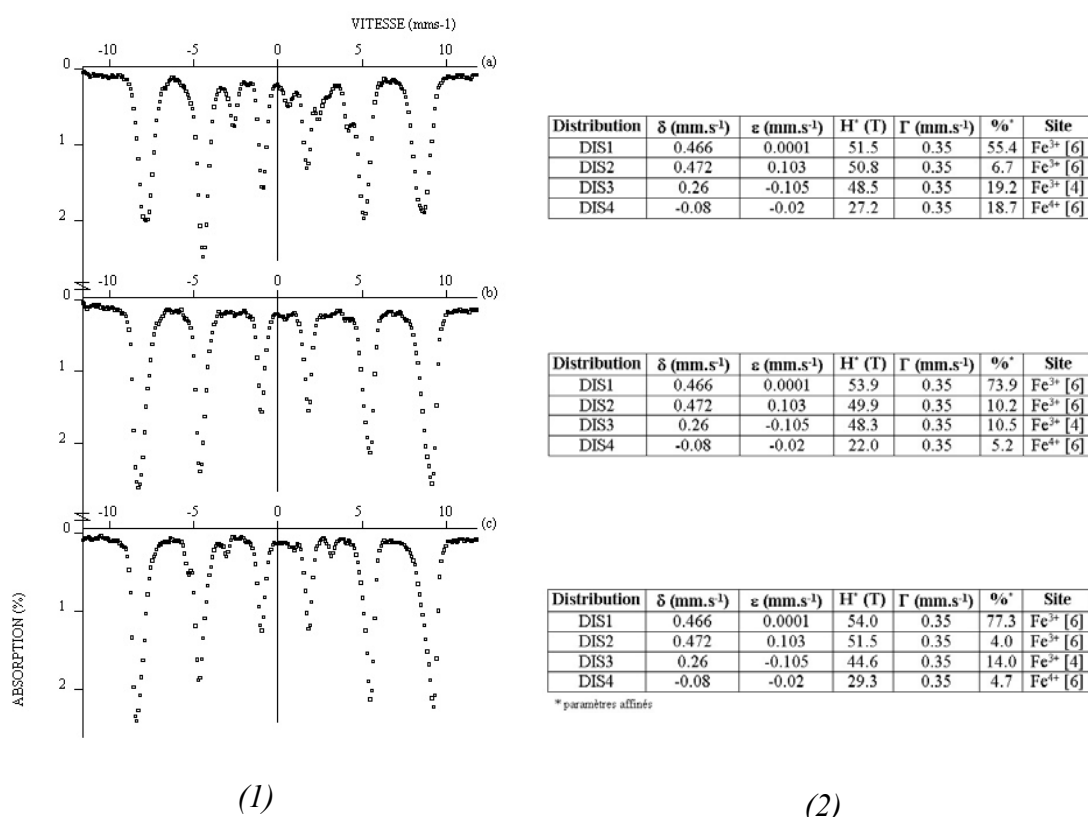


Figure II.15 : Spectres expérimentaux et calculés obtenus à $T = 4.2$ K (1) et paramètres Mössbauer associés (2). De haut en bas, poudre en équilibre avec : air, 25°C (a), argon, 1000°C (b) et argon hydrogéné à 3%, 1000°C (c).

Enfin, dans l'hypothèse où la quantité de fer trivalent en coordinence [4] dans la poudre sortie de synthèse (Figure II.15, (a)) est intégralement imputable aux phases secondaires, il est possible de calculer que Fe^{3+} occupe 76,9% des sites du fer alors que Fe^{4+} en occupe seulement 23,1%. La sous-stœchiométrie en oxygène associée (cf. Eq. II.16) est alors $\delta \approx 0,10$ soit une valeur sensiblement différente de celle mesurée au cours d'une étude précédente

(c'est-à-dire 0,04, cf. Tableau II.2) effectuée sur des poudres synthétisées par voie pyrosol. La méthode de mesure (précédemment par mesure de la perte de masse lors de la réduction puis décomposition de la pérovskite) et l'approximation faite sur la teneur en phases secondaires peuvent expliquer cette différence de valeur de sous-stœchiométrie.

VI. Conclusion

L'oxyde conducteur mixte de formule $(\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4})_{0,99}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (référéncé LSFG) a été synthétisé par réaction à l'état solide de précurseurs oxydes et carbonate à 1100°C sous air. Si le cycle thermique de synthèse ainsi que le choix des précurseurs sont importants, les paramètres principaux de la qualité du protocole de synthèse sont l'état d'hydrolyse de l'oxyde de lanthane et l'homogénéité du mélange des précurseurs à l'échelle microscopique. Le protocole de synthèse inclut notamment un traitement de perte au feu individuel des précurseurs suivi d'un broyage du mélange par attrition en milieu anhydre. De façon générale, la mise au point du protocole a été guidée par des critères de qualité de la poudre en termes de nature chimique, structurale et morphologique, de répétitivité de cette qualité et enfin, de simplicité et de diminution des coûts pour permettre le transfert du protocole de synthèse de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle.

A l'issue de la synthèse, la poudre céramique a été caractérisée de façon usuelle par granulométrie, BET et microscopie électronique à balayage pour déterminer sa morphologie et estimer sa réactivité ultérieure au frittage. Les propriétés spécifiques de la poudre, notamment sa faculté à échanger de l'oxygène avec le milieu gazeux environnant, conduisent à des variations de la structure cristalline et électrochimique du composé. La dépendance de ces propriétés avec la température et la pression partielle d'oxygène ont pu être mises en évidence, à température ambiante, par diffraction des RX et spectrométrie Mössbauer à l'aide d'un protocole de traitement thermique des poudres sous atmosphère contrôlée visant à figer leurs caractéristiques à 1000°C.

Enfin, le protocole de synthèse établi pour la composition LSFG a été transféré avec succès à des lots de poudres plus importants (plusieurs dizaines de kg) et à d'autres formulations de poudres pérovskites qui seront utilisées dans cette étude.

Chapitre III -
Elaboration des membranes : contrôle de la
microstructure et de l'architecture

I. Introduction

Ce chapitre traite de l'élaboration de membranes à partir de la poudre pérovskite issue du protocole de synthèse présenté dans le chapitre précédent. Le procédé de fabrication employé (coulage en bande d'une suspension de poudre céramique) permet l'obtention de membranes denses de géométrie plane susceptibles d'être utilisées en l'état dans un réacteur catalytique membranaire. Cependant, l'amélioration des performances de la membrane, en termes de sélectivité, flux d'oxygène et taux de conversion du méthane, nécessite le développement d'une architecture/microstructure spécifique au matériau et à l'application visée [72,73].

Les premières lignes de ce chapitre s'appliquent à clarifier la conception d'une membrane à architecture et microstructure adaptées. Puis, nous traiterons de la réalisation d'une membrane, de l'architecture la plus simple (un seul matériau), à des architectures plus complexes (gradients de microstructure et de composition chimique). Les méthodes de contrôle de la microstructure puis de l'architecture seront détaillées de façon à mettre en évidence les difficultés rencontrées et les résultats obtenus.

II. Conception d'une architecture/microstructure spécifique aux CMR

1. Cahier des charges de la membrane

1.1. Sélectivité

Une membrane est par définition un milieu perméable à une (ou plusieurs) espèce(s) contenue(s) dans un fluide (liquide ou gaz) de façon sélective sous l'effet d'un gradient de potentiel (pression, potentiel électrique, concentration). Le réacteur catalytique membranaire répond à cette définition dans la mesure où il permet le transport de l'oxygène avec une sélectivité de 100%, sous l'effet d'un gradient de pression partielle d'oxygène, entre la face exposée au gaz oxydant (air) et la face exposée au gaz réducteur (gaz naturel). Pour garantir un transport de l'oxygène à travers la membrane par la seule diffusion ionique des ions oxydes, il est indispensable que la membrane céramique soit étanche aux gaz, donc dense et exempte de défauts (fissures, porosité ouverte...).

1.2. Flux

Le transport d'oxygène à travers la membrane inclut différentes étapes de résistivités propres, tels que les échanges de surface et la diffusion en volume (cf. Chapitre IV -), qui vont contrôler la cinétique de perméation. Le flux d'oxygène (j_{O_2} en $m^3.m^{-2}.h^{-1}$) peut être augmenté de façon significative en agissant sur ces étapes limitantes, soit en diminuant l'épaisseur de la membrane quand la diffusion en volume domine [74-78], soit en déposant sur les surfaces un catalyseur pour augmenter les cinétiques d'échanges [79-82].

1.3. Taux de conversion et sélectivité de la réaction catalytique

Le réacteur doit favoriser la réaction entre le méthane et l'oxygène (taux de conversion) de façon à produire majoritairement H_2 et CO (sélectivité). Cela implique la présence d'un catalyseur de la réaction d'oxydation partielle sur la face exposée au méthane.

2. Définition d'une membrane multicouche

2.1. Introduction

Des membranes céramiques multicouches ont été développées dans les domaines de la filtration ou des SOFC (concept MEA=Membrane Electrode Assembly [83]). Concernant l'application CMR, un certain nombre de brevets ont été déposés depuis quelques années. Ils décrivent des membranes incluant une couche dense de faible épaisseur supportée par une couche poreuse [11,12,19,25] ou des architectures plus complexes incluant un catalyseur de surface [20,21,84-86]. La limite de ces systèmes réside dans la multiplicité des étapes d'élaboration et dans la difficulté à trouver des matériaux stables et compatibles sous condition de fonctionnement. C'est pourquoi il est intéressant de concevoir l'architecture et la microstructure de la membrane en intégrant dès le départ les contraintes de choix des matériaux et d'élaboration.

2.2. Membrane à gradient de propriété

La membrane, placée dans le réacteur, doit satisfaire différentes fonctions telles que la séparation de l'oxygène de l'air, le transport de l'oxygène ionique et sa réaction catalytique avec le méthane. Elle peut donc être définie comme un matériau à gradient de propriété (FGM=Functionally Graded Material) dont les propriétés varient sur l'épaisseur. Ces considérations ont conduit à définir une membrane à architecture multicouche, c'est-à-dire

composée de couches superposées, de différentes natures chimiques et microstructurales, choisies pour répondre à une fonction spécifique. Le terme architecture sera employé pour décrire l'organisation des couches, tandis que le terme microstructure intégrera la taille des grains, la porosité d'une couche et la répartition des phases (pour les couches comportant plusieurs phases).

2.3. Couche dense

La couche dense est le siège de la diffusion de l'oxygène ionique. Elle doit être fine, pour diminuer sa résistance à la diffusion en volume, et exempte de défauts, pour être sélective. Il est généralement admis que l'épaisseur cible des membranes doit se situer entre 50 et 150 μm [87]. Les défauts d'empilement granulaire inhérents aux matériaux céramiques étant généralement de taille similaire à celle de la taille des grains, il est préférable de conserver des grains de petite taille (de l'ordre du micron) à l'issue du frittage.

2.4. Couche poreuse

Etant donné l'épaisseur relativement fine de la couche dense, il est nécessaire d'utiliser un support poreux, d'épaisseur millimétrique et perméable aux gaz, pour assurer la rigidité mécanique de l'ensemble (membrane asymétrique). Cette couche poreuse doit (i) permettre la diffusion des espèces gazeuses jusqu'à la couche dense, (ii) présenter une bonne compatibilité chimique et dimensionnelle avec celle-ci, (iii) être élaborée à partir d'un matériau peu coûteux puisqu'elle représente la plus grande part du volume de matière.

2.5. Couche catalytique

La catalyse de l'oxydation partielle du méthane nécessite qu'une des surfaces de la membrane soit recouverte d'un dépôt catalytique poreux et présentant une grande surface. Les catalyseurs classiquement utilisés en CPO et SMR sont à base de métaux nobles (Pd, Pt, Rh, Ni) qui sont soit déposés sur une poudre (Al_2O_3) soit en solution solide dans une structure (pérovskite [88], hydrotalcite [89]).

2.6. Choix des matériaux

Le principal enjeu, dans la conception de la membrane multicouche, est de permettre sa fabrication en un minimum d'étapes tout en assurant les compatibilités chimique et dimensionnelle des différentes couches au cours du frittage et au cours du fonctionnement.

La solution retenue [73] consiste à utiliser pour l'ensemble des couches, des matériaux de structure pérovskite dont la composition chimique est voisine d'une couche à l'autre. Cette "continuité" chimique et structurale de deux couches successives doit alors permettre de fritter l'ensemble du multicouche en une seule étape (co-frittage) et ainsi de bénéficier de retraits simultanés, ce qui réduit le risque de contraintes résiduelles, déformations ou fissurations. L'architecture globale du multicouche et les matériaux retenus pour chaque couche sont présentés sur la Figure III.1.

Le composé principal constituant la couche dense (LSFG) a fait l'objet du chapitre II. La composition $(\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})_{0,99}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ est issue d'un panel de matériaux conducteurs mixtes candidats potentiels pour l'application CMR, et ayant fait l'objet d'études antérieures menées par le groupe Air Liquide ou par ses collaborateurs. Ce matériau (référéncé LSFT par la suite) est une alternative à LSFG dont la principale qualité est l'économie réalisée sur les matières premières (LSFG : 140€/kg pour 100kg, LSFT : 20€/kg pour 100kg).

Le premier catalyseur testé dans cette étude a été un composé pérovskite du système $(\text{La,Ce})(\text{Fe,Ni,Rh})\text{O}_3$ (référéncé LCFNR) qui présente des propriétés de catalyse identiques à celles d'un catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [88]. Suite aux premiers essais de co-frittage des multicouches, il s'est avéré nécessaire de mettre au point une nouvelle composition catalytique de type $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Ni})\text{O}_{3-\delta}$ (référéncée LSFN).

Les poudres LSFT, LCFNR et LSFN ont été synthétisées au laboratoire par un protocole identique à celui de LSFG (cf. Chapitre II -IV).

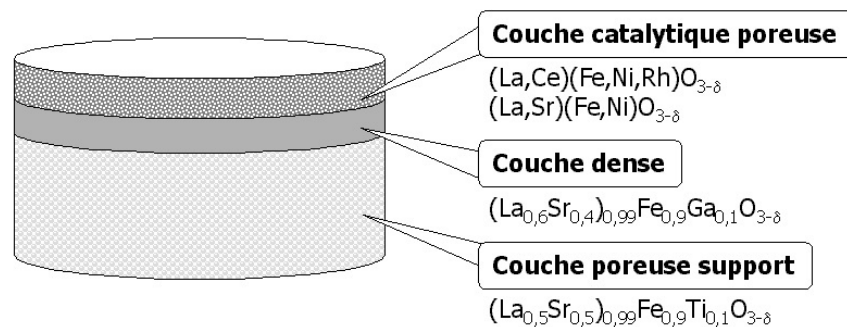


Figure III.1 : Représentation schématique de l'architecture multicouche d'une membrane composée exclusivement de matériaux pérovskites

III. Techniques instrumentales

1. Rhéométrie

Le comportement rhéologique des suspensions de coulage a été évalué à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carrimed, CSL 100). Les suspensions ont été caractérisées en mode écoulement avec une configuration cône/plan. Étant donné la nature volatile du solvant organique, il a été nécessaire de placer un piège à solvant autour de l'échantillon avant d'effectuer la mesure. Ce type de dispositif permet de déterminer le comportement viscoélastique des suspensions et la variation de la viscosité dynamique en établissant les rhéogrammes contrainte/gradient de vitesse.

2. Dilatométrie

Le dilatomètre (Netzsch 402D) mesure la variation linéaire de la dimension d'un échantillon jusqu'à une température de 1400°C et sous atmosphère contrôlée (balayage). Ce dispositif est très utile pour suivre les retraits au frittage en fonction du temps et de la température, et permet d'accéder aux coefficients de dilatation des matériaux frittés.

3. MEB/EDS

Le bombardement d'électrons sur un échantillon de matière permet d'ioniser les couches profondes des atomes. L'atome ionisé "retombe" à son état élémentaire en émettant un photon X dont l'énergie est égale à la différence des niveaux électroniques. Un détecteur multicanaux

en spectroscopie d'énergie (EDS=energy dispersive spectroscopy) permet de classer les photons X en fonction de leur énergie et donc de reconstituer le spectre d'émission du matériau. Comme tous les atomes ont des niveaux électroniques qui leurs sont propres, l'analyse des énergies des photons émis par l'échantillon nous renseigne sur sa composition chimique.

Le système d'acquisition permet l'obtention d'un spectre intensité/énergie représentatif de la nature et de la teneur des éléments atomiques présents sur un volume minimum de $1\mu\text{m}^3$. L'acquisition point par point des spectres sur une surface donnée peut être reportée sous forme d'une cartographie représentant la variation de l'intensité pour chaque élément sur la surface analysée. Cette cartographie élémentaire associe ainsi l'imagerie et l'analyse, les zones claires montrant des teneurs élevées de l'élément dosé.

4. Analyse d'images

L'analyse d'images a ici été utilisée pour déterminer, d'une part, la teneur approximative en phases secondaires ou en porosité dans les matériaux frittés et, d'autre part, la distribution en taille des grains, caractéristique d'une microstructure. Cette analyse comprend trois étapes principales : l'acquisition des images (micrographies), l'identification et l'extraction des objets (pores, phases secondaires, grains...) et enfin la mesure des paramètres caractéristiques des objets (%surfactive, taille, distribution en taille...).

La détermination de la teneur en porosité et phases secondaires débute par l'acquisition de micrographies au MEB, de façon à avoir le meilleur contraste possible entre la matrice et les pores (e- secondaires) ou la matrice et les phases secondaires (e- rétrodiffusés). L'image en niveau de gris est ensuite seuillée pour obtenir une image binaire. Le seuil de binarisation choisi conditionne de façon importante la qualité de la mesure à suivre. Enfin, les pixels noirs ou blancs sont comptés et ramenés à la résolution de l'image pour connaître la teneur surfactive de l'objet considéré.

La distribution en taille des grains peut être observée, soit sur la surface du matériau fritté, soit dans son volume en procédant à une révélation thermique. Dans ce dernier cas, la surface à analyser est polie, puis l'échantillon est introduit dans un four à une température inférieure de 50°C à la température de frittage pendant 10 à 15min. Les micrographies réalisées sur ces

échantillons présentant un faible contraste, il est préférable de reproduire manuellement les joints de grain sur un calque plutôt que de traiter directement la micrographie. Le calque est alors numérisé et l'image numérique est transformée en une image binaire. Un logiciel d'analyse d'image spécifique (Aphelion) permet d'isoler les grains, de les compter et de mesurer leur diamètre équivalent. Le traitement de l'image a été mis au point et validé après de nombreux essais pour extraire une information représentative de la microstructure réelle (Figure III.2).

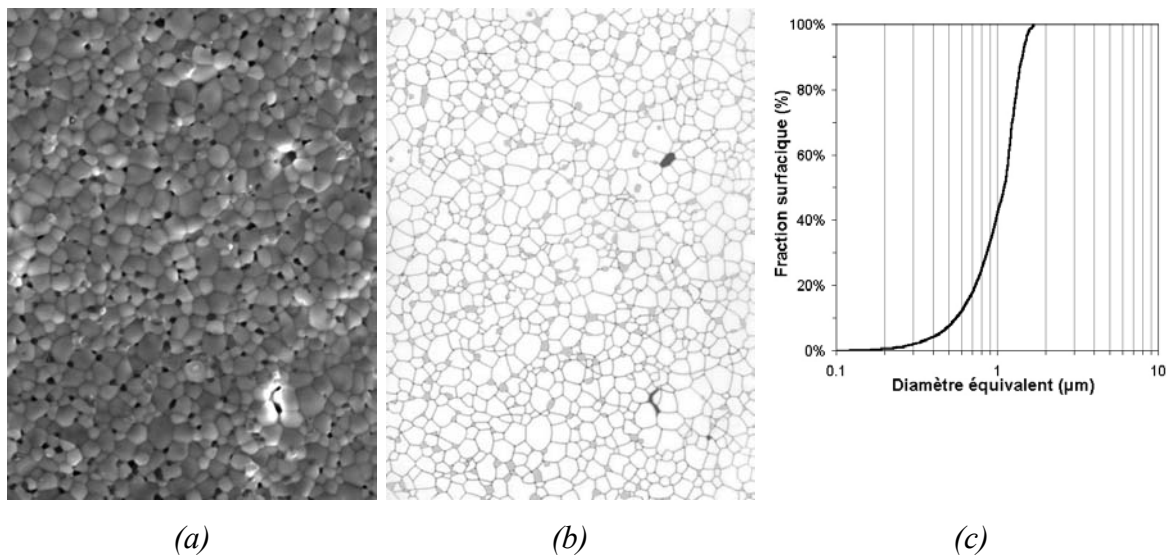


Figure III.2 : Etapes du traitement de l'image : (a) micrographie, (b) calque, (c) distribution granulaire mesurée

5. Mesure de la porosité

La porosité ouverte et la densité apparente des échantillons solides peuvent être estimées, de façon simple, par pesée hydrostatique. Cette technique consiste à infiltrer un liquide (eau) dans un échantillon poreux placé sous vide primaire puis à appliquer la loi de la poussée d'Archimède sur la mesure de la masse de l'échantillon placé dans le liquide d'infiltration.

Des mesures plus précises peuvent être effectuées par porosimétrie à mercure. Le mercure est un liquide non mouillant pour la plupart des matériaux, qui ne parvient à pénétrer dans les pores que si une pression extérieure est appliquée. Cette pression est d'autant plus élevée que le diamètre des pores est faible. En faisant varier la pression appliquée, il est donc possible de déterminer la distribution en taille de la porosité. Le porosimètre à mercure utilisé (Autopore

9215) donne également accès au taux de porosité ouverte et à la taille moyenne des interconnexions entre pores.

IV. Elaboration de membranes planaires

1. Introduction

La mise en forme de la poudre céramique par coulage en bande d'une suspension adaptée permet l'élaboration de feuilles céramiques d'épaisseur contrôlée variant de 25 μm à 1mm [90]. Ce procédé, mis au point dans les années 1950, est couramment utilisé dans le domaine de l'électronique pour la fabrication de substrats, transducteurs et condensateurs multicouches [91]. Il est particulièrement bien adapté à la réalisation de structures multicouches complexes, composées d'un empilement de feuillets de différentes natures [92,93]. Le coulage en bande offre ainsi une grande souplesse dans l'étude de l'architecture des membranes puisque les couches peuvent avoir des positions et des épaisseurs variables. L'objectif de ce paragraphe est de décrire le protocole de mise en forme par coulage en bande puis le traitement thermique permettant la réalisation de membranes planes de diamètre 25mm et d'épaisseur voisine de 1mm (Figure III.3).

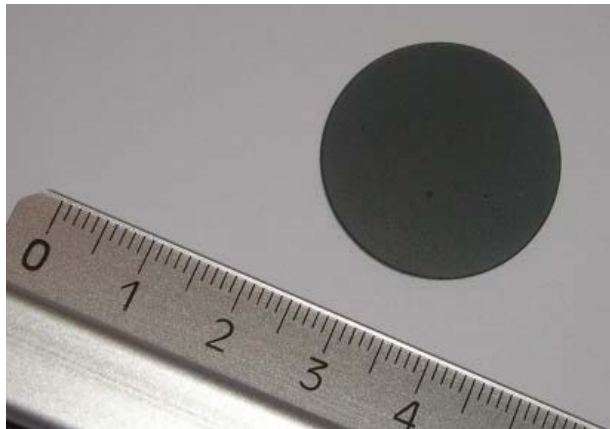


Figure III.3 : Photographie d'une membrane de géométrie plane

2. Mise en forme

2.1. Suspension de coulage

La mise en forme de la poudre céramique passe par une étape préalable de préparation d'une suspension. Les suspensions de coulage en bande [94,95] sont formulées de façon à conférer certaines propriétés à la suspension (dispersion de la poudre, rhéologie, comportement au séchage), ainsi qu'à la bande (propriétés mécaniques, arrangement des grains, aptitude à la thermocompression) et finalement à la pièce frittée (dimensions, microstructure). La poudre est mise en suspension dans un solvant à l'aide d'un dispersant. Un liant et un plastifiant sont également ajoutés pour assurer respectivement, cohésion et flexibilité à la bande après évaporation du solvant. Le choix du système organique (dispersant, liant et plastifiant) dépendra de la poudre et du solvant selon des critères mentionnés dans la littérature [94-96]. La composition de la suspension optimisée est présentée dans le Tableau III.1.

Type	Référence	Nature	Caractéristiques	Volume
Poudre		oxyde de structure pérovskite	$\rho=6,0\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $d_{50}=0,7\mu\text{m}$ $S_{spe}=6\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	25,7%
Dispersant	Beycostat® C213	ester phosphorique	$\rho=1,05\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2,0%
Solvant		éthanol butanone-2	$\rho=0,8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $\rho=0,8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	19,5% 37,7%
Liant	Degalan® LP51/07	Résine méthylméthacrylate	$\rho=1,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $T_g=122^\circ\text{C}$	8,4%
Plastifiant		dibutylphthalate	$\rho=1,04\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $T_f=-35^\circ\text{C}$	6,7%

Tableau III.1 : Composition de la suspension de coulage en bande

(ρ =masse volumique ; d_{50} =taille moyenne des grains ; S_{spe} =surface spécifique ;

T_g =température de transition vitreuse ; T_f =température de fusion)

La qualité de la suspension est fortement dépendante de l'ordre d'introduction des différents constituants et de leur homogénéisation. Le protocole optimisé (Figure III.4) favorise la désagglomération de la poudre, l'adsorption du dispersant et limite le risque de présence de bulles dans la suspension.

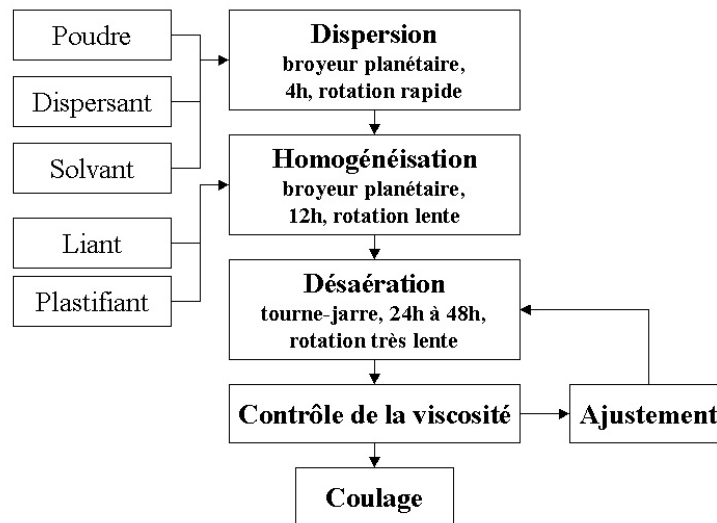


Figure III.4 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande

2.2. Coulage en bande

La suspension obtenue présente un comportement rhéologique de type rhéofluidifiant. Ce comportement est favorable au coulage qui consiste à laminer la suspension sur un support fixe à l'aide d'un sabot mobile (coulage en bande non continu, Figure III.5). La viscosité de la suspension atteint sa valeur minimale lors du passage sous le couteau qui exerce une contrainte de cisaillement, ce qui permet d'élaborer des bandes homogènes de faible épaisseur. Puis la viscosité augmente juste après le coulage, ce qui a pour avantage de réduire la sédimentation des particules dans l'épaisseur de la bande. L'évaporation du solvant conditionne grandement la qualité de la bande et doit être réalisée dans des conditions isothermes et en atmosphère confinée et saturée en solvant.

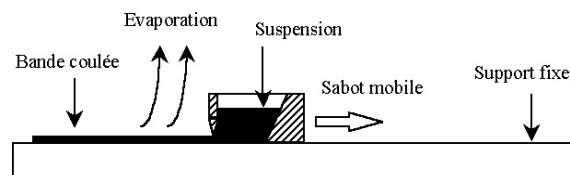


Figure III.5 : Dispositif de coulage en bande non continu [96]

Pour un rhéogramme donné, l'épaisseur finale de la bande est déterminée par la vitesse (V) du sabot, la hauteur (h) du couteau et par le retrait lors du séchage. Les bandes crues obtenues, d'épaisseur allant de $60\mu\text{m}$ à $350\mu\text{m}$, ont été coulées avec une hauteur de couteau variant entre

0,15mm et 0,80mm. La vitesse de déplacement du sabot est réglée afin de soumettre la suspension à un gradient de cisaillement (γ) équivalent à une viscosité (η) de 1Pa.s (Figure III.6), telle que :

$$V = \gamma \times h$$

Equation III.1

soit une vitesse de $0,45\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une hauteur de 0,5mm et un gradient de cisaillement de 15s^{-1} .

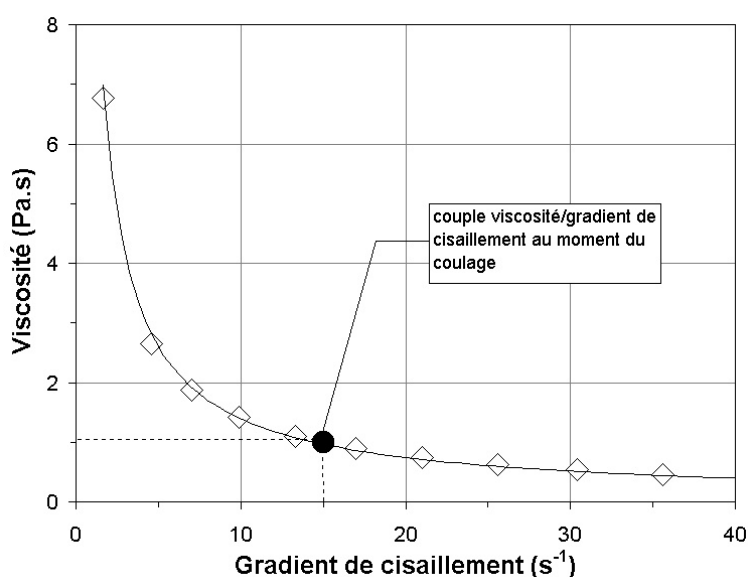


Figure III.6 : Rhéogramme de la suspension de coulage

La suspension est coulée sur un film de mylar® siliconé afin de faciliter le décollement de la bande. Après séchage, la qualité de la bande est évaluée en fonction de son homogénéité, son épaisseur, sa flexibilité et sa densité en cru.

2.2.1. Découpe et thermocompression

Les bandes, de dimensions 10cm×80cm, sont découpées à l'aide d'un emporte pièce pour produire des disques de diamètre 30mm. Ces disques, provenant de la même bande ou de bandes différentes, sont ensuite empilés en fonction de l'architecture souhaitée. L'empilement réalisé est placé dans une matrice de pressage puis thermocompressé. La température de thermocompression doit être légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de la phase organique pour permettre le déplacement des particules et la relaxation des contraintes de séchage. Le cycle de pressage doit permettre l'obtention de pastilles cohésives

dont la densité géométrique est supérieure à celle de la bande crue. Pour le système liant/plastifiant utilisé, une température de 65°C et une pression de 50MPa permettent d'obtenir des pastilles dont la densité relative après frittage avoisine les 100% [92].

2.3. Protocole adapté à la réalisation de couches poreuses

L'élaboration de membranes céramiques poreuses peut être réalisée par différentes techniques conduisant à des tailles de pore extrêmement variées, allant de quelques dizaines de nanomètre pour des procédés sol-gel à plusieurs dizaines de micron par réticulation d'une mousse céramique [97]. Afin d'assurer la stabilité thermodynamique des pores, il est nécessaire que la porosité introduite soit de taille supérieure à celle des grains d'au moins un ordre de grandeur, soit de quelques dizaines de microns. D'autre part, la couche poreuse est amenée à être cofrittée avec une couche dense et doit donc présenter un retrait au frittage similaire. Le procédé le plus enclin à respecter ces spécifications est l'ajout de particules porogènes qui seront éliminées lors du traitement thermique en laissant des pores interconnectés dans la structure. La porosité créée dans le matériau fritté dépend de la fraction volumique de porogène introduite ainsi que de ses caractéristiques morphologiques (forme, taille, distribution en taille).

Un autre avantage de cette technique est d'être parfaitement adaptée au coulage en bande, le protocole opératoire se différencie simplement de celui exposé précédemment (Figure III.4) par l'ajout d'un volume donné de porogène en fin d'homogénéisation. Le choix du porogène doit être cohérent avec la porosité finale souhaitée : une porosité homogène en taille et interconnectée nécessite une distribution en taille des particules porogènes serrée et une fraction volumique introduite supérieure au seuil de percolation. Toutefois, il est nécessaire de prendre en compte d'autres critères, liés au protocole d'élaboration, tels que la non solubilité du porogène dans le solvant, la compatibilité avec les espèces organiques, la conservation de la densité en crue du squelette céramique et l'absence de résidus après traitement thermique. Certains amidons d'origine végétale remplissent pleinement ces exigences et ont été utilisés avec succès pour la réalisation de matériaux poreux par coulage en bande [92,98]. Les amidons utilisés dans cette étude sont un amidon de maïs et de féculé de pomme de terre dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.2.

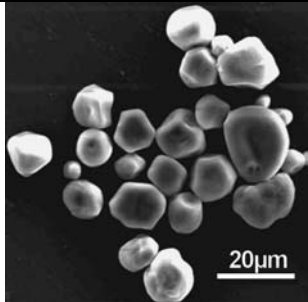
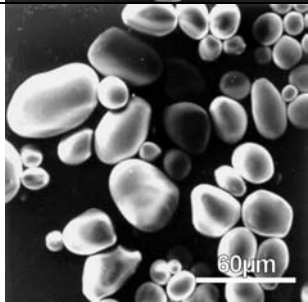
Porogène	d ₅₀	Origine	Humidité (%massique)	Perte au feu (650°C)	Micrographie
Amidon de maïs	14µm	Roquette Frères	10 à 15%	>99,9%	
Fécule de pomme de terre	40µm	Roquette Frères	17 à 22%	>99,7%	

Tableau III.2 : Caractéristiques des deux amidons utilisés comme agent porogène dans les suspensions de coulage

Guillot [92] a précédemment montré que les bandes de coulage, contenant des particules porogènes de 15µm pour une taille de grain céramique submicronique, présentent une densité en cru élevée tant que le volume de porogène introduit ne dépasse pas 40%, teneur au-dessus de laquelle des défauts d'empilement apparaissent. Ce même système d'empilement bimodal montre une porosité faiblement interconnectée après frittage pour des taux de porogène inférieurs à 30% volumique. C'est pourquoi nous avons choisi d'ajouter aux suspensions, une fraction volumique de porogène variant entre 30 et 40%. Compte-tenu de la forme équiaxe des particules porogènes, le frittage du matériau devrait conduire à une taille moyenne des pores légèrement inférieure et à un taux de porosité semblable à la taille et au volume du porogène introduit [99,100].

L'humidité naturelle des poudres d'amidon implique de les étuver avant de les ajouter aux suspensions. Les bandes séchées seront conservées en milieu anhydre pour éviter toute reprise d'eau et gonflement des particules de porogènes.

3. Déliantage

Le frittage des membranes doit être précédé d'un traitement thermique, à plus basse température, destiné à pyrolyser les espèces organiques et à ne conserver que le squelette granulaire. L'émission de gaz, résultant de la décomposition ou de la combustion des organiques, peut générer une surpression dans la membrane qui conduira à sa ruine si elle est supérieure à la résistance du matériau cru. Il est donc préférable d'appliquer une vitesse de montée en température lente (typiquement $<0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pour que le volume gazeux soit évacué progressivement.

Le liant (Degalan® LP51/07) et le plastifiant (DBP) sont entièrement dégradés à 350°C sous air. Les amidons nécessitent une température de déliantage supérieure (600°C) mais qui conduit également à la dégradation totale du composé [92]. Finalement, le cycle thermique de déliantage différera selon que la membrane contienne ou non des porogènes (Tableau III.3).

Type de membrane	Rampe 1		Rampe 2		Palier 1		Rampe 3	
	Vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Durée (h)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Vitesse ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)
Avec porogène	4	90	0,3	400	1	400	20	amb.
Sans porogène	4	90	0,3	650	1	650	20	amb.

Tableau III.3 : Cycle thermique de déliantage

V. Frittage et microstructures

1. Introduction

Le traitement de frittage est destiné à consolider le compact de poudre en une membrane dont l'arrangement granulaire est dense et cohésif. Il conditionne en grande partie la microstructure et les propriétés de la membrane et doit donc faire l'objet d'une attention particulière.

Les deux mécanismes principaux qui interviennent au cours du frittage sont la densification et la croissance/coalescence granulaire dont les forces motrices sont respectivement la diminution de l'énergie des surfaces et de celle des joints de grains. Un

frittage densifiant est fortement souhaité dans le cas des membranes, afin de conserver une taille de grain voisine de la taille initiale. La nature, la taille et la morphologie de la poudre, synthétisée selon le protocole décrit dans le chapitre précédent, sont plutôt favorables à un frittage homogène et densifiant mais le cycle de frittage (température maximale, palier, vitesse de montée et atmosphère) joue également un rôle important.

Ce paragraphe décrit les principaux paramètres qui influencent la microstructure de la membrane (LSFG), en terme d'homogénéité chimique, de porosité et de taille de grains. La dernière partie expose le protocole mis en place pour contrôler la microstructure par ajout d'une seconde phase dans la matrice.

2. Frittage

2.1. Frittage sous air

Une étude préliminaire a été menée pour évaluer le retrait des matériaux crus au cours d'un traitement thermique de frittage sous air (Figure III.7). Le frittage naturel de la membrane à 1300°C pendant 2 à 3h conduit à un retrait linéaire de l'ordre de 16 à 18% et à une densité relative apparente supérieure à 95%.

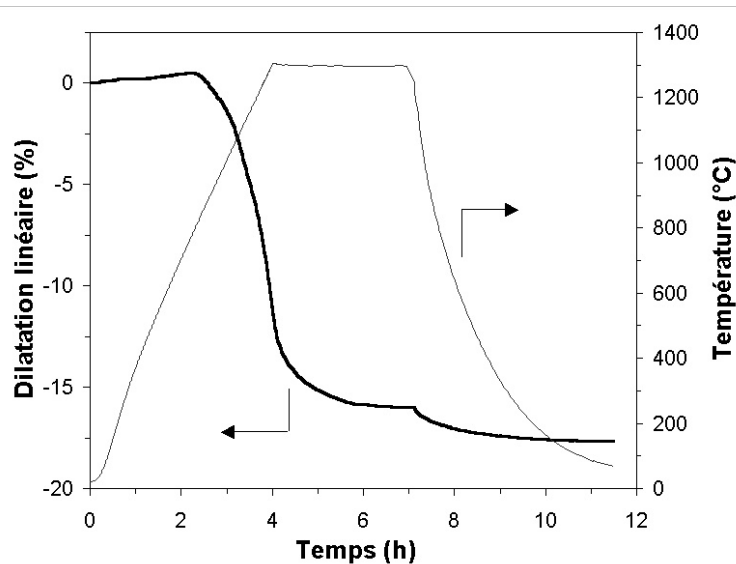


Figure III.7 : Suivi du retrait au frittage d'une poudre compactée (LSFG)

La microstructure résultant de ce cycle de frittage a été observée et cartographiée dans le volume d'une membrane fracturée et polie (Figure III.8). Si la porosité correspond bien à celle mesurée (<5%), le matériau présente des inhomogénéités de composition chimique sous forme d'inclusions de 0,5 à 6µm dans la matrice. La cartographie élémentaire de la surface montre deux types d'inclusions, les unes riches en fer et gallium, les autres en strontium et gallium.

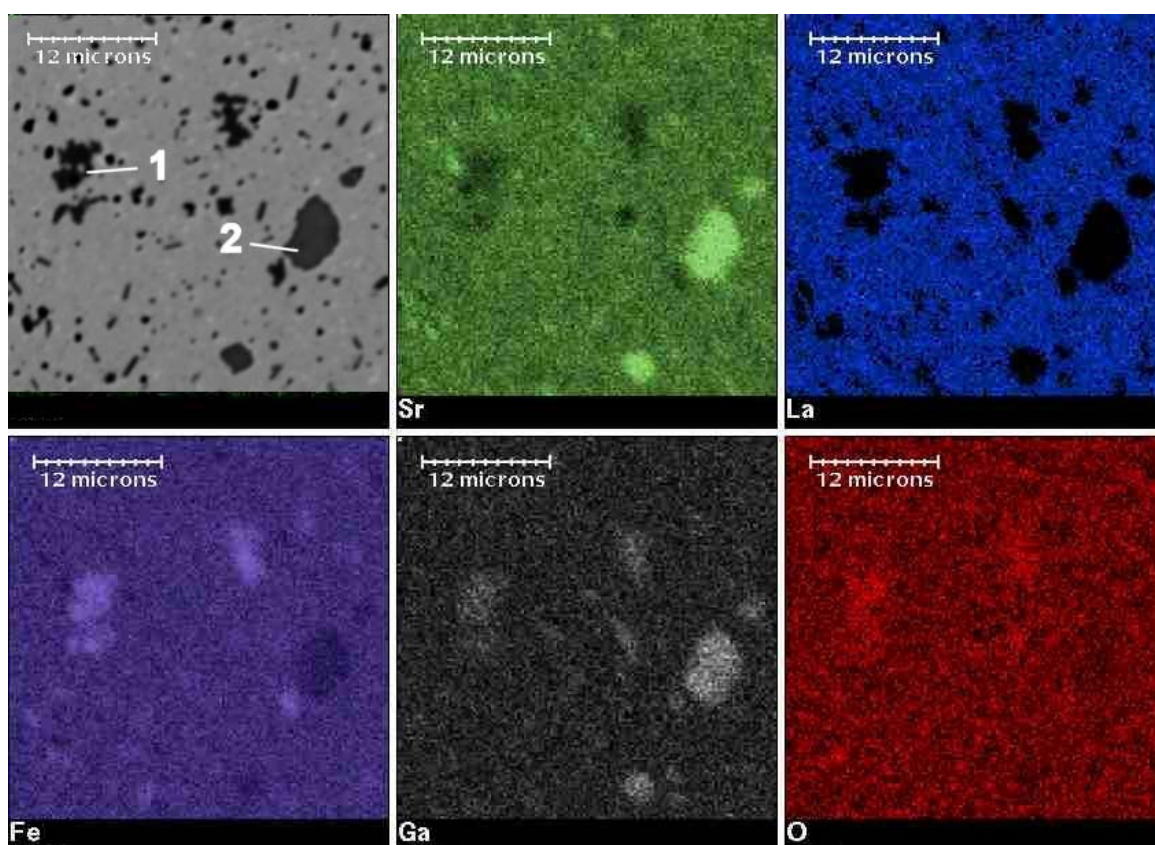


Figure III.8 : Cartographie élémentaire d'une membrane LSGF frittée sous air : de gauche à droite puis de haut en bas : micrographie de la zone analysée (e^- secondaires), répartitions du strontium, lanthane, fer, gallium et oxygène

L'analyse EDS des inclusions (Tableau III.4) permet de faire des hypothèses quant à leur nature. Les composés chimiques $Fe_{2-x}Ga_xO_3$ et $(La,Sr)(Fe,Ga)_2O_3$ pourraient correspondre respectivement aux inclusions de type 1 et de type 2 (cf. Figure III.8). La présence de ces phases secondaires appauvrit significativement la matrice en élément gallium, ce qui peut avoir des conséquences sur les propriétés de conduction de la membrane.

	La	Sr	Fe	Ga	O
LSFG	37,37%	15,84%	22,95%	3,18%	20,4%
Matrice	37,82%	14,41%	22,46%	2,05%	18,1%
Inclusion 1	2,50%	6,96%	43,98%	15,41%	23,9%
Inclusion 2	1,26%	30,04%	16,14%	23,11%	20,8%

Tableau III.4 : Dosage élémentaire, par analyses EDS, des zones de la membrane présentant un contraste chimique

La présence de phases secondaires est inhérente au protocole de synthèse par réaction à l'état solide, qui ne permet pas une parfaite homogénéisation des précurseurs. Des essais de calcinations successives de la poudre pérovskite attritée ont permis de diminuer le taux global de phases secondaires mais sans les éliminer totalement. De plus, cette répétition des attritions (jusqu'à quatre) entraîne une pollution par les billes de broyage. De même, l'augmentation des températures de synthèse ou de frittage n'apporte pas de solution et conduit même à une croissance des phases secondaires dans la matrice au détriment de la matrice pérovskite.

Les caractérisations par DRX présentées dans le chapitre précédent (Figure II.14) indiquent une influence de l'atmosphère de calcination sur la présence de phases secondaires dans la poudre (présence de pics de faible intensité non indexés à la structure pérovskite). Ces phases secondaires ne sont plus détectables sur les diagrammes du composé LSFG recalciné sous argon ou argon hydrogéné, soit parce qu'elles sont instables aux faibles pressions partielles d'oxygène, soit parce qu'elles sont dissoutes dans la phase pérovskite. Cette observation nous a donc conduit à étudier le frittage sous atmosphère à faible pO_2 dans le but de réduire le volume de phases secondaires.

2.2. Frittage sous atmosphère contrôlée

Le frittage des membranes est réalisé sous atmosphère contrôlée par le biais d'un balayage gazeux dans le four de frittage. La pression partielle d'oxygène dans le four peut être modifiée à l'aide de bouteilles d'azote et d'oxygène et de deux débitmètres volumiques.

Dans un premier temps, les membranes ont été frittées sous balayage d'azote ($pO_2 \approx 10^{-5}$ MPa) et selon le même cycle thermique que précédemment. Les microstructures des membranes diffèrent de façon significative de celles obtenues sous air (Figure III.9). D'une

part, la membrane présente des pores sphériques de grande taille (jusqu'à $60\mu\text{m}$) et d'autre part, la taille des grains a fortement augmenté (5 à $15\mu\text{m}$). La composition chimique du matériau est homogène sur l'ensemble du volume de la membrane (aucune phase secondaire). Pour éliminer tout risque de défauts liés à la mise en forme ou au déliantage, l'expérience a été répétée sur un même compact fragmenté et dont un fragment a été fritté sous air et l'autre sous N_2 , pour finalement conduire au même résultat de divergence microstructurale. Une autre série d'essais a montré que les tailles des grains (d_g) et des pores (d_p) augmentaient avec le temps de palier à 1300°C : de $d_g=10\mu\text{m}$ et $d_p=60\mu\text{m}$ pour 2h de palier, jusqu'à $d_g=60\mu\text{m}$ et $d_p=400\mu\text{m}$ pour 4h de palier, le volume poreux restant quasiment constant.

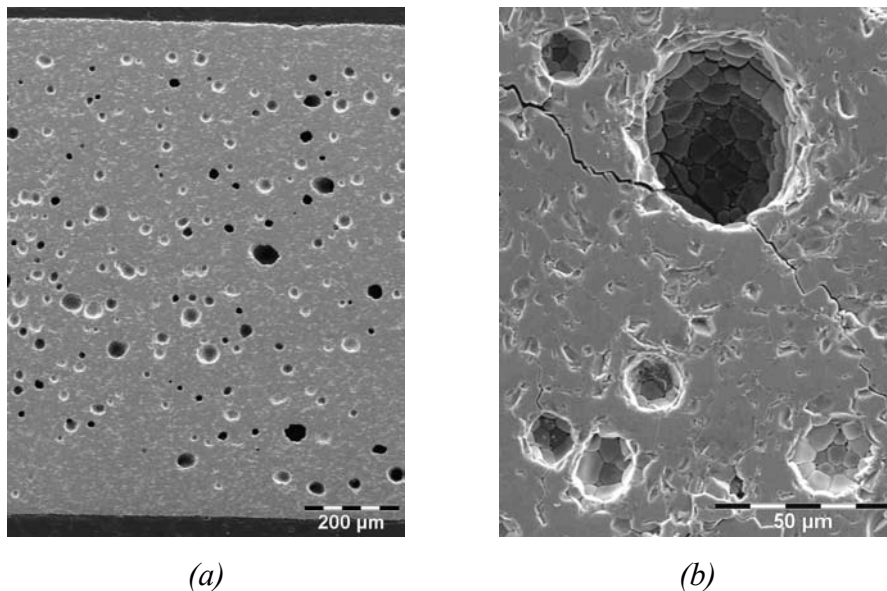
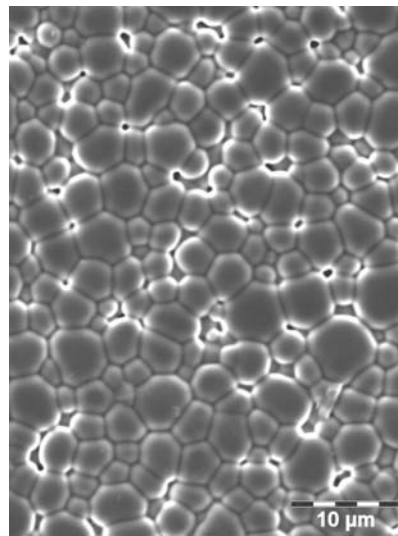


Figure III.9 : Micrographies de la coupe transversale d'une membrane LSFG frittée (1300°C - 2h - N_2) : (a) coupe transversale sur toute l'épaisseur, (b) détail de la microstructure.

Ces caractéristiques microstructurales particulières peuvent être expliquées par les propriétés du matériau dont la stœchiométrie en oxygène évolue avec le couple (T, p_{O_2}) de l'enceinte thermique. Le matériau est susceptible de céder de l'oxygène dès 400°C et de façon continue avec l'augmentation de température. Une hypothèse est que le volume gazeux n'est plus évacué hors de la matrice au cours du frittage et que les bulles de gaz emprisonnées grossissent alors par coalescence. La croissance granulaire observée lors du frittage sous N_2 , est probablement un effet de l'augmentation des cinétiques de transport de matière et/ou de la

mobilité des joints de grains, résultant d'une plus grande conductivité des ions oxyde lorsque la concentration en lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin augmente. Cette croissance granulaire s'effectue au détriment des phases secondaires qui sont consommées par la phase pérovskite sous-stœchiométrique en oxygène. En résumé, si le frittage sous N_2 permet de s'affranchir de la présence de phases secondaires dans la matrice, la microstructure de celle-ci est profondément affectée et inadaptée à l'utilisation des membranes.

Si, comme supposé, la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère conditionne la microstructure du matériau, il semble intéressant de trouver un état intermédiaire entre les microstructures fines résultant d'un frittage sous air ($p_{O_2}=2,1.10^{-2}MPa$) et d'un frittage sous azote ($p_{O_2}\approx 10^{-5}MPa$). Le choix d'un mélange gazeux à 10% d'oxygène et 90% d'azote ($p_{O_2}=10^{-2}MPa$) permet d'obtenir un matériau exempt de phases secondaires et de pores de grande taille (Figure III.10).



*Figure III.10 : Micrographies d'une membrane LSGF frittée
(1300°C-2h-10%O₂/90%N₂)*

Les microstructures obtenues montrent des grains de taille comprise entre 2 et 6µm, ainsi qu'une porosité intergranulaire de taille similaire et susceptible d'être dommageable pour les propriétés mécaniques de la membrane. D'autre part, les conditions de frittage (température et durée de palier) agissent de façon conséquente sur la microstructure du matériau (Tableau

III.5) qui souffre d'une baisse de densité et d'une augmentation de la taille des grains lorsque les températures de frittage dépassent 1300°C.

Frittage	Taille de grain (μm)	Densité relative (%)
1250°C - 1h	1-2	88%
1250°C - 2h	1-2	95%
1300°C - 2h	2-6	95%
1350°C - 1h	3-7	93%
1350°C - 2h	7-12	90%
1350°C - 4h	15-30	87%

Tableau III.5 : Influence des conditions de frittage sur la microstructure du matériau LSFG.

L'atmosphère de frittage est fixée à $p_{O_2}=10^{-1}$ bar ($=10^{-2}$ MPa).

Pour remplir le cahier des charges microstructural de la membrane, il faut pouvoir contrôler la microstructure du matériau (i) en réduisant la taille des grains à 1 μm tout en conservant une densité élevée, (ii) en étant peu tributaire des conditions de frittage (température maximale et durée de palier) pour être plus souple dans le choix du cycle à adopter lors du co-frittage.

3. Contrôle de la microstructure

3.1. Introduction

La croissance granulaire intervient principalement au cours du dernier stade du frittage avec une porosité majoritairement fermée. Lors de cette étape, la croissance granulaire s'explique par la migration des joints de grains qui se déplacent à l'opposé de leur centre de courbure [101]. Si la porosité reste intergranulaire, c'est-à-dire qu'elle reste localisée aux joints de grains au cours du déplacement, les pores de petite taille finissent par coalescer pour former des pores de taille plus importante qui sont autant de défauts susceptibles d'affaiblir la résistance mécanique de la membrane (cf. Figure III.10).

La croissance granulaire peut être réduite par la présence d'une seconde phase localisée aux joints de grains et qui réduira leur mobilité. Cette seconde phase qui "épingle" le joint de grain, peut être un pore, un précipité ou une phase insoluble dans la matrice ajoutée intentionnellement. Les grains de cette dernière phase sont appelés "inclusions" ou "dispersoïdes" ou encore "agent de blocage". Lange [102] a montré que la taille des inclusions

doit être au moins 1,5 fois inférieure à la taille des grains de la matrice pour avoir un effet bloquant. Zener [103] a établi pour la première fois une relation entre la taille stabilisée des grains de la matrice avec la taille et la fraction volumique des inclusions.

L'emploi d'une seconde phase dans un matériau conducteur mixte est peu fréquente dans la littérature. Kharton [104] a montré que l'ajout de particules Al_2O_3 dans une matrice $\text{SrFe}_{0,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ conduisait à des phases secondaires (SrAl_2O_4 , SrAl_3O_4 ...) insolubles dans la matrice et améliorant le comportement au frittage et la perméabilité des membranes. Li [105] propose d'ajouter ZrO_2 et BaO à une matrice $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ pour former un composé BaZrO_3 inclusionnaire au cours du frittage. La membrane présente alors une microstructure fine, des propriétés mécaniques améliorées et des flux plus importants. Des brevets d'inventions [106,107] revendiquent également la présence de sous-produits de réaction dans la matrice qui ont pour conséquence l'amélioration des propriétés thermomécaniques des membranes.

3.2. Choix d'un dispersoïde et protocole

Le choix de la phase inclusionnaire dépend de la nature de la matrice et des conditions de frittage :

- elle doit être inerte chimiquement avec le matériau de la matrice,
- elle doit être stable dans les conditions de frittage (température et atmosphère),
- elle doit présenter un comportement dilatométrique en adéquation avec celui de la phase principale afin de ne pas générer de contraintes au sein du matériau.

Dans un premier temps, les matériaux candidats ont été choisis à l'issue d'un test de réactivité avec LSFG. Les mélanges iso-volumiques de poudres LSFG et dispersoïdes ont été calcinés à 1300°C pendant 2h sous N_2 , pour être caractérisés par DRX. Ce test a permis de dégager une série de matériaux susceptibles d'être utilisés : MgO , $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, SrAl_2O_4 , $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, BaTiO_3 . D'autres au contraire ont été rejetés : Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 et SiC puisqu'ils réagissaient plus ou moins fortement avec LSFG. Parmi cette liste de matériaux, nous retiendrons MgO qui est souvent utilisé en tant que support poreux pour membrane conductrice mixte [77,78] et $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ dont les propriétés piézo-électriques sont susceptibles d'améliorer la ténacité de la membrane bien qu'aucune explication satisfaisante n'ait été donnée [108,109].

La taille et la fraction volumique du dispersoïde introduit dans la matrice pérovskite dépendent de la microstructure souhaitée. La microstructure sera d'autant plus fine que les particules dispersoïdes introduites seront nombreuses et de petite taille [103]. Etant donnée la nature isolante de la phase introduite et pour ne pas compromettre la diffusion ionique de l'oxygène dans la membrane, la fraction volumique de dispersoïde ne doit pas dépasser le seuil de percolation. Une fraction volumique entre 1% et 15% semble dans ce cas appropriée. D'autre part, la taille des grains de la phase LSGF devant être voisine de $1\mu\text{m}$ à l'issue du frittage, il est nécessaire d'utiliser une poudre de la phase secondaire avec une taille de grains inférieure à $0,6\mu\text{m}$. Enfin, les dispersoïdes doivent être répartis de façon homogène dans la matrice, ce qui peut être obtenu en introduisant la poudre dans la suspension de coulage lors de l'étape de dispersion (cf. Figure III.4).

3.3. Microstructure des matériaux biphasés

3.3.1. Influence de la nature du dispersoïde

Les microstructures des membranes biphasées contenant respectivement 5%volumique de magnésie MgO (noté LSGF/5M) et 5%volumique d'oxyde mixte de strontium et niobium $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (noté LSGF/5SN) sont données sur la Figure III.11.

La taille des grains de la matrice est considérablement diminuée par rapport à celle d'une membrane sans dispersoïde frittée dans les mêmes conditions et ceci, malgré l'atmosphère de frittage favorisant la croissance granulaire (N_2). Les inclusions de magnésie sont visibles aux joints de grains sous la forme de grains sombres. Le contraste chimique est faible dans le cas du mélange LSGF/ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ soit à cause de la faible différence des masses atomiques des atomes des deux phases, soit à cause d'une dissolution du composé dans la matrice.

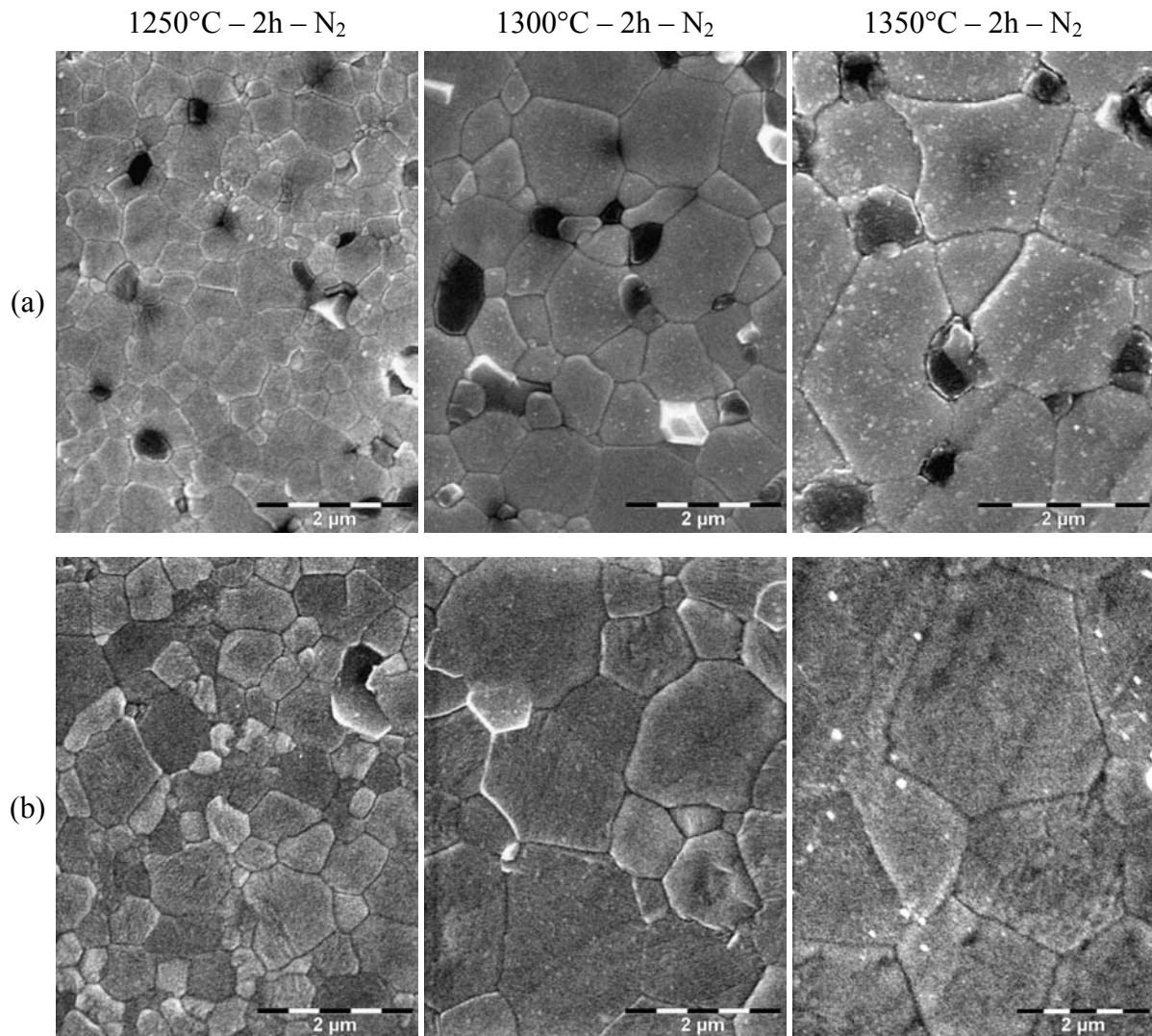


Figure III.11 : Micrographies de membranes LSFG contenant 5% volumique de dispersoïde en fonction des conditions de frittage : (a) LSFG/5M, (b) LSFG/5SN

Une étude de la possible dissolution des phases secondaires dans la matrice LSFG a été entreprise par DRX. L'indexation directe des diagrammes ne permet pas de faire ressortir suffisamment les phases inclusionnaires pour juger de leur quantité, en effet, les pics diffractés par ces phases n'excèdent pas 5% de l'intensité du pic principal de la pérovskite. Par contre, si les inclusions sont partiellement dissoutes dans la matrice, le volume de la phase pérovskite doit évoluer en fonction du volume et de la nature des cations entrant en solution solide dans le réseau cristallin. Le paramètre a et le volume V de la maille pérovskite ont alors été mesurés pour des teneurs en dispersoïdes variant entre 0 et 15% volumique (Figure III.12).

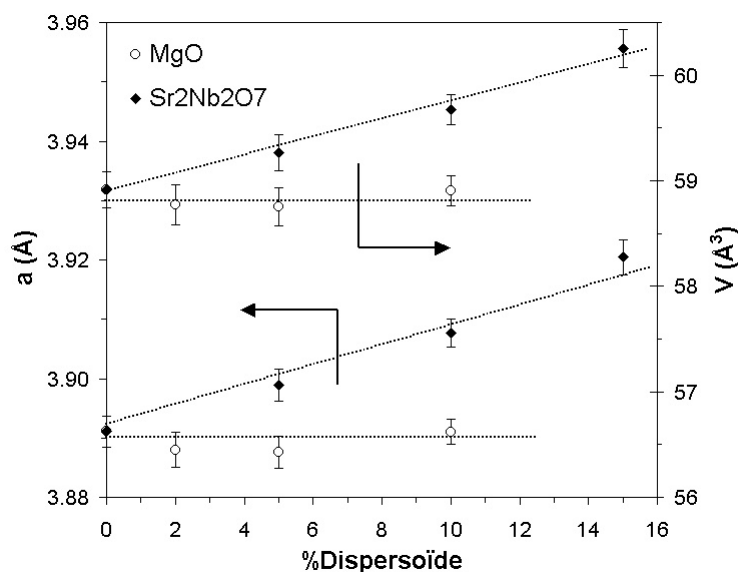


Figure III.12 : Evolution du paramètre a et du volume V de la maille pérovskite en fonction de la teneur volumique et de la nature du dispersoïde introduit dans le matériau LSFG

Une partie de la phase $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ entre en solution solide dans la structure pérovskite puisque son volume augmente linéairement avec le taux de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ introduit. La taille du cation Nb^{5+} ($0,64\text{\AA}$ en coordinence [6]) autorise son insertion sur le site B de la pérovskite, ce qui a probablement comme conséquence de compenser l'excès de charges négatives induites sur le site A et finalement de diminuer le taux de lacunes d'oxygène dans le matériau (cf. Chapitre II -II.2.1). Au contraire, le matériau LSFG ne semble pas affecté par la phase MgO dont la taille du cation Mg^{2+} ($0,72\text{\AA}$ en coordinence [6]) n'est pas compatible avec les sites A et B du réseau.

3.3.2. Influence de la teneur en dispersoïde (MgO)

Les résultats expérimentaux présentés dans cette partie ont été menés dans les conditions optimales de frittage mises en évidence dans les paragraphes précédents, soit une atmosphère contrôlée telle que $p_{\text{O}_2}=10^{-1}\text{bar}$ (10^{-2}MPa) et l'emploi d'un dispersoïde inerte vis-à-vis de la matrice : MgO.

La poudre de magnésie (pureté >99%, periclase, Sigma Aldrich Chemical) est broyée par attrition pour atteindre une distribution granulairre serrée centrée sur $0,5\mu\text{m}$. Un volume donné de MgO est introduit dans les suspensions de coulage et la membrane est mise en forme et

frittée selon le protocole usuel. Le matériau composite LSFG/MgO obtenu sera référencé LSFG/xM, x représentant le pourcentage volumique de MgO ($x=0, 2, 5$ ou 10). La microstructure du matériau LSFG/5M élaboré dans ces conditions et fritté à 1300°C pendant 2h montre une répartition homogène des grains de magnésie situés aux joints de grains et une matrice dense (Figure III.13).

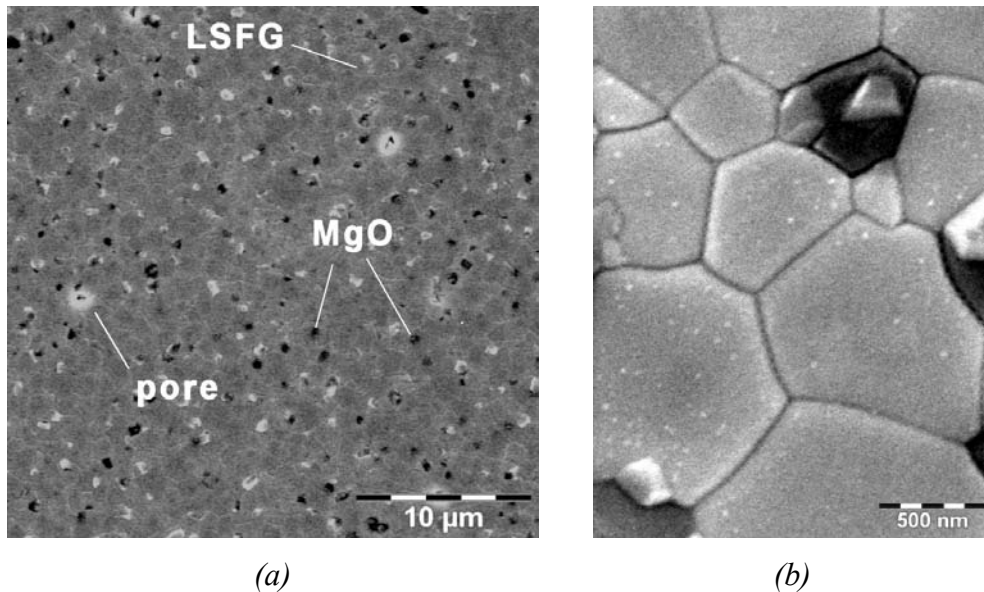


Figure III.13 : Micrographies d'une membrane LSFG/5M frittée (1300°C -2h- $90\%N_2/10\%O_2$): (a) Répartition des inclusions et de la porosité, (b) détail d'une inclusion de magnésie intergranulaire

L'influence de la fraction volumique de magnésie sur la densité relative apparente des membranes a été évaluée (Figure III.14). Alors que le cycle de frittage du matériau LSFG doit être contrôlé précisément pour éviter une baisse de la densité, probablement liée au grossissement granulaire qui survient avant la densification totale, l'introduction de magnésie permet d'obtenir des densités relatives élevées ($>95\%$) au-dessus de 1250°C . Un volume de magnésie supérieur à 5% apparaît préjudiciable à la densification pour des basses températures inférieures à 1300°C .

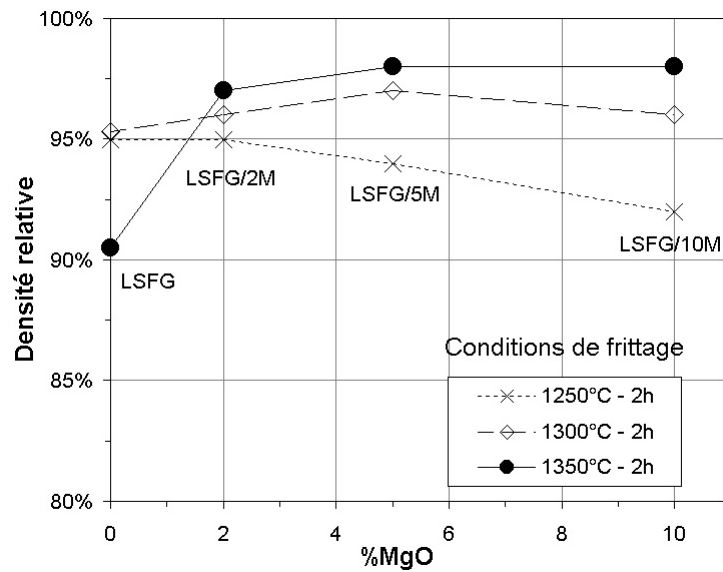


Figure III.14 : Influence de la fraction volumique de dispersoïde (MgO) sur la densité relative apparente des membranes pour différentes conditions de frittage ($pO_2=10^{-2}$ MPa)

Les microstructures des membranes frittées à 1300°C pendant 2h sous 10%O₂ sont également très différentes lorsque la teneur volumique en dispersoïdes augmente de 0 à 10% (Figure III.15). Une teneur en magnésie inclusionnaire de l'ordre de 2% volumique permet de réduire la taille moyenne des grains d'un facteur 2 : de 3,6µm pour LSFG à 1,8µm pour LSFG/2M. Les diamètres médians des grains de LSFG/5M et LSFG/10M mesurés par analyse d'images (cf. § III.4) sont respectivement de 1,1µm et 1,0µm et donc proches de ceux de la poudre initiale. La magnésie joue donc bien son rôle de blocage de la croissance granulaire.

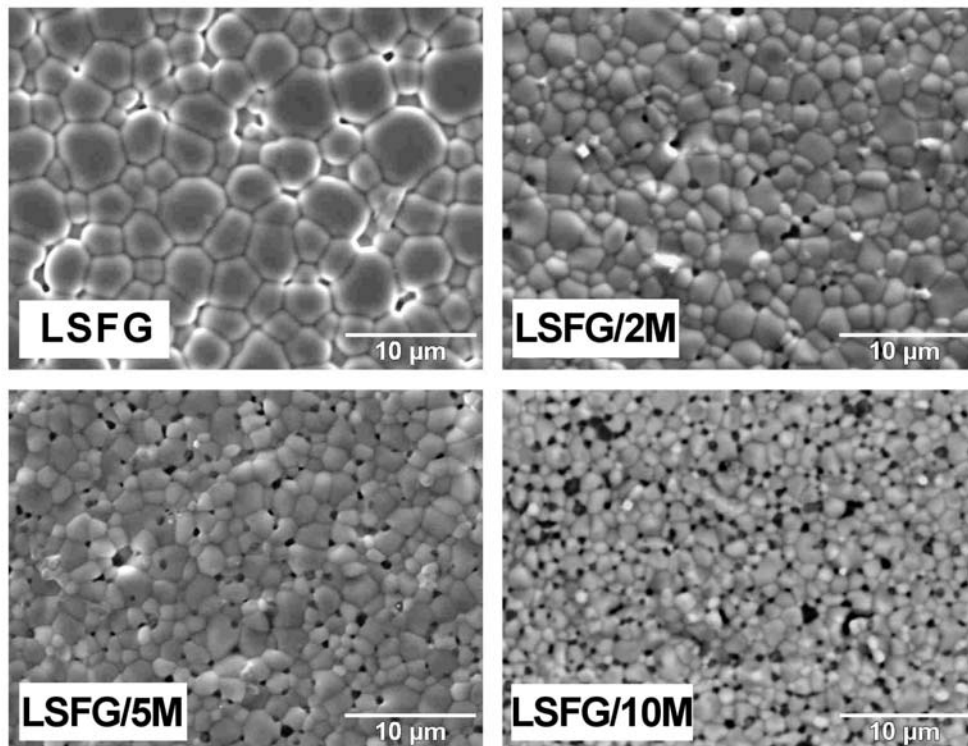


Figure III.15 : Micrographies des membranes LSFG/xM frittée (1300°C-2h- $pO_2=10^{-2}$ MPa) en fonction de la fraction volumique x de magnésie ($x=0, 2, 5$ et 10%volumique)

Les distributions granulaires des échantillons ont été mesurées par analyse d'image (cf. § III.4). Les tailles moyennes des grains varient en fonction de la teneur en dispersoïde (Figure III.16) en accord avec l'équation suivante (loi de Zener modifiée) :

$$D = k.r.\left(\frac{x}{100}\right)^{-n} \quad \text{Equation III.2}$$

où D est le diamètre stabilisé des grains de la matrice, r et f sont respectivement le rayon et la fraction volumique des particules de la phase secondaire, k est une constante de proportionnalité (dépendant du rayon de courbure du joint ou du degré de contact entre les inclusions et les joints de grains [110,111]) et n dépend de la position des inclusions ($n=1/2$ pour des inclusions majoritairement situées aux arêtes communes à plusieurs grains [112] ; $n=1/3$ pour des inclusions situées au sommet des grains [113]).

La taille des grains du matériau fritté peut ainsi être contrôlée par la taille et la fraction volumique de la poudre de magnésie. Dans notre système et pour nos conditions de frittage, la meilleur accord avec l'équation III.2 est obtenu pour $k=1,64$ et $n=0,41$.

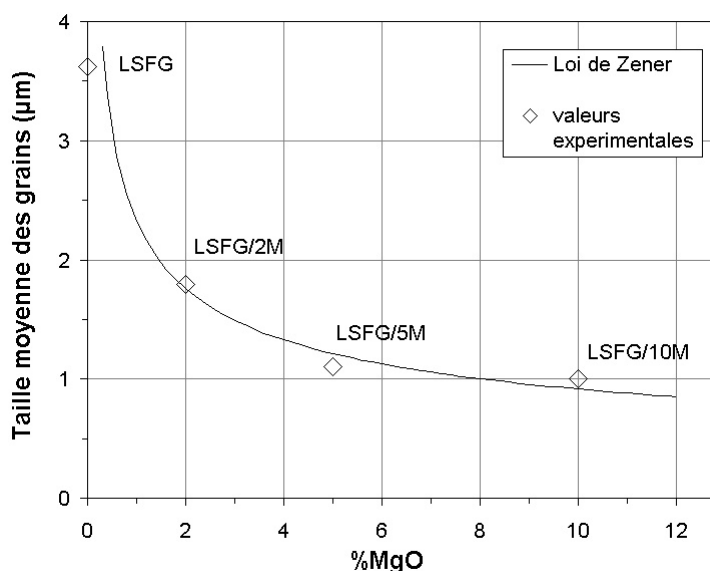


Figure III.16 : Taille moyenne des grains de la matrice LSFG en fonction de la fraction volumique de magnésie introduite

4. Conclusion

Le contrôle de la microstructure des membranes (taille de grains, porosité, phases secondaires) est essentiel pour respecter le cahier des charges imposant un matériau homogène, dense et de taille de grains micronique. Le frittage naturel sous air du matériau LSFG, synthétisé par le protocole de réaction à l'état solide présenté dans le chapitre précédent, ne permet pas d'obtenir une microstructure homogène, notamment à cause de la présence de sous-produits de réaction dans la matrice. Il a été démontré que ces phases secondaires sont dissoutes dans la matrice pérovskite lors du frittage sous atmosphère neutre (N_2). En contre partie, la taille des grains augmente considérablement et le matériau présente des pores sphériques de grande taille.

La pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de frittage peut être ajustée de façon à conserver l'homogénéité chimique et microstructurale de la membrane [114]. Un matériau fritté sous $pO_2=10^{-1}$ bar présente une microstructure exempte de phases secondaires et de pores

de grande taille. La taille moyenne des grains et la porosité intergranulaire du matériau restent cependant élevées.

L'introduction d'une seconde phase dispersoïde permet de contrôler la microstructure de la membrane tout en conservant un degré de liberté dans le cycle de frittage [115,116]. Une microstructure fine (grains < 2 μm), homogène et dense (>95%), peut être obtenue par l'ajout d'inclusions de magnésie ($d_{50}=0,5\mu\text{m}$) à hauteur de 5% volumique, pour des températures de frittage variant entre 1275 et 1350°C sous $p\text{O}_2=10^{-1}\text{bar}$.

VI. Co-frittage et architecture

1. Introduction

Les travaux exposés dans le paragraphe précédent ont permis de réaliser des membranes denses, d'épaisseurs supérieures à 0,5mm, avec un cycle de frittage "flexible", c'est-à-dire tolérant une gamme de températures et de paliers pour lesquels la microstructure évolue peu. Les membranes peuvent alors évoluer vers une architecture plus complexe, comprenant un assemblage de couches de différentes microstructures et compositions chimiques.

Ce paragraphe décrira l'élaboration d'une membrane asymétrique, c'est-à-dire composée d'une couche dense de faible épaisseur et d'une couche poreuse support, ces couches étant élaborées soit à partir du même matériau (LSFG), soit à partir de deux matériaux distincts (LSFG/LSFT). Puis, une couche catalytique viendra compléter l'ensemble pour former un tricouche. Le choix de la composition et de la microstructure de la couche catalytique sera discuté en fin de chapitre.

2. Membranes asymétriques

2.1. Couche poreuse

La couche poreuse a été réalisée par l'ajout d'un corps porogène (amidon de maïs ou féculé de pomme de terre) aux suspensions de coulage en bande comme indiqué précédemment (cf. § IV.2.3). Après déliantage et frittage, la porosité est répartie de façon homogène, interconnectée et débouchant sur la surface de la membrane (Figure III.17).

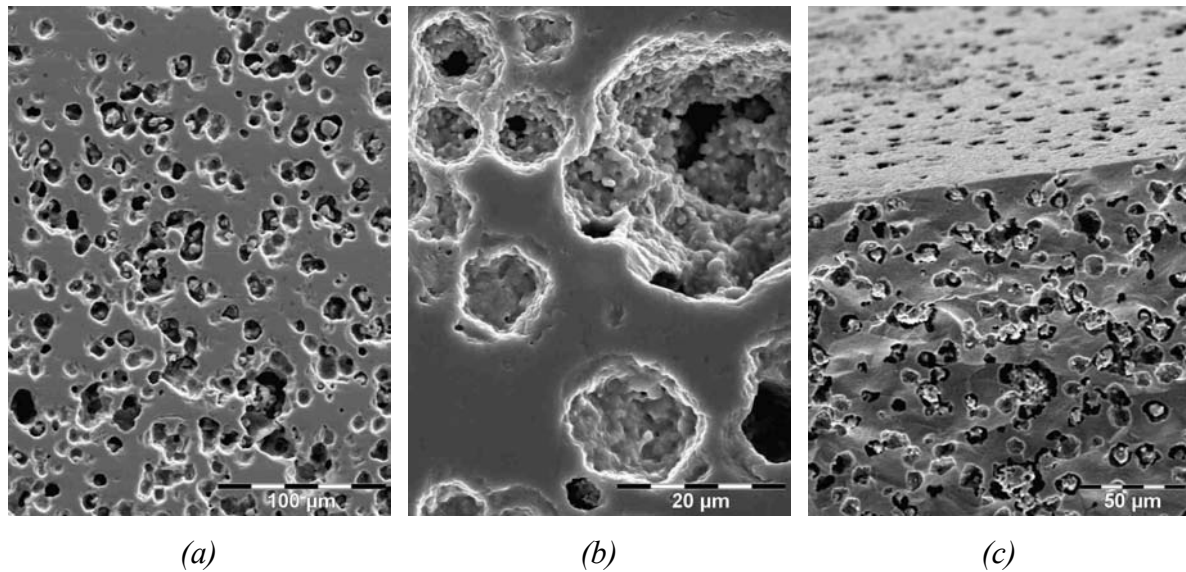


Figure III.17 : Micrographies représentatives des couches poreuses obtenues par ajout d'amidon de maïs : (a) coupe transversale polie, (b) détail des pores, (c) vue en perspective cavalière de la surface

Pour un volume de porogène (amidon de maïs) introduit de 40% volumique par rapport au volume de poudre, la porosité accessible par porosimétrie mercure est de 30% et la taille moyenne des interconnexions est voisine de 2µm. La variation de la fraction volumique ou de la taille du porogène introduit d'une couche à l'autre permet de réaliser des couches poreuses à gradient volumique de porosité (Figure III.18.a) ou à gradient de taille de pores (Figure III.18.b).

Les pores ont une taille moyenne de 15µm et 40µm lorsqu'ils sont respectivement introduits par l'ajout d'amidon de maïs et de fécule de pomme de terre. L'influence de la taille des pores sur la perméabilité au gaz des supports a fait l'objet d'une étude présentée dans le chapitre IV.

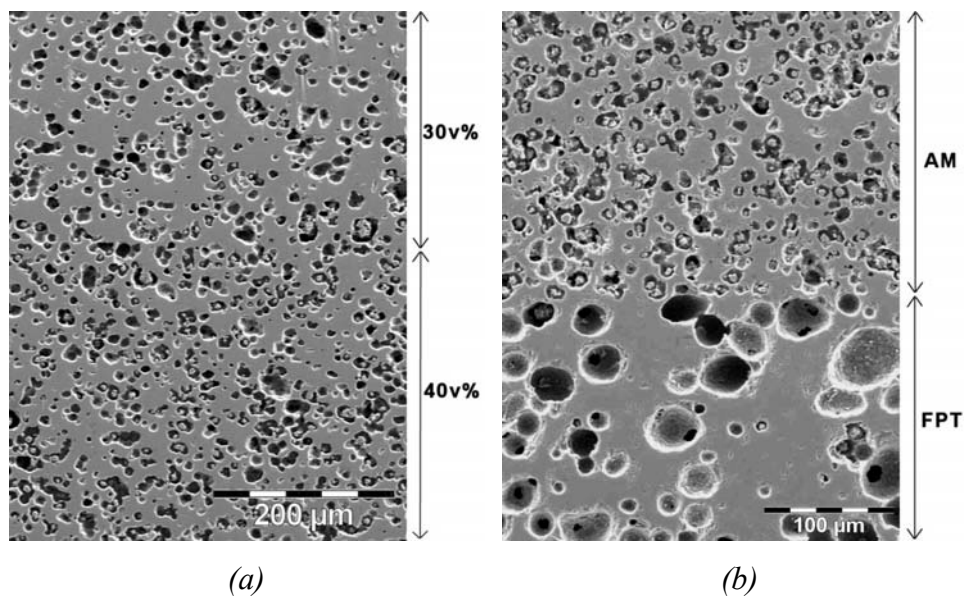


Figure III.18 : Exemples de couches poreuses à gradient de porosité : (a) bicouche réalisée avec 30% et 40% volumique d'amidon de maïs ; (b) bicouche réalisée avec 40% vol d'amidon de maïs (AM) et 40% vol de féculé de pomme de terre (FPT)

2.2. Bicouche mono-matériau

La réalisation de membranes asymétriques peut être problématique lorsque les comportements au frittage de la couche dense et du support poreux sont dissemblables. Dans ce cas, les différences de retrait au frittage ou de coefficient de dilatation entraînent des déformations ou des fissurations de la membrane. Ces défauts sont exacerbés lorsque la couche dense est déposée sur un support poreux pré-fritté. Ainsi, le co-frittage des deux couches semble mieux adapté qu'un frittage en deux étapes, et sera facilité si les deux couches sont élaborées à partir du même matériau.

Les retraits mesurés au cours du cycle de frittage (1300°C -2h- $p\text{O}_2=10^{-1}$ bar) d'une membrane LSFG/5M sans porogène et d'une membrane LSFG/5M avec porogène (amidon de maïs) sont identiques (Figure III.19). En conséquent, le co-frittage du bicouche conduit à une membrane plane, cohésive et exempte de défauts (Figure III.20).

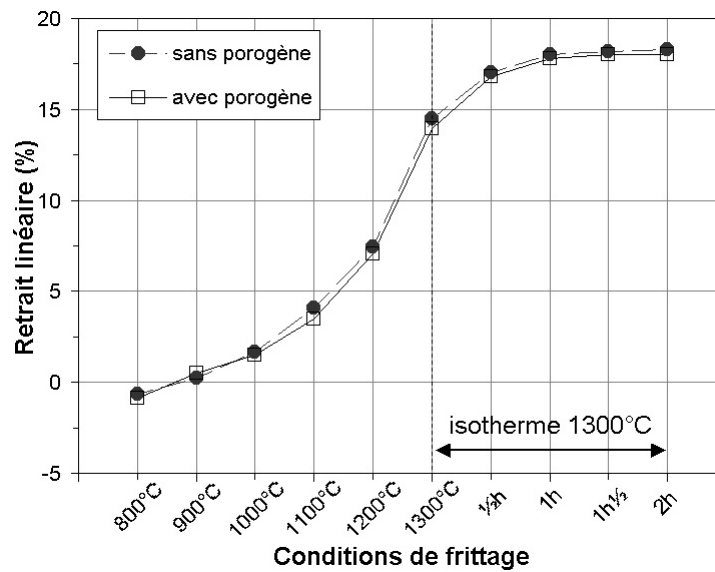


Figure III.19 : Retrait au frittage ($p_{O_2}=10^{-2}$ MPa) d'une membrane LSGF/5M avec et sans porogène (amidon de maïs).

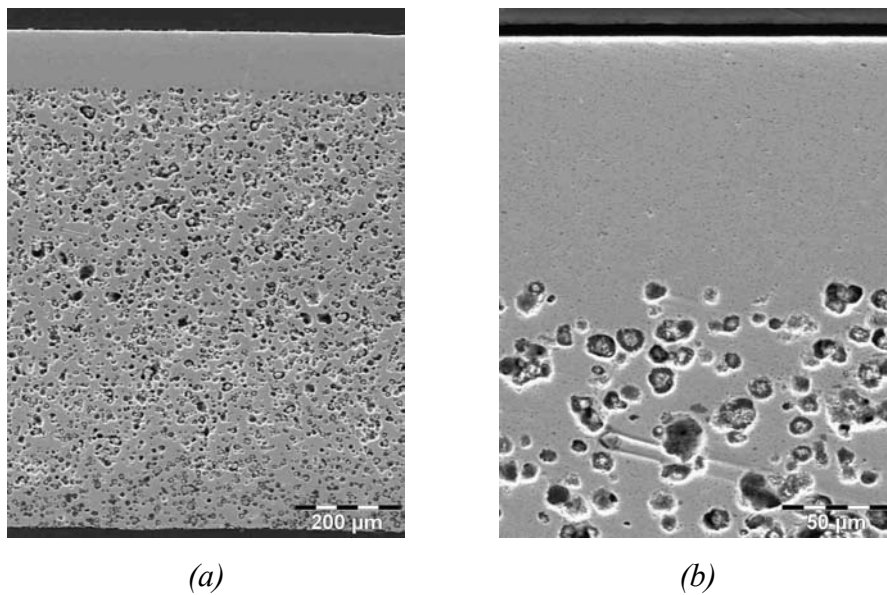


Figure III.20 : Micrographie d'une membrane asymétrique LSGF/5M : (a) coupe transversale sur toute l'épaisseur, (b) détail de l'interface dense/poreux

2.3. Bicouche bi-matériaux

Le co-frittage de membranes asymétriques bi-matériaux a pu être réalisé en assemblant une couche dense LSGF/5M et une couche poreuse LSFT. Les membranes obtenues après

frittage sont systématiquement déformées et présentent une courbure concave du côté de la couche poreuse. Cependant, l'observation au MEB des membranes montre une interface cohésive entre les deux couches, tandis que la cartographie de cette interface indique une variation de la composition chimique, de part et d'autre de l'interface entre les deux couches, en cohérence avec la formulation des deux matériaux (Figure III.21).

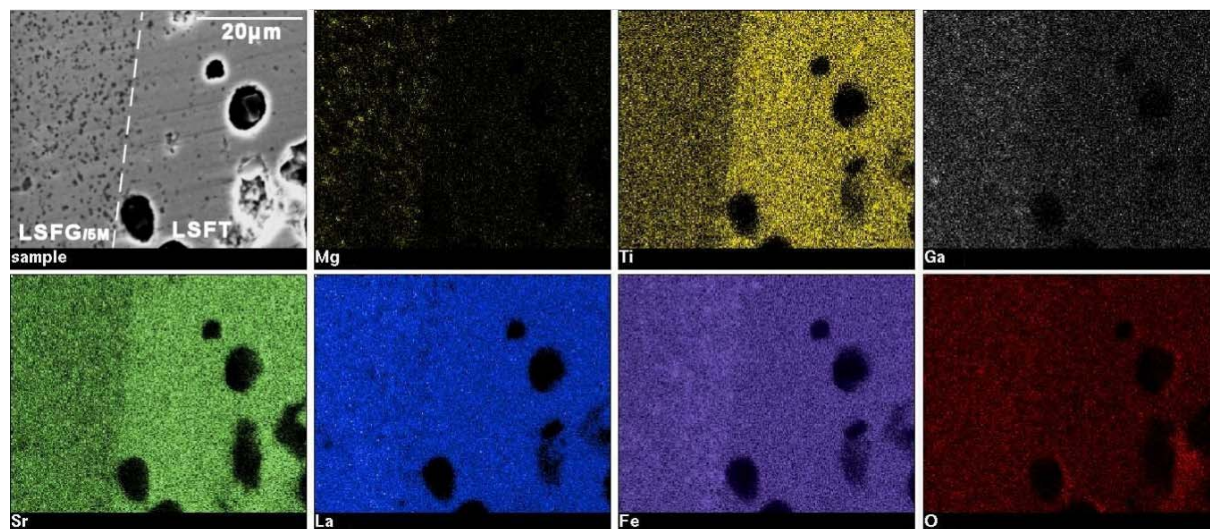


Figure III.21 : Cartographie élémentaire d'une membrane asymétrique

LSFG / LSFT frittée (1250°C-2h-N₂) : de gauche à droite puis de haut en bas : micrographie de la zone analysée, répartitions du magnésium, titane, gallium, strontium, lanthane, fer et oxygène

Les bicouches LSFG / LSFT sont donc susceptibles d'être co-frittés dans la mesure où l'intégrité chimique et microstructurale de la membrane est préservée (absence de phases interfaciales, de porosité ou de fissurations induites). Par contre, la déformation du bicouche est problématique puisqu' (i) elle empêche leur usage sur le bâti de test de perméabilité (Chapitre IV), (ii) elle annonce la rupture de membranes bicouches de géométrie tubulaire.

Après une série d'essais visant à adapter le cycle de frittage pour obtenir des membranes planes, il a été possible de dégager les observations suivantes : la déformation des membranes s'accroît avec l'augmentation de la température et de la durée de palier, au contraire, les rampes de montée en température et la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère de frittage semblent avoir peu d'influence. L'hypothèse d'une croissance granulaire importante dans la

couche poreuse LSFT a conduit à ajouter 5% volumique de magnésie à la couche poreuse pour réaliser des bicouches LSFG/5M / LSFT/5M ; ceux-ci présentent alors une déformation moindre.

La mesure du retrait au frittage des différentes couches montre des comportements très différents pour LSFG/5M et LSFT (Figure III.22). Le retrait important de la couche poreuse LSFT, s'accompagne d'une baisse tout aussi importante de la porosité ouverte à 1300°C (Figure III.23). Le temps de palier et l'atmosphère de frittage à 1250°C n'ont que peu d'influence sur le taux de porosité ouverte.

L'ajout de magnésie au sein de cette couche permet de se rapprocher du comportement de la couche dense LSFG (Figure III.22). Les membranes LSFT/5M, frittées à 1300°C pendant 2h sous N₂, présentent néanmoins une porosité ouverte restreinte (22%) liée à un faible degré d'interconnexion entre les pores.

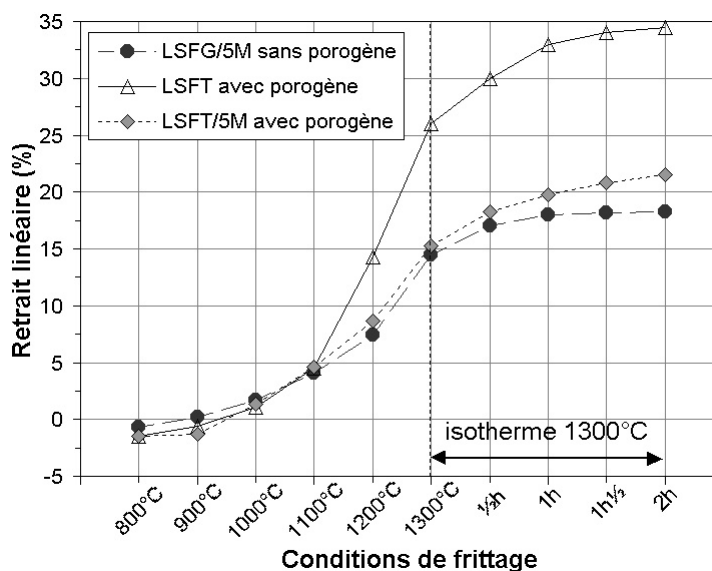


Figure III.22 : Suivi du retrait au frittage ($p_{O_2}=10^{-1}$ bar) d'une membrane LSFG/5M sans porogène et, LSFT et LSFT/5M avec porogène (amidon de maïs)

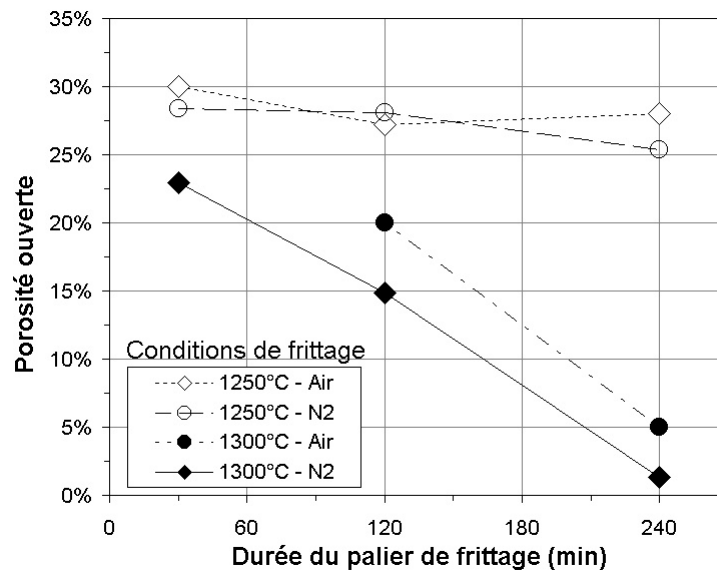


Figure III.23 : Evolution de la porosité ouverte d'une membrane LSFT poreuse en fonction des conditions de frittage

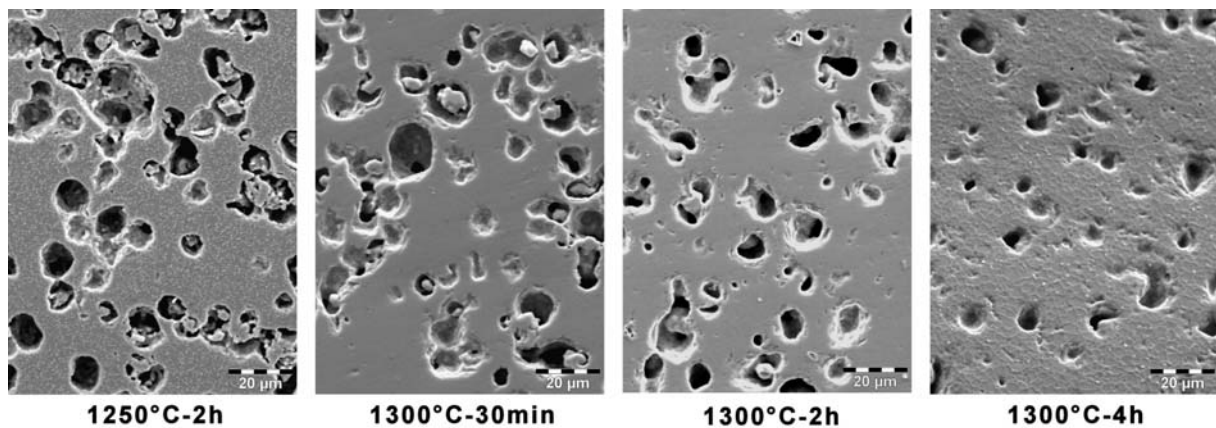


Figure III.24 : Micrographies de la couche poreuse LSFT en fonction des températures et de la durée de frittage (N₂)

L'observation de la couche LSFT poreuse au MEB montre une densification du matériau et une résorption de la porosité introduite par le porogène, lorsque la température et le temps de palier de frittage augmentent (Figure III.24). Le traitement à 1300°C pendant 4h entraîne une fermeture complète de la porosité (Figures Figure III.23 et Figure III.24) et fait apparaître une microstructure particulière (Figure III.25) qui laisse supposer la formation d'une phase liquide au cours du frittage.

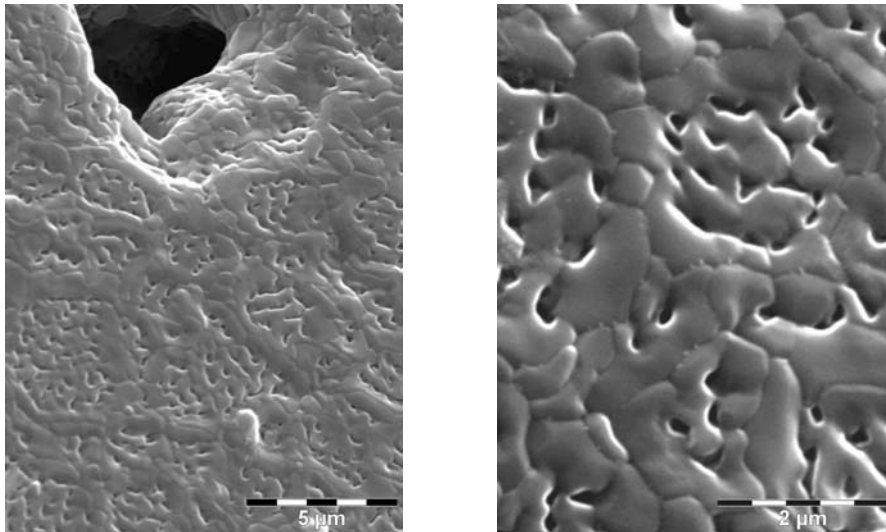


Figure III.25 : Micrographies de la couche poreuse LSFT frittée à 1300°C pendant 4h

Les caractérisations par EDS et DRX de ces grains sont en tous points similaires à la phase pérovskite LSFT. Il n'existe malheureusement pas de diagramme de phase du composé LSFT et il est donc difficile de conclure sur la nature de la phase formée ou sur le type de fusion (congruente ou incongruente). Cependant, l'apparition de cette phase liquide, en quantités plus ou moins importantes, est probablement responsable de la résorption de la porosité introduite.

Finalement, le co-frittage d'une membrane asymétrique LSFG/LSFT demeure problématique puisque les membranes sont déformées pour des températures de frittage supérieures à 1250°C et que la couche dense n'est pas parfaitement densifiée pour des températures inférieures. Le frittage à 1250°C pendant 2h sous N₂ a permis de réaliser des membranes planes lorsque l'épaisseur du support LSFT a été augmentée (de 820μm à 920μm) et celle de la couche dense LSFG diminuée (de 120μm à 60μm). Le frittage de la couche la plus fine est alors contraint et son retrait est similaire à celui de la couche de forte épaisseur. Malgré tout, cette solution n'est pas adaptée à toutes les architectures et les contraintes résiduelles peuvent entraîner la fissuration ou délamination des membranes. Cette étude tend à démontrer que l'utilisation du matériau LSFT reste problématique compte tenu de l'apparition d'une phase liquide lors du frittage. Il est cependant possible d'avoir recours au composite LSFT/5M pour élaborer des bicouches peu déformées avec une température de frittage de 1250°C et un palier de 2h.

3. Membranes multicouches

3.1. Co-frittage d'une membrane tricouche

La membrane tricouche est composée d'une membrane asymétrique, LSFT/5M+porogène / LSFG/5M, à laquelle est ajoutée une couche catalytique poreuse LCFNR+porogène. L'assemblage est thermocompressé puis délianté et co-fritté à 1250°C pendant 2h sous N₂. La membrane présente une courbure importante qui est même accentuée par rapport à celle d'un système bicouche fritté dans les mêmes conditions. Les trois couches sont cohésives (Figure III.26.a) mais l'interface entre la couche dense et la couche de catalyseur montre une zone de réaction qui altère la microstructure de la couche dense (Figure III.26.b et c).

L'analyse EDS de la zone de réaction montre une migration du nickel de la couche LCFNR vers la couche LSFG qui a pour conséquence d'introduire une porosité intergranulaire dans cette couche. D'autre part, la porosité ouverte de la couche catalytique (30%volumique) est insuffisante pour permettre la réaction catalytique du méthane à proximité de la couche dense et d'un site catalytique de nickel. Il semble donc intéressant de redéfinir un matériau et une microstructure de la couche catalytique.

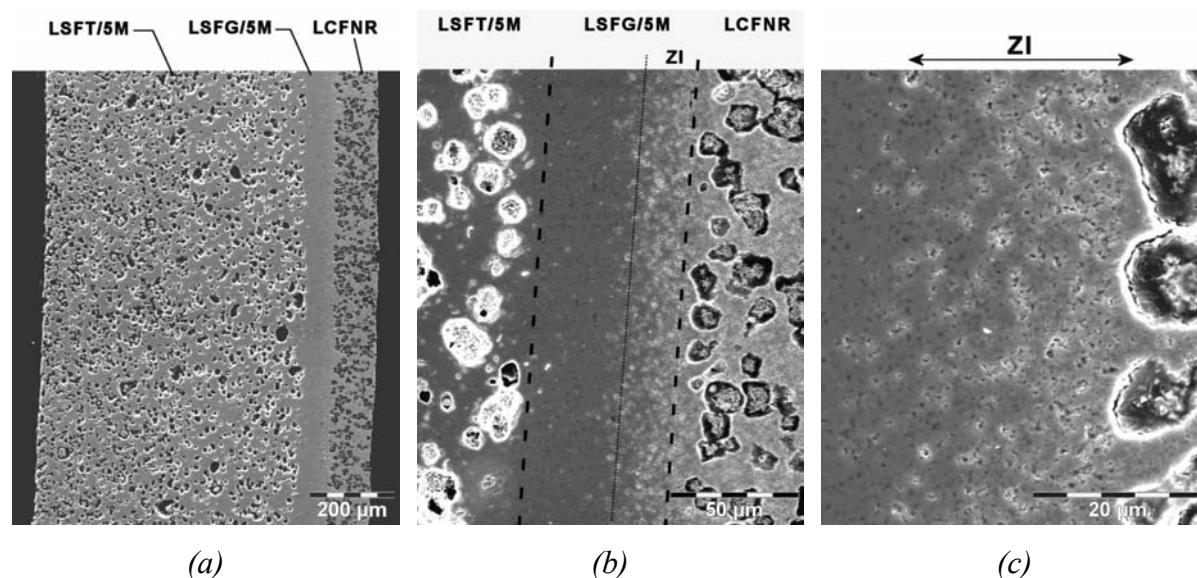


Figure III.26 : Micrographies d'un tricouche co-fritté (1250°C-2h-N₂) LSFT/5M / LSFG/5M / LCFNR : (a) coupe transversale sur toute l'épaisseur, (b) couche dense et interfaces, (c) zone d'interface couche dense / catalyseur (ZI) montrant une réaction entre les deux couches

3.2. Définition d'un catalyseur spécifique

Rappelons que la réaction catalytique d'oxydation partielle du méthane est majoritairement située aux points triples de contact d'une molécule d'oxygène, d'une molécule de méthane et d'un site catalytique Ni ou Rh. Ces points triples sont le siège de réactions radicalaires multiples largement décrites dans la littérature [117-120]. Le taux de conversion du gaz naturel est fortement dépendant de la quantité et de la répartition des points triples [121]. Nous avons précédemment mentionné l'avantage d'utiliser une pérovskite dans laquelle le nickel est en solution solide afin que la surface de la poudre présente des sites catalytiques nombreux et uniformément répartis. Ce type de catalyseur montre d'ailleurs des performances égales à celles d'un catalyseur classique pour un coût moindre et une durée de vie plus longue [88]. Dans le réacteur catalytique membranaire, l'oxygène traverse la membrane sous forme ionique et quitte le réseau cristallin sous forme d'espèces ioniques et/ou radicalaires (O^{2-} , O_{ads} , O^- , O_2^- , O_2^{2-} ...) sur la surface exposée au méthane. Si un catalyseur de type Ni/ Al_2O_3 ou LCFNR est déposé sur la membrane, l'oxygène est transporté sous forme moléculaire jusqu'à un site catalytique où il pourra réagir avec la molécule de méthane. Par contre, si le catalyseur est un conducteur mixte de composition similaire à la membrane dense, l'oxygène ionique est susceptible de "sortir" du réseau cristallin à proximité du site Ni, ce qui est apte à augmenter la cinétique et la sélectivité de la réaction d'oxydation partielle. Le rendement de conversion sera également amélioré si la couche catalytique est poreuse et qu'elle présente une surface importante. Dans ce cas, la surface du catalyseur est entièrement accessible au méthane et la réaction catalytique est délocalisée sur l'ensemble du volume de la couche.

Une formulation de type $La_{1-x}Sr_xFe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$ est pressentie pour remplir le cahier des charges qui vient d'être exposé. Les composés $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$ et $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$ ont été synthétisés par réaction à l'état solide pour être utilisés en tant que catalyseurs à la place de LCFNR.

3.3. Dépôt par sérigraphie et sous-frittage

La poudre de catalyseur LSFN ($d_{50}=0,6\mu m$, $S_{spe}=6m^2/g$) est déposée par sérigraphie (Figure III.27) sur la couche dense des membranes mono-couches et asymétriques frittées. L'encre de sérigraphie est composée de 35%volumique de poudre minérale, 63%volumique de résine (3% d'éthylcellulose dissous dans du terpinéol) et 2%volumique de dispersant. Après

une phase d'homogénéisation à l'aide d'un système tri-cylindre, l'encre est déposée sur la surface de la membrane, qui fait office de substrat, à travers une treillis de maille 44 μm .

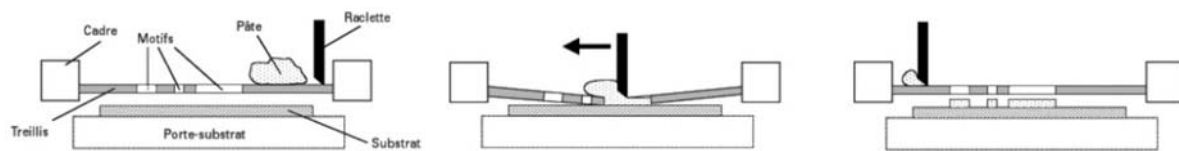


Figure III.27 : Principe de la sérigraphie

Les membranes sont alors séchées à température ambiante et portées à 1000°C pendant 1h sous atmosphère contrôlée ($p\text{O}_2=10^{-2}\text{MPa}$). Ce traitement de sous-frittage ne permet pas la densification complète de la couche déposée qui conserve une porosité élevée, interconnectée et de petite taille. La couche de faible épaisseur, développe ainsi une grande surface d'échange et une bonne perméabilité aux gaz.

La sérigraphie des disques, avec une masse de catalyseur déposée par unité de surface d'environ $10\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, conduit à une fine couche micro-poreuse dont l'épaisseur est voisine de $23\mu\text{m}$ (Figure III.28.a). Une bonne adhésion est observée entre les deux couches et aucune réaction n'est visible (Figure III.28.b et c). La porosité du catalyseur est estimée à environ 30% à partir de sa masse et de son épaisseur (calculé avec une densité de LSFN égale à 6,2). La surface spécifique de la poudre étant voisine de $2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ou $20\text{ cm}^2\cdot\text{mg}^{-1}$ (mesuré par BET sur une fraction de poudre prélevée sur la surface après le traitement thermique), l'interface solide/gaz de la couche catalytique est considérablement développée, puisqu'elle est estimée à environ 200 cm^2 (surface développée par le catalyseur) par cm^2 de membrane (surface apparente du disque).

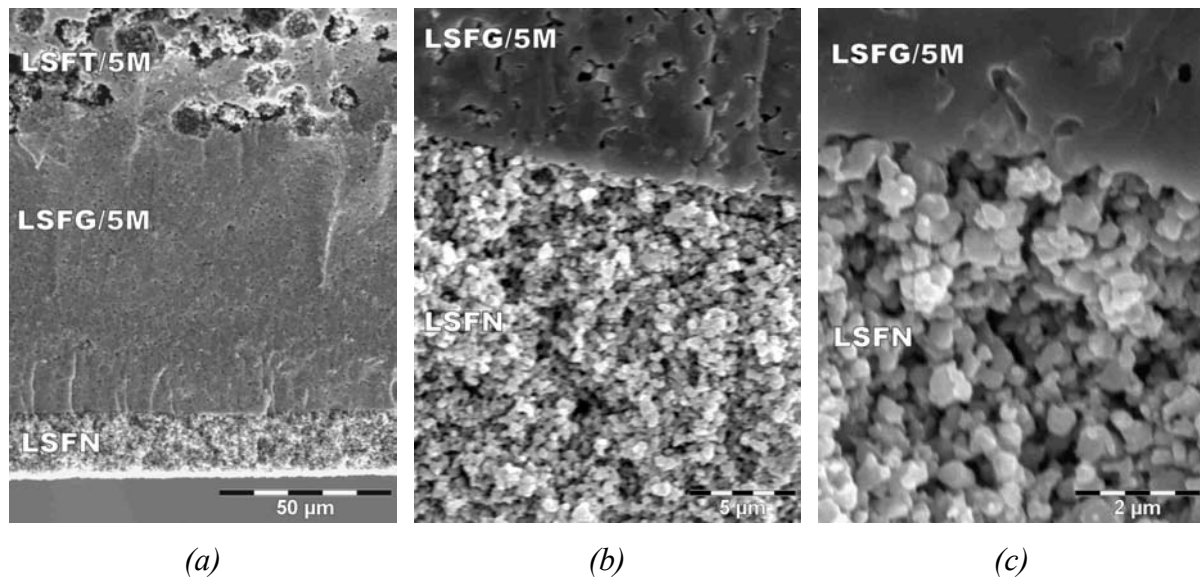


Figure III.28 : Micrographies d'un multicouche fritté en deux étapes (1250°C et 1000°C) LSFT/5M / LSF/5M / LSFN : (a) coupe d'un échantillon fracturé, (b) détail de l'interface LSF/5M / LSFN, (c) détail de la microstructure à l'interface

VII. Conclusion

Les multiples fonctions que doit remplir le réacteur catalytique membranaire ont conduit à imaginer une architecture spécifique répondant au mieux aux contraintes d'élaboration puis d'utilisation de cette membrane. Le concept de membrane multicouche à gradient de propriétés semble la réponse la plus adaptée au cahier des charges qui en résulte. Cette membrane se compose d'une couche dense électrolytique de faible épaisseur, d'une couche poreuse servant de support et d'une couche poreuse catalytique.

Des architectures multicouches complexes ont pu être réalisées par coulage en bande de suspensions de poudres céramiques puis assemblage de disques provenant des différentes bandes. Une porosité de taille et de volume contrôlés peut être introduite dans certaines couches en incorporant un agent porogène qui est dégradé au cours du traitement thermique.

La réalisation de ces membranes a néanmoins présenté quelques difficultés, la première étant la présence de phases secondaires dans la couche dense à l'issue du frittage sous air, ce qui a pour conséquence de modifier la composition de la matrice. Cette inhomogénéité chimique a pu être supprimée en procédant à un frittage sous atmosphère contrôlée sous faible

pression partielle d'oxygène ($p_{O_2} \leq 10^{-1}$ bar). Si ce protocole permet la dissolution des phases secondaires dans la matrice, il contribue également à accélérer la croissance granulaire, ce qui est préjudiciable pour la microstructure des membranes. Une solution à ce dernier problème a consisté à introduire une seconde phase (MgO) en inclusion dans la couche dense. L'emploi de cette phase dispersée dans la matrice a permis de contrôler la taille des grains en accord avec la loi de Zener. L'ajout de 5% volumique de poudre de magnésie conduit notamment à une microstructure fine, dense et permet de conserver une certaine souplesse dans le cycle de frittage.

Le co-frittage du multicouche nécessite un retrait simultané et de même ampleur pour chacune des couches. A ce titre, il est facilité par l'emploi de matériaux pérovskites de compositions chimiques voisines pour chacune des couches. Des membranes asymétriques parfaitement planes ont pu être élaborées à partir du matériau LSFG. Par contre, le matériau initialement choisi en tant que couche support (LSFT) montre une résorption partielle ou totale de la porosité introduite par l'agent porogène, provoquée par la présence d'une phase liquide aux joints de grains.

Enfin, cette étude a conduit à la synthèse d'un matériau original (LSFN), qui présente à la fois des propriétés catalytiques et de conduction mixte. Un multicouche complet support/membrane dense/catalyseur a finalement été réalisé en accord avec les objectifs initiaux.

Le chapitre suivant sera consacré à l'évaluation des propriétés de perméabilité à l'oxygène des membranes réalisées.

Chapitre IV - Perméabilité à l'oxygène des membranes

I. Introduction

Le transport de l'oxygène à travers la membrane (perméation) met en jeu différents mécanismes (diffusion gazeuse, échanges de surface, diffusion en volume) qui ont leur propre cinétique. L'étape dont les constantes de vitesse sont les plus faibles limite généralement l'ensemble du transport. Il est alors préférable de juger les performances d'un matériau à partir d'une grandeur physique caractéristique de la cinétique de l'ensemble de ces mécanismes, plutôt que de se limiter à une grandeur représentative d'un seul mécanisme de transport (la conductivité ionique par exemple). La mesure du flux d'oxygène gazeux (en $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) traversant la membrane semble la plus pertinente à juger de la qualité d'un matériau. Cette grandeur, rend compte, à la fois du débit gazeux et de la surface utile pour assurer ce débit, et donne accès à des paramètres économiques et stratégiques du procédé : productivité, coût de matière et géométrie du système membranaire.

Après avoir décrit les différents mécanismes de transport et les modèles associés, ce chapitre présentera les résultats de la mesure du flux pour des membranes d'architectures et de microstructures variables. L'accroissement des performances des membranes a conduit à s'interroger sur le(s) mécanisme(s) limitant et à définir des voies d'amélioration.

II. Modélisation du transport d'oxygène à travers la membrane

1. Description des différents mécanismes de transport

Le transport de l'oxygène à travers une membrane dense soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène met en jeu de nombreux mécanismes de réaction et de déplacement de matière ayant différentes cinétiques (Figure IV.1). Comme il est difficile d'avoir accès aux cinétiques propres des réactions élémentaires, il est commun de considérer que la perméation comprend trois étapes principales : la diffusion gazeuse jusqu'à la surface de la membrane, les échanges de surface entre l'oxygène moléculaire et l'oxygène du réseau cristallin sur l'une et l'autre des faces de la membrane (exposées à l'air ou au gaz réducteur), et la diffusion de l'oxygène ionique d'une face à l'autre de la membrane. La cinétique du flux global de

perméation est pondérée par leur résistance et peut être augmentée en agissant sur le(s) mécanisme(s) limitant(s).

L'objet de ce paragraphe est de présenter les modèles associés à ces différents mécanismes. La comparaison entre ces modèles et les résultats expérimentaux doit permettre d'accéder aux paramètres caractéristiques du flux de perméation, puis de prévoir les performances de la membrane dans des conditions expérimentales données. Cet outil peut également être intéressant pour définir une architecture optimisée présentant des flux de perméation élevés.

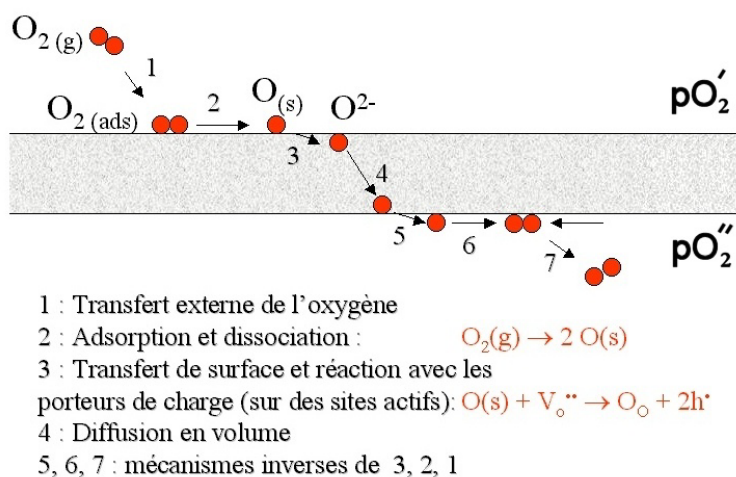


Figure IV.1 : Description des mécanismes de transport de l'oxygène à travers une membrane (oxyde conducteur mixte) soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène ($pO_2'' < pO_2'$)

2. Diffusion gazeuse

La diffusion gazeuse jusqu'à la membrane dépend en grande partie de la géométrie du réacteur, mais également de l'architecture de la membrane lorsque celle-ci comporte une couche poreuse. Le régime de diffusion (régime de Poiseuille ou de Knudsen) sera évalué à partir des résultats expérimentaux (cf. § VI.2).

3. Diffusion en volume

Le flux j_p d'un porteur de charge p dans un milieu conducteur peut être exprimé par la relation :

$$j_p = -\frac{\sigma_p}{z_p^2 F^2} (\nabla \mu_p + 2F \nabla \phi) \quad \text{Equation IV.1}$$

où F est la constante de Faraday, σ_p est la conductivité, z_p est la charge, $\nabla \mu_p$ le gradient de potentiel chimique du porteur de charge et $\nabla \phi$ est le gradient de potentiel électrique.

Pour un conducteur mixte (ionique et électronique) non soumis à un champ électrique externe, l'équation IV.1 peut être modifiée en accord avec la loi d'ohm :

$$j = -\frac{1}{z^2 F^2} \frac{\sigma_{\text{ion}} \sigma_{\text{él}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{él}}} \nabla \mu \quad \text{Equation IV.2}$$

où j est le flux du couple ion/électron, σ_{ion} est la conductivité ionique du matériau et $\sigma_{\text{él}}$ sa conductivité électronique.

Dans les pérovskites LSGF, les porteurs de charge responsables de la conduction ionique et électronique sont respectivement les lacunes d'oxygène ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) et les trous électroniques (h^{\bullet}). Il est en effet commun de considérer que l'ion oxyde O^{2-} transite dans le matériau préférentiellement par les lacunes d'oxygène, tandis que le proton h^{\bullet} "saute" d'un site ferrique à l'autre (modèle du petit polaron). Pour préserver localement la charge du réseau cristallin, les deux espèces doivent se mouvoir simultanément. Toutefois, la mobilité des trous électroniques étant de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des lacunes d'oxygène, le flux est contrôlé par la diffusion des lacunes ($j = jV_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$). En prenant en compte les égalités $j_{O_2} = -\frac{1}{2} jV_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ et $\mu_{O_2} = 2\mu$, l'équation IV.2 peut alors s'écrire :

$$j_{O_2} = -\frac{1}{16F^2} \frac{\sigma_{\text{ion}} \sigma_{\text{él}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{él}}} \nabla \mu_{O_2} \quad \text{Equation IV.3}$$

où $\sigma_{\text{ion}} = \sigma_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}$ et $\sigma_{\text{él}} = \sigma_{h^{\bullet}}$.

Dans le cas particulier d'un flux unidirectionnel au travers d'une membrane soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène, l'équation IV.3 peut être intégrée en utilisant la relation suivante :

$$\nabla \mu_{O_2} = RT \frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial x} \quad \text{Equation IV.4}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température et p_{O_2} est la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le matériau à la coordonnée x .

La relation IV.3 prend alors une forme particulière, appelée équation de Wagner [122], qui s'écrit sous sa forme la plus courante :

$$j_{O_2} = - \frac{RT}{16F^2 L} \int_{\ln p_{O_2}'}^{\ln p_{O_2}''} \frac{\sigma_{\text{ion}} \sigma_{\text{el}}}{\sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}}} d \ln p_{O_2} \quad \text{Equation IV.5}$$

où L est l'épaisseur de la membrane, p_{O_2}' et p_{O_2}'' sont respectivement les pressions partielles d'oxygène sur les faces exposées aux hautes et faibles p_{O_2} .

La relation de Nernst-Einstein permet d'exprimer la conductivité ionique en fonction du coefficient de diffusion D_v et la concentration C_v des lacunes mobiles :

$$\sigma_{\text{ion}} = \frac{4F^2 C_v D_v}{RT} \quad \text{Equation IV.6}$$

Etant donné que la conductivité électronique est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la conductivité ionique (cf. Chapitre II -II.2.2), et en utilisant l'équation IV.6, l'équation de Wagner peut prendre la forme :

$$j_{O_2} = - \frac{D_v}{4L} \int_{\ln p_{O_2}'}^{\ln p_{O_2}''} C_v d \ln p_{O_2} \quad \text{Equation IV.7}$$

Le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène D_v peut être considéré constant sur l'épaisseur de la membrane, dès lors que la diffusion est en régime stationnaire et que les lacunes d'oxygènes sont réparties aléatoirement dans le réseau cristallin. Au contraire, C_v varie sur l'épaisseur de la membrane en fonction du potentiel chimique d'oxygène et prend sa valeur maximale sur la face exposée au gaz pauvre en oxygène. Ces deux grandeurs dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius, par exemple pour D_v :

$$D_v = D_v^0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equation IV.8}$$

Dv^0 étant le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène à une température de référence et Ea l'énergie d'activation de la diffusion en volume.

Le flux d'oxygène suit donc également une loi d'Arrhenius. Son énergie d'activation est la somme des contributions des énergies d'activation de la diffusion volumique $Ea(Dv)$ et de la formation des lacunes $Ea(Cv)$ (en accord avec l'éq. IV.7) :

$$Ea(jO_2) = Ea(Dv) + Ea(Cv) \quad \text{Equation IV.9}$$

4. Echanges de surface

Les échanges de surface sur les deux faces de la membrane peuvent également présenter une résistance au flux et doivent être pris en compte par le modèle [123]. Nous ne décrirons ici que les réactions intervenant sur la face exposée au gaz riche en oxygène sachant que le modèle établi peut être applicable à l'autre face. Nous avons vu précédemment (cf. § Chapitre IV -II.1) que la réaction d'échange de surface inclut de nombreuses réactions élémentaires, qui sont pour la face exposée à l'air, l'adsorption de l'oxygène moléculaire, sa dissociation, sa diffusion en surface vers un site actif et le transfert de charge. Toutefois, l'ensemble de ces étapes est usuellement décrit par une seule réaction [124,125] :



Cette réaction globale d'échange de surface peut néanmoins être considérée comme une réaction élémentaire [126]. Le flux de perméation à travers la surface peut alors s'exprimer par :

$$jO_2 = k.C'_v.(pO_2')^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation IV.11}$$

où k est la constante de vitesse associée à la réaction IV.10, C'_v est la concentration en lacune d'oxygène à la surface de la membrane en équilibre avec la pression partielle pO_2' .

Le coefficient d'échange de surface k_s est défini par la relation :

$$k_s = k.(pO_2')^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation IV.12}$$

Le terme k_s dépend de T selon une loi d'Arrhenius (cf éq. IV.8). Les valeurs de k_s fournies par la littérature sont généralement normalisées à la pression partielle d'oxygène de l'air : $k_s(pO_2=0,21\text{bar})=k_s^0$. k_s^0 peut varier sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur

(10^{-7} à 10^{-2} cm.s $^{-1}$) en fonction de la nature du matériau, de la morphologie de la surface et de la température [42,127]. La mesure de k_s peut être effectuée par une méthode d'échange d'isotope ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) [128], de titration coulométrique [129], par l'étude de phénomènes transitoires : relaxation de la conductivité [130] et ATG [131] ou à partir des tests de perméation [125,132-134].

5. Modèles mixtes

Dans un grand nombre de cas, le flux est limité à la fois par les échanges de surface et la diffusion en volume. De nombreux auteurs se sont employés à modéliser le flux dans ces conditions [124,126,132]. Bouwmeester et coll. [42,65,134] ont notamment décrit de façon simple les mécanismes régissant le flux à travers la membrane en divisant l'épaisseur de la membrane en trois zones de variation du potentiel chimique d'oxygène (Figure IV.2).

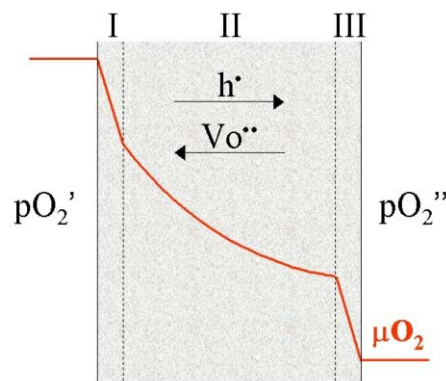


Figure IV.2 : Représentation schématique du profil du potentiel chimique d'oxygène sur l'épaisseur d'une membrane soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène

L'équation de Wagner est valable dans la zone II en modifiant les bornes d'intégration :

$$j_{\text{O}_2} = -\frac{Dv}{4RTL} \int_{\mu_{\text{O}_2}^{\text{I}}}^{\mu_{\text{O}_2}^{\text{II}}} C_v d\mu_{\text{O}_2} \quad \text{Equation IV.13}$$

Dans les zones d'interface I et III, le flux peut être décrit en fonction de la différence de potentiel chimique par la relation :

$$j_{\text{O}_2} = k \cdot \bar{C}_v \frac{\Delta\mu_{\text{O}_2}}{RT} \quad \text{Equation IV.14}$$

En combinant les équations IV.13 et IV.14, afin d'écrire l'expression du flux sur l'ensemble de l'épaisseur de la membrane, on obtient [123] :

$$j_{O_2} = - \frac{1}{4 \left(\frac{L}{D_v} + \frac{1}{k^I} + \frac{1}{k^{II}} \right) \ln p_{O_2}} \int_{\ln p_{O_2}'}^{\ln p_{O_2}''} C_v \cdot d \ln p_{O_2} \quad \text{Equation IV.15}$$

où l'intégrale représente la force motrice de la perméation et les termes L/D_v , $1/k^I$ et $1/k^{II}$ sont respectivement les résistances à la diffusion en volume et aux échanges de surface sur l'une et l'autre face de la membrane. Bouwmeester [123] a défini une épaisseur critique de la membrane L_c , pour laquelle le flux est contrôlé à la fois par la diffusion en volume et par les échanges de surface :

$$L_c = \frac{D_v}{k_s} \quad \text{Equation IV.16}$$

Le coefficient d'échange de surface k_s est alors exprimé par :

$$k_s = \frac{k^I k^{II}}{k^I + k^{II}} \quad \text{Equation IV.17}$$

La valeur de L_c (qui dépend de T et p_{O_2}) permet ainsi de déterminer l'influence de l'épaisseur de la membrane sur le flux de perméation de l'oxygène. Lorsque L est supérieure à L_c ($L/L_c > 1$), le flux d'oxygène est majoritairement contrôlé par la diffusion en volume et il est inversement proportionnel à l'épaisseur si $L/L_c > 10$. Lorsque L est inférieur à L_c ($L/L_c < 1$), les échanges de surface deviennent majoritairement limitant. Il n'est plus utile de diminuer l'épaisseur de la membrane, pour $L/L_c < 0,1$, à moins de faire augmenter k_s (Figure IV.3).

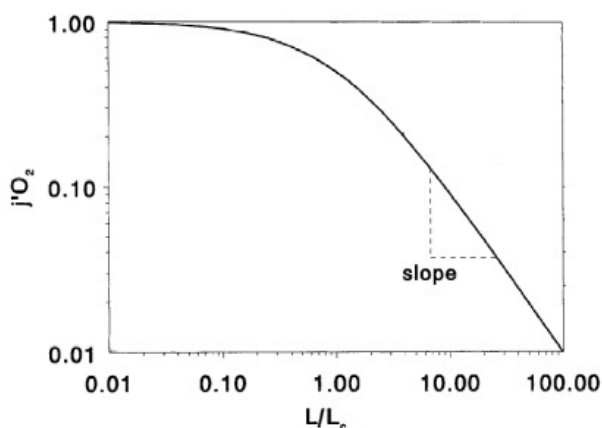


Figure IV.3 : Evolution du rapport entre le flux d'oxygène et le flux d'oxygène maximum limité par les échanges de surface ($j'O_2=jO_2/(jO_{2\ max})$) en fonction du rapport L/L_c [75]

III. Techniques expérimentales

1. Mesure de la perméabilité gazeuse

La perméabilité au gaz du support poreux a été mesurée sur des supports d'épaisseur 1,2mm en utilisant un flux d'argon (débit fixe) à température ambiante. Une des faces du support poreux est soumise à une pression p_1 variant entre 0,11 à 0,25MPa tandis que l'autre face reste à pression atmosphérique ($p_2=0,1\text{MPa}$). Le débit d'argon traversant le support par la porosité interconnectée, sous l'effet de la différence de pression p_1-p_2 , est mesuré en aval du montage (Figure IV.4).

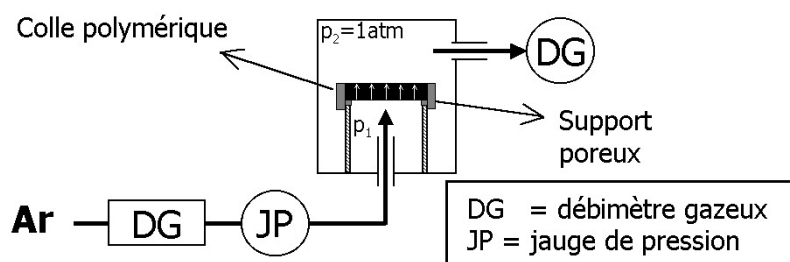


Figure IV.4 : Schéma de la configuration du montage de mesure de la perméabilité gazeuse supports poreux

La perméabilité F ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) est alors calculée à partir de la relation :

$$F = \frac{D}{S \cdot (p_1 - p_2)} \quad \text{Equation IV.18}$$

où D est le débit d'argon ($\text{mole} \cdot \text{s}^{-1}$) traversant le support de surface S (m^2) sous l'effet d'une différence de pression $p_1 - p_2$ (Pa). La perméabilité F est généralement exprimée pour une pression moyenne p_m donnée :

$$p_m = (p_1 + p_2)/2 \quad \text{Equation IV.19}$$

2. Banc de test des membranes

Les flux de perméation de l'oxygène ont été mesurés sur un appareillage spécifique (Figure IV.5) composé d'une enceinte thermique, d'un double circuit gazeux et d'analyseurs des gaz (chromatographe en phase gazeuse et sonde à oxygène). Le méthane n'a pu être utilisé dans le montage pour des raisons de sécurité. Il a été remplacé par de l'argon, ce qui induit un gradient de pression partielle d'oxygène beaucoup plus faible pour la membrane et donc des flux inférieurs à ceux qui sont attendus dans les conditions industrielles, mais permet néanmoins de juger de la qualité des membranes.



Figure IV.5 : Vue générale du banc de test pour la mesure des flux de perméation de l'oxygène au travers des membranes

Les membranes sont déposées au sommet d'un tube en alumine, puis l'ensemble est inséré dans le four vertical à température ambiante (Figure IV.6). Un scellement préformé (cf. § Chapitre IV -III.2) est préalablement placé entre la membrane et le tube en alumine pour isoler le compartiment interne ($O_2 + N_2$) et le compartiment externe (Ar). Un capuchon d'alumine est placé sur la membrane de façon à appliquer une légère pression sur le scellement et à maintenir la membrane lors de son insertion dans l'enceinte. Le four est chauffé sous balayage d'air jusqu'à la température de scellement puis est refroidi pour atteindre la température de test. La membrane scellée est alors soumise à un balayage d'argon sur sa face supérieure et à un mélange gazeux N_2/O_2 (dans les proportions de l'air sauf mention contraire) sur sa face inférieure. Les débits gazeux sont fixés à $200\text{ml(CNTP).min}^{-1}$. L'étanchéité de la membrane et du scellement sont alors vérifiées, soit en contrôlant le niveau d'azote dans les gaz de sortie à l'aide du chromatographe (Varian, CP 3380), soit en mesurant la variation des débits de gaz dans les deux compartiments lors d'une mise en surpression d'un des compartiments.

Les flux sont usuellement mesurés dans l'intervalle de température $800\text{-}950^\circ\text{C}$ (température de consigne), cette gamme pouvant être étendue dans certains cas entre 750°C et 1000°C . La température au niveau de la membrane est mesurée à l'aide de deux thermocouples positionnés à quelques millimètres de chacune des faces de la membrane (cf. Figure IV.4). Le flux est calculé à partir des résultats expérimentaux d'après la relation :

$$j_{O_2} = \frac{C.D}{S} . \alpha \quad \text{Equation IV.20}$$

où j_{O_2} est le flux d'oxygène ($\text{ml(CNTP).cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$), C est la concentration d'oxygène mesurée dans le flux d'argon à l'aide de la sonde à oxygène (ppm), D est le débit d'argon (ml.min^{-1}), S est la surface apparente de la membrane (cm^2) et α est un coefficient de normalisation aux conditions normales de température et de pression.

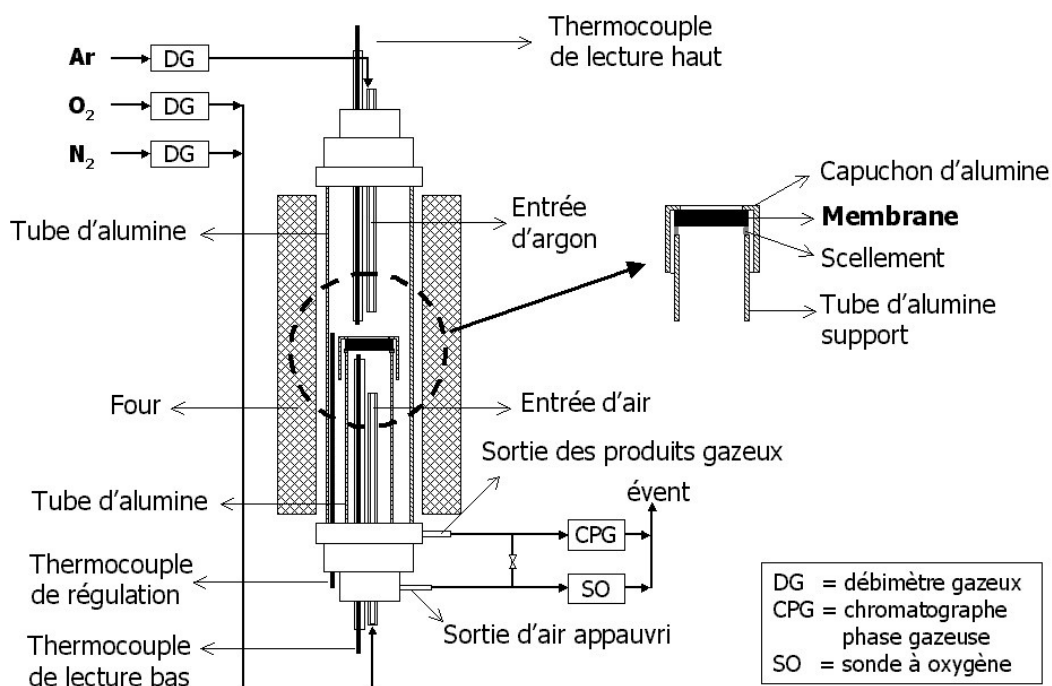


Figure IV.6 : Schéma du montage de mesure du flux de perméation de l'oxygène

Les membranes testées montrent une période d'activation au cours de laquelle le flux mesuré peut évoluer de façon importante (Figure IV.7.a). Compte tenu de ce résultat, les flux présentés dans ce document font référence aux valeurs mesurées au moins trois jours après avoir établi le gradient de pression partielle d'oxygène.

D'autre part, tout changement de température, ou de débit gazeux, est suivi d'une attente d'environ 30min avant la prise en compte de la mesure du taux d'oxygène dans l'argon, afin de permettre au matériau d'atteindre un état stationnaire avec l'atmosphère et la température de consigne. L'acquisition de cette teneur par la sonde à oxygène est enregistrée dans le temps sur PC afin de visualiser graphiquement le temps de réponse du système et sa stabilité (Figure IV.7.b).

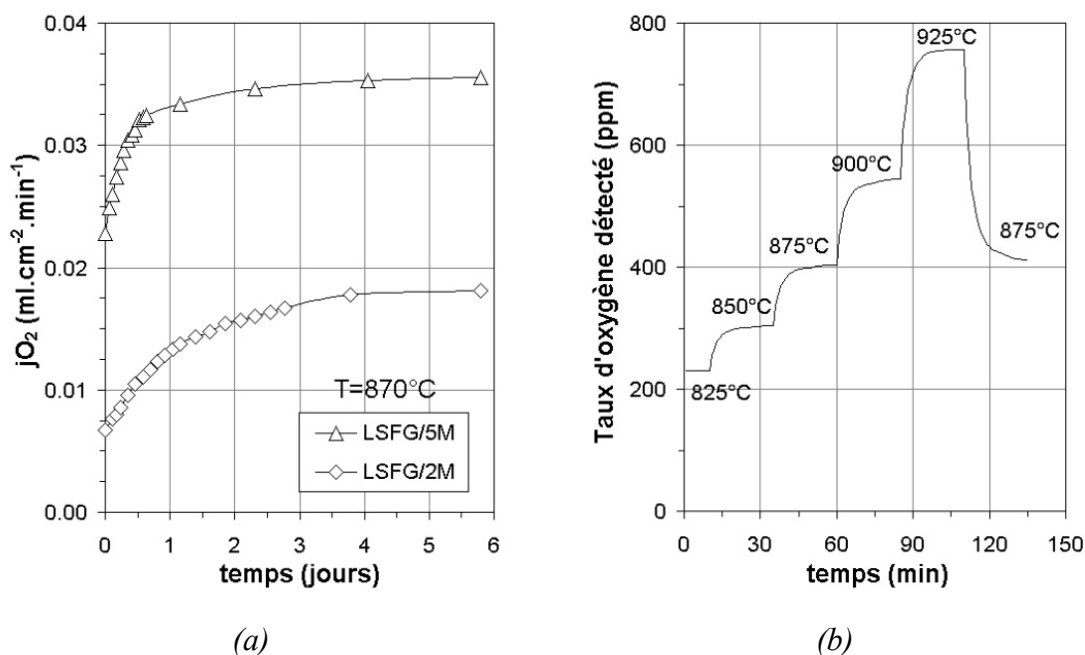


Figure IV.7 : Variation de la mesure en fonction du temps : (a) du flux d'oxygène sur plusieurs jours après l'établissement du balayage gazeux ($t=0$), (b) du taux d'oxygène mesuré dans l'argon après modification par palier de la température de l'enceinte thermique entre 825 et 925°C

3. Scellement

Le rôle du scellement est d'assurer l'étanchéité entre les deux compartiments du four. Une fuite, même minime, entraînerait une source d'erreur importante sur la mesure des flux de perméation, si bien que le scellement doit être choisi avec soin. Compte tenu de la gamme de température de test, les colles organiques sont proscrites. D'autre part, il n'est pas souhaitable de procéder au brasage des deux pièces céramiques à l'aide d'un alliage métallique compte tenu des différents coefficients de dilatation du support (Al_2O_3) et du conducteur mixte. Une solution fréquemment utilisée [59,135-137] est d'utiliser des métaux précieux (or ou argent) inertes dans les conditions opératoires et dont les températures de fusion sont légèrement supérieures aux températures de test. Des fils d'or, puis d'argent, ont été découpés et soudés pour former des anneaux ($\varnothing=24$ mm) qui ont été aplatis ($e \approx 0,4$ mm) avant d'être positionnés entre la membrane et le tube. L'inconvénient du scellement à l'or, outre son coût, est que ce métal est peu mouillant du matériau de membrane et qu'il est difficile d'arriver à un état étanche sans appliquer une charge de compression sur la bague (tube d'alumine au-dessus de

la membrane par exemple). L'argent a un point de fusion (960°C) moins élevé que l'or (1060°C) et une meilleure mouillabilité du matériau de membrane, mais adhère beaucoup trop au support en alumine qui doit être rectifié après chaque utilisation.

Une autre alternative est d'utiliser une fritte de verre qui deviendra liquide à haute température pour napper les surfaces de contact. La température est alors diminuée afin de solidifier le verre avant d'établir la circulation des gaz. Le verre utilisé doit avoir un coefficient de dilatation intermédiaire entre l'alumine ($9,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et la membrane (14 à $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). De plus, il est susceptible de mieux accommoder la différence de dilatation s'il conserve une faible viscosité dans la gamme des températures d'utilisation. Enfin, il doit être un bon mouillant de l'alumine et de LSFG, et doit adhérer sur les deux surfaces. Qi et coll. [138] proposent d'utiliser un mélange ternaire de poudres pyrex®/NaAlO₂/conducteur mixte. Le verre pyrex® présente un point de fusion élevé (820°C), une bonne compatibilité chimique avec la plupart des oxydes conducteurs mixtes. Un fondant (NaAlO₂) est ajouté à la poudre de verre pour améliorer sa mouillabilité sur la membrane, tandis qu'une fraction importante de poudre de même nature que la membrane est introduite pour améliorer l'adhérence du scellement et sa compatibilité chimique et dilatométrique avec la membrane [138].

Les trois constituants ont été mélangés dans les proportions massiques suivantes : 50% pyrex®, 10% NaAlO₂, 40% LSFT. Ce mélange pulvérulent a été mis en suspension puis coulé pour former une bande à partir de laquelle il a été possible de former des anneaux de taille identique à la section du tube d'alumine. L'usage de ces anneaux d'épaisseur constante a permis de diminuer considérablement le nombre de tests présentant un défaut d'étanchéité. Il est également possible d'appliquer le scellement (en suspension) sur les bords de la membrane pour limiter les flux d'oxygène transverses. Après test, le verre est friable et il est facilement décroché du tube. Les membranes cassent généralement lors de la descente en température à cause de leur coefficient de dilatation élevé par rapport au support.

IV. Influence de la température

Le flux d'oxygène à travers une membrane dense est thermiquement activé et suit une loi d'Arrhenius (cf. § II.3). Il est donc commun de présenter les résultats expérimentaux sous forme de diagrammes $\log(jO_2)$ en fonction de $1000/T$, appelés tracés d'Arrhenius. L'énergie d'activation du flux peut être calculée à partir de la pente des droites d'équation :

$$\log(j_{O_2}) = A + \frac{-E_a}{R \ln(10)} \cdot 1000/T \quad \text{Equation V.21}$$

où E_a est l'énergie d'activation du flux ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), A est une constante, T est la température (K^{-1}) et R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

La figure IV.8 présente l'évolution du flux en fonction de la température (Figure IV.8.a) et le tracé d'Arrhenius correspondant (Figure IV.8.b), d'une membrane LSFSG/2M (oxyde LSFSG renfermant 2% volumique de magnésie comme agent de blocage de la croissance cristalline, cf. Chapitre III -V.3). Le tracé d'Arrhenius montre une rupture de pente à 810°C , avec $E_a=190\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($=1,97\text{eV}$) pour $T>810^\circ\text{C}$ et $E_a=130\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($=1,35\text{eV}$) pour $T<810^\circ\text{C}$.

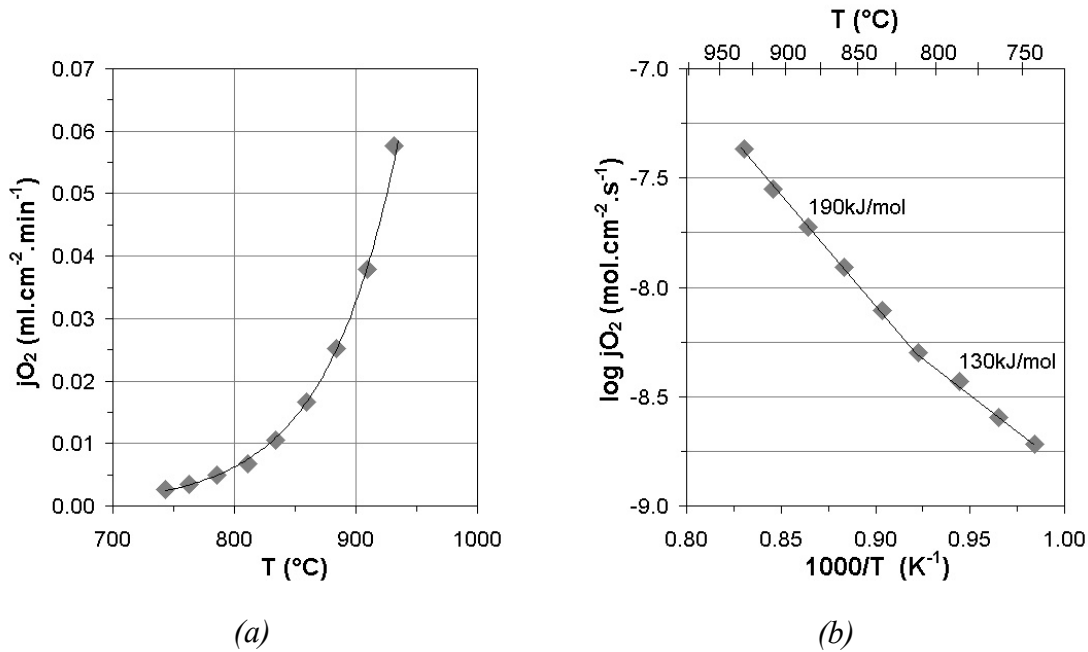


Figure IV.8 : Evolution du flux d'oxygène en fonction de la température (membrane LSFSG/2M, gradient air/argon, $L=1\text{mm}$) : (a) Flux calculés à partir des teneurs en oxygène mesurées dans l'argon (cf. éq.IV.20), (b) Tracés d'Arrhenius

La différence entre ces deux énergies d'activation ($\Delta E_a=60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) correspond à l'énergie d'activation de la formation de lacunes dans le matériau pulvérulent (Figure IV.9). Cette observation laisse supposer que l'augmentation de l'énergie d'activation du flux à haute température (810°C - 950°C) est liée à la formation des lacunes dans la membrane (régime

intrinsèque) [139], tandis qu'à basse température, l'augmentation du flux est simplement le fait d'une augmentation de la mobilité des défauts (régime extrinsèque). L'énergie d'activation du flux est la somme algébrique des énergies d'activation des deux mécanismes, en accord avec l'équation IV.9. Notons toutefois que la température minimale, au-delà de laquelle les lacunes d'oxygène apparaissent, est d'environ 800°C dans le cas de la membrane (cf. Figure IV.8.b) et seulement de 500°C pour la poudre (cf. Figure IV.9.a). Il est difficile d'interpréter avec certitude cette différence, notons toutefois que même si le gaz utilisé est le même, le potentiel chimique d'oxygène d'équilibre dans le matériau est susceptible d'être différent pour une poudre et pour une membrane soumise à un gradient.

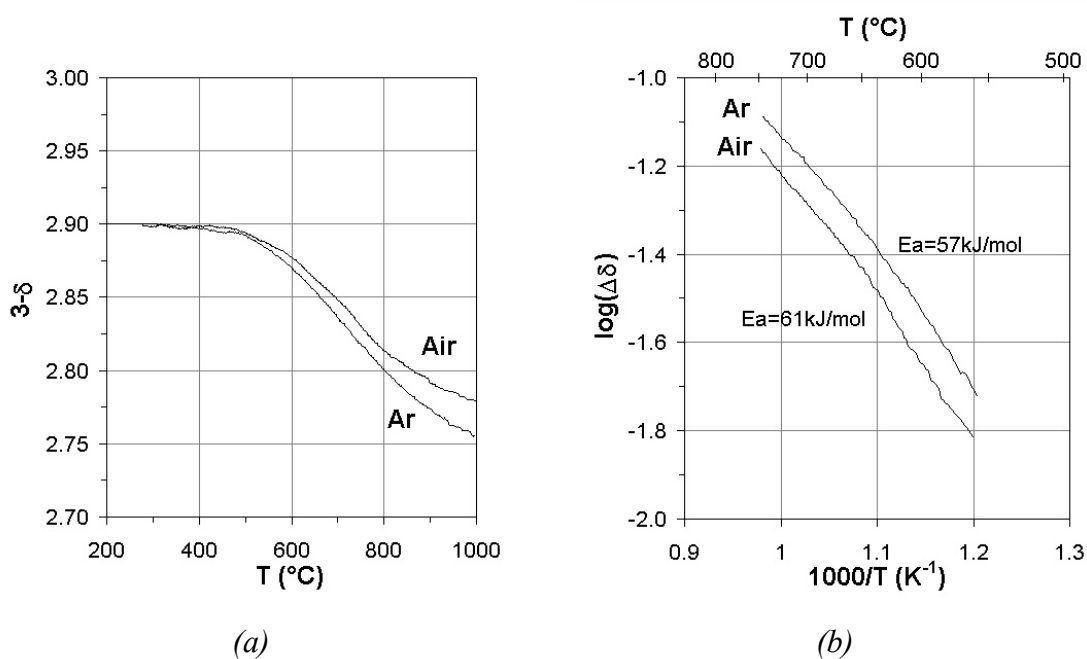


Figure IV.9 : Evolution de la stœchiométrie en oxygène $3-\delta$ du composé LSGF en fonction de la température et du gaz environnant : (a) Calcul de $3-\delta$ à partir du signal ATG (cf. Fig. II.11), (b) Tracé d'Arrhenius de la variation de la sous-stœchiométrie ($\Delta\delta = \delta_T - \delta_{25^\circ C}$)

V. Influence de la microstructure

1. Introduction

Le chapitre précédent traitait de la mise en place d'un protocole d'élaboration des membranes permettant de contrôler la microstructure en termes d'homogénéité chimique (présence ou non de phases secondaires) et de taille des grains après frittage (ajout de dispersoïdes). La microstructure "idéale" de la membrane semblait être celle du matériau LSFG/5M fritté à 1300°C pendant 2h sous $p_{O_2}=10^{-1}$ bar, qui montre des grains fins (1 μ m), une densité élevée et une composition chimique du conducteur mixte en accord avec le cahier des charges. Nous avons toutefois souhaité valider ce choix en comparant les flux caractéristiques de membranes de caractéristiques différentes (dispersoïdes, taille de grains) issues de protocoles non optimisés.

2. Nature du dispersoïde

Deux types de dispersoïdes avaient été envisagés afin de contrôler la taille des grains du conducteur mixte après frittage : MgO et Sr₂Nb₂O₇. Ce dernier avait été écarté à cause de sa probable réaction avec l'oxyde conducteur mixte LSFG. Il est cependant intéressant d'évaluer les éventuelles conséquences de cette réaction sur le flux. La Figure IV.10 met en évidence l'évolution du flux de perméation de l'oxygène de membranes LSFG, d'épaisseur 1mm (frittage à 1300°C, 2 h, $p_{O_2}=10^{-1}$ bar) sans dispersoïde (taille des grains = 3,6 μ m), avec 5%volumique de phase Sr₂Nb₂O₇ (taille des grains = 2,4 μ m) et 2%volumique de phase MgO (tailles des grains = 1,8 μ m).

La membrane LSFG/5SN présente des flux extrêmement faibles et même nuls à 910°C puisque la teneur en oxygène mesurée est proche de celle du gaz vecteur (12ppm) et une énergie d'activation du flux très importante (460kJ/mol). Ce résultat confirme les observations précédentes qui mettaient en évidence une réaction entre LSFG et le dispersoïde Sr₂Nb₂O₇. Cette réaction semble donc détériorer les propriétés de conduction du conducteur mixte. Au contraire, l'ajout de magnésie semble avoir des conséquences positives sur le flux de perméation, ce qui sera explicité dans le paragraphe suivant.

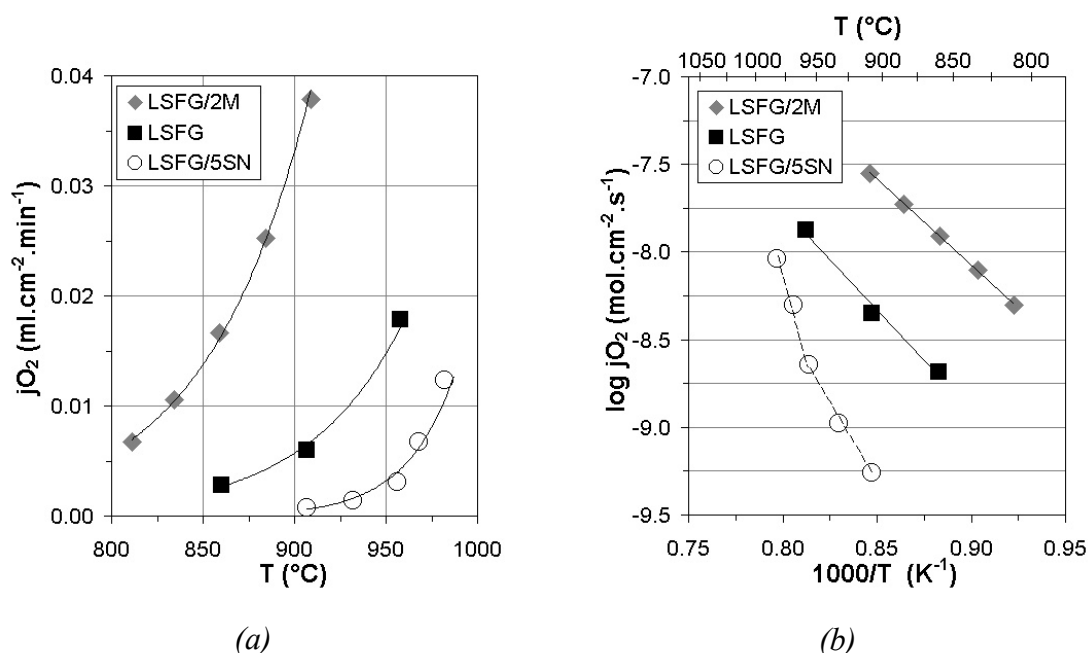


Figure IV.10 : Influence de la nature du dispersoïde sur le flux de perméation de l'oxygène des membranes (épaisseur=1mm) LSFG, LSFG + 5%volumique $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (LSFG/5SN), LSFG + 2%volumique MgO (LSFG/2M) :

(a) Variation du flux en fonction de la température, (b) Tracé d'Arrhenius

3. Taille des grains (composites LSFG/MgO)

3.1. Introduction

La mesure des flux de perméation de l'oxygène au travers des membranes biphasées LSFG/MgO de microstructures contrôlées (cf. Chapitre III -V.3) a eu pour premier but de montrer que le flux n'était pas fortement diminué lorsque MgO est introduit. Au contraire, nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'ajout de magnésium à hauteur de 2%volumique conduisait à une hausse des flux de perméation. Or, aucune réaction n'est détectable entre les phases LSFG et MgO après frittage (DRX, MET, MEB/EDS). Il est donc probable que l'évolution des flux de perméation soit liée à la microstructure des membranes et notamment à l'évolution de la taille des grains.

Seules quelques études ont porté sur l'influence que pouvait avoir la microstructure des membranes sur le flux d'oxygène. Les quelques résultats publiés montrent une influence de la taille des grains de la membrane, celle-ci étant contrôlée soit, par le procédé de synthèse de la

poudre, soit par le cycle de frittage des membranes. Zhang et coll. [140] ont mesuré une amélioration des flux de perméation pour $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, d'un facteur 1,5 à 900°C, lorsque la taille moyenne des grains diminuait de 14,8 μm à 4,1 μm . Dans cette étude, la microstructure des membranes est supposée jouer un rôle aussi bien sur les échanges de surface que sur la diffusion en volume, même si les mécanismes n'ont pas été bien clarifiés. Au contraire, les flux d'oxygène mesurés par Kharton et coll. [141] sur une membrane conductrice mixte de composition $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, étaient à peu près cinq fois supérieurs pour des tailles de grains variant entre 10 et 80 μm que pour les microstructures plus fines (0,5 à 5 μm). Tan et coll. [142] ont mesuré une évolution similaire sur une membrane $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ qui présentait un flux de $6,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour une taille moyenne des grains de 0,1 μm et $11 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour des grains de 0,4 μm . Ces auteurs [141,142] attribuent les décroissances simultanées du flux et de la taille des grains à une augmentation de la densité des joints de grains et de leur résistance globale à la diffusion ionique.

Ces exemples montrent qu'il n'est pas possible de généraliser les conséquences de l'évolution de la taille des grains de la membrane dense sur le flux. Les propriétés de semi-perméabilité dépendent bien sûr, du matériau, mais aussi de la méthode de synthèse de la poudre et du procédé céramique qui peuvent affecter la nature physico-chimique de la surface de la membrane ou des joints de grains indépendamment de la taille moyenne des grains. Dans cette étude, la méthode de synthèse et la préparation de la membrane sont identiques et une densité relative élevée (>95%) a été obtenue quelle que soit la taille des grains. De plus, les inclusions de magnésie ne présentent pas de propriétés de conduction ionique et nous avons montré dans le chapitre précédent que MgO était inerte vis à vis de la phase LSGF. Par conséquent, ces inclusions ne doivent pas intervenir sur les mécanismes de perméation, et les différences de flux observées pour les membranes de la série LSGF/xM (x=0, 2, 5) ne peuvent, a priori, être attribuées qu'à la seule variation de la taille des grains.

3.2. Flux de perméation

Les mesures de flux de perméation ont été menées sur des membranes LSGF, LSGF/2M et LSGF/5M (cf. Chapitre III -V.3). Ces membranes de diamètre 25mm et d'épaisseur 1mm ont été frittées à 1300°C pendant 2 heures sous $p_{\text{O}_2}=10^{-1}\text{bar}$. La taille moyenne des grains est alors de 3,6 μm (LSGF), 1,8 μm (LSGF/2M) et 1,1 μm (LSGF/5M).

L'ajout de particules de magnésie à la matrice LSFG a une influence notable sur les flux (Figure IV.11.a). Le flux de perméation de l'oxygène à travers la membrane LSFG/5M est un ordre de grandeur supérieur à celui de LSFG tandis que LSFG/2M montre des valeurs intermédiaires. La variation de l'énergie d'activation du flux de la série LSFG/xM, de $220\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($=2,28\text{eV}$) pour LSFG à $138\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($=1,43\text{eV}$) pour LSFG/5M, montre une influence de la taille des grains (Figure IV.11.b) qui est supposée agir sur le mécanisme de transport limitant. En considérant que l'énergie d'activation des échanges de surface est généralement supérieure à celle de la diffusion en volume [124], nous pouvons supposer que la diminution de la taille des grains favorise les échanges de surfaces et que le flux dépend alors plus fortement de la diffusion en volume. Notons cependant que la gamme de variation de la température est restreinte et que les énergies d'activations mesurées sont donc sujettes à une imprécision importante.

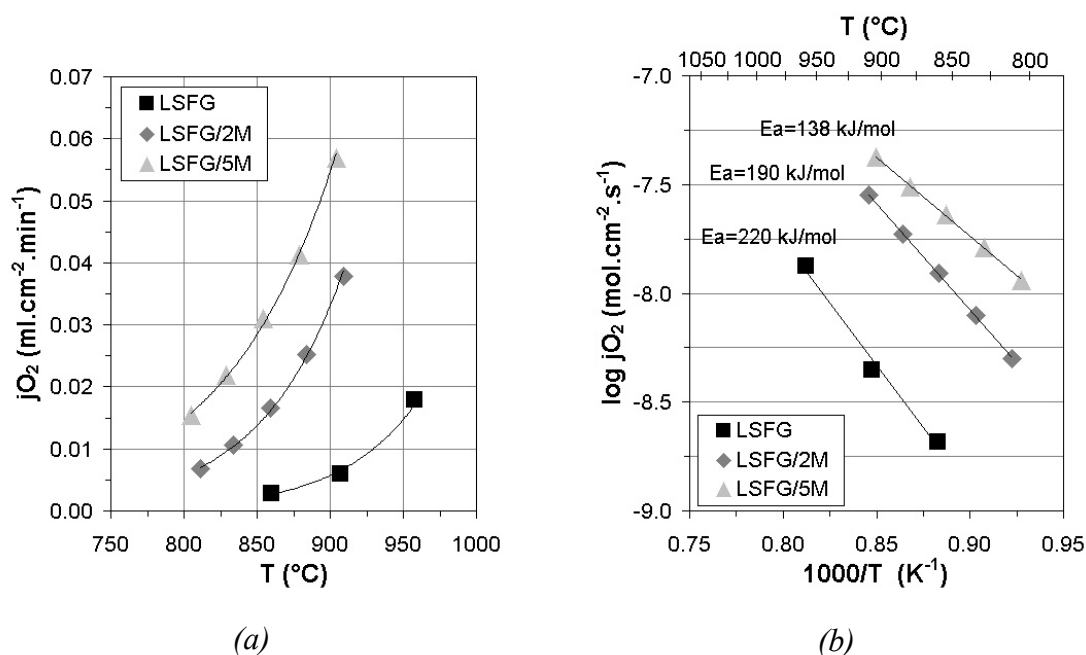


Figure IV.11 : Influence de teneur en dispersoïde (MgO) sur le flux de perméation de l'oxygène des membranes (épaisseur=1mm) LSFG, LSFG/2M et LSFG/5M :

(a) Variation du flux en fonction de la température, (b) Tracé d'Arrhenius

3.3. Détermination du mécanisme limitant

Pour vérifier l'hypothèse formulée précédemment, nous avons fait varier la pression partielle d'oxygène côté oxydant (p_{O_2}) pour la membrane LSFG/5M. L'amplitude du flux

varie alors linéairement avec $(pO_2')^{1/2}$ (Figure IV.12.a) en accord avec l'équation IV.11, ce qui suggère que la réaction de surface côté oxydant impose la cinétique de perméation globale, la réaction limitant les échanges de surface étant soit le transfert de charge, soit la dissociation de l'oxygène [143]. La constante de vitesse de la réaction d'échange de surface k peut être calculée à partir des pentes des droites ($k.C_v'$) si la valeur de la concentration en lacune d'oxygène C_v' à la surface de la membrane (côté oxydant) est connue (cf. éq.IV.11). La concentration en lacune C_v , en n'importe quel point de la membrane, dépend de la sous-stœchiométrie en oxygène δ du matériau selon l'équation suivante :

$$C_v = \frac{\delta}{V_m} \quad \text{Equation IV.22}$$

où V_m est le volume molaire de la maille pérovskite ($V_m=35,33\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ pour LSF6).

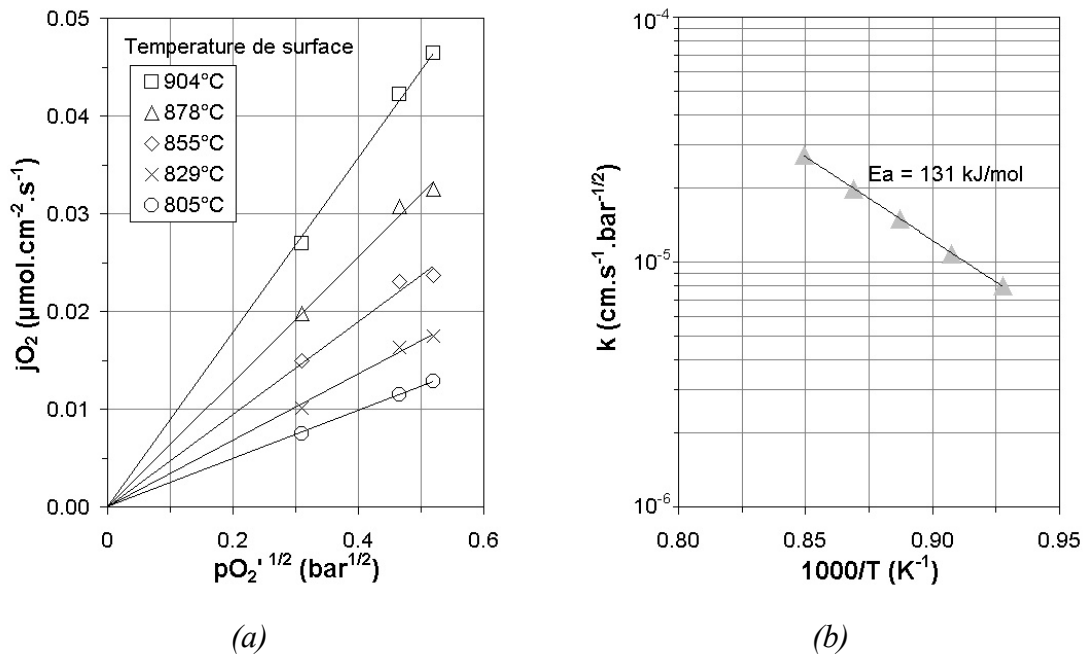


Figure IV.12 : Illustration de la limite du flux de perméation par les échanges de surface côté air : (a) variation du flux de perméation de l'oxygène au travers d'une membrane LSF6/5M avec la pression partielle d'oxygène sur la face exposée à l'air (pO_2') pour différentes températures de surface, (b) valeurs correspondantes de la constante de vitesse k de la réaction d'échange de surface calculée à partir de l'équation IV.11

La sous-stœchiométrie en oxygène δ du matériau, qui est une fonction de T et pO_2 , peut être estimée à partir des résultats obtenus par analyses thermogravimétrique et Mössbauer (cf. Chapitre II -V.5), à condition de tenir compte du décalage de la température minimale à laquelle apparaissent les lacunes entre une poudre et la membrane (cf. § IV). Nous supposons que la valeur de δ varie peu en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le domaine testé (0,1 à 0,3bar), si bien que les résultats de caractérisation obtenus sous air ($pO_2'=0,21\text{bar}$) pourront être appliqués au calcul de C_v' sur l'ensemble de cette plage de variation de pO_2' . La détermination de la configuration électronique du fer dans le composé LSFG par spectrométrie Mössbauer, a permis d'estimer que $\delta=0,10$ sous air, à température ambiante (cf. Chapitre II -V.5). La variation de cette stœchiométrie en fonction de la température peut être calculée à partir de l'énergie d'activation de formation de lacune sous air ($60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sachant que cette réaction survient dès 800°C . Finalement, δ varie entre 0,109 à 0,116 entre 805 et 904°C , ce qui correspond à une augmentation de C_v' de $3,09\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ à $3,28\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ entre ces deux températures. La variation de la constante de vitesse k , en fonction de la température, suit une loi d'Arrhenius (Figure IV.12.b) et son énergie d'activation ($131\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est quasiment égale à celle du flux de perméation global de cette membrane ($138\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce dernier résultat est en accord avec l'équation IV.11 puisque C_v' est quasiment constant dans la gamme de température considérée. Le flux d'oxygène à travers la membrane est donc bien contrôlé par les échanges de surface côté air et l'équation IV.11 peut être utilisée pour décrire le flux.

Le même type de comportement limitant peut être observé sur les membranes LSFG et LSFG/2M. Toutefois, la diminution de la taille moyenne des grains de LSFG par ajout de magnésie, entraîne une augmentation significative du coefficient d'échange de surface ks^o (coefficient d'échange normalisé aux conditions opératoires usuelles : air, 850°C) calculé d'après l'équation IV.12 avec $pO_2=0,21\text{bar}$ (Tableau IV.1).

Membrane	Taille moyenne des grains	ks^o à $pO_2=0,21\text{bar}$ et $T=850^\circ\text{C}$
LSFG	3,6 μm	$0,5\times 10^{-6}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$
LSFG/2M	1,8 μm	$3,5\times 10^{-6}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$
LSFG/5M	1,1 μm	$6,7\times 10^{-6}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$

Tableau IV.1 : Coefficients d'échange de surface ks^o estimés à partir des courbes de variation du flux jO_2 avec $(pO_2')^{1/2}$

L'effet de la microstructure est supposé être lié à la densité de joints de grains à la surface des membranes. Dans les oxydes, les joints de grains sont généralement des zones riches en défauts cristallins. Un nombre croissant de ces défauts à la surface de la membrane peut avoir pour conséquence de catalyser les réactions de transfert de charge ou d'insertion de l'oxygène dans le réseau cristallin au niveau des joints de grain. Il est cependant difficile de conclure de façon plus précise sur les espèces et les réactions entrant en jeu dans ce mécanisme d'échange de surface.

3.4. Discussion

Si la membrane composite LSGF/5M présente les valeurs les plus élevées de flux de perméation de l'oxygène, les échanges de surface côté air restent limitant. Kim et coll. [125] ont étudié le système $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ et ont mis en évidence que les valeurs de k mesurées sont inférieures d'un ordre de grandeur à celles d'autres conducteurs mixtes tels que $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ [127], $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [133] ou $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ [134,144] dans les mêmes conditions. Ces auteurs attribuent cette différence à la présence de gallium dans leur formulation sans en déterminer la cause. Les données recueillies dans la littérature ne mentionnent que rarement une limitation du flux par les échanges de surface, notamment parce que les cobaltites et ferro-cobaltites, qui sont les systèmes les plus largement étudiés, présentent des coefficients d'échanges de surface élevés ($k_s^0 > 10^{-4} \text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). La faiblesse des flux mesurés sur des membranes auto-supportées du système $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Ga})\text{O}_3$ pose alors la question de leur utilisation pour l'application CMR. Depuis quelques années pourtant, cet oxyde conducteur mixte est à nouveau à l'honneur, d'une part pour sa stabilité en atmosphère fortement réductrice, d'autre part, parce que sa conductivité ionique élevée favorise la diffusion en volume [145]. Des études récentes menées sur $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ [79,80] montrent que lorsque la membrane est recouverte d'un dépôt catalysant les échanges de surface ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$), les flux mesurés sont supérieurs à ceux d'une membrane $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. L'approche multicouche développée dans le chapitre précédent se trouve donc justifiée par les caractéristiques du matériau LSGF.

4. Atmosphère de frittage

Nous avons vu que les membranes LSGF frittées sous air présentent une quantité importante de phases secondaires, si bien que la composition chimique de la matrice en est

affectée (cf. Chapitre III -V.2.1). Les flux de perméation mesurés (Figure IV.13.a) sur une membrane frittée sous air sont supérieurs à ceux d'une membrane LSFG frittée sous un mélange 10%O₂/90%N₂. Ils sont toutefois largement inférieurs au flux de la membrane LSFG/5M qui présente une taille moyenne de grain similaire.

L'énergie d'activation du flux à travers la membrane LSFG frittées sous air ($E_a = 82\text{kJ.mol}^{-1}$) est beaucoup plus faible (Figure III.13.b) que celle des membranes frittées sous $p_{\text{O}_2}=10^{-1}\text{bar}$ ($E_a>138\text{kJ.mol}^{-1}$), ce qui laisse entendre des mécanismes de perméation différents (probablement contrôlé par la diffusion en volume dans le cas d'un frittage sous air). Ces résultats ne permettent pas de conclure sur la cause de ce changement de propriétés, qui peut être lié aussi bien à la composition chimique de la matrice conductrice qu'à la physico-chimie du matériau à l'issue du frittage.

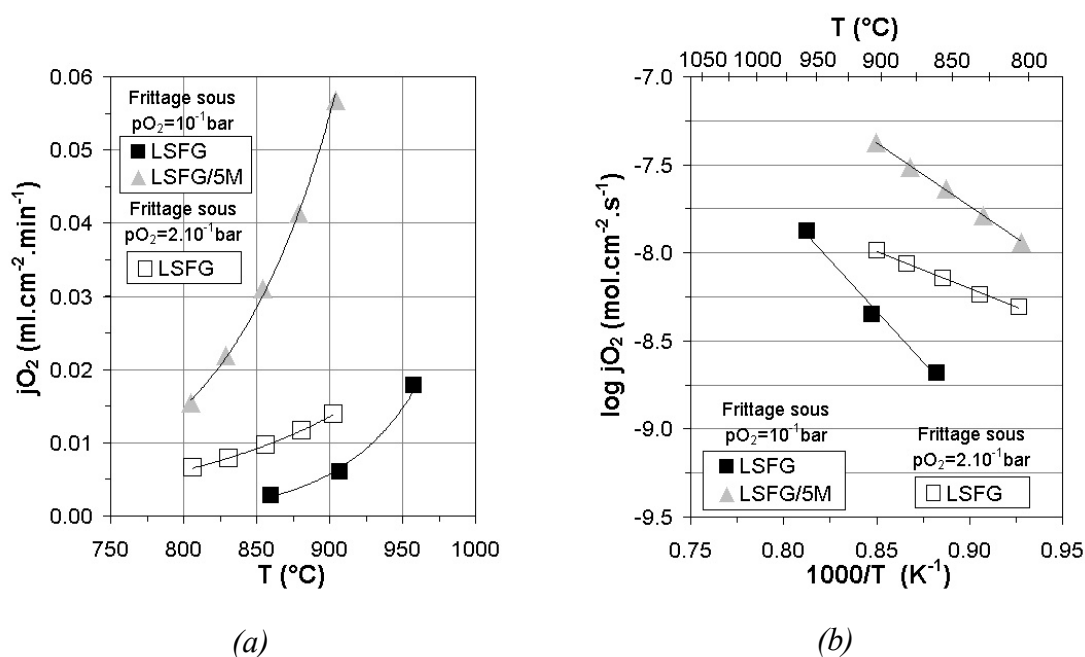


Figure IV.13 : Influence de l'atmosphère de frittage sur le flux de perméation de l'oxygène des membranes (épaisseur=1mm) LSFG et LSFG/5M :

(a) Variation du flux en fonction de la température, (b) Tracé d'Arrhenius

5. Conclusion

Les mesures de flux de perméation sur des membranes denses auto-supportées de 1mm d'épaisseur montrent (i) que l'ajout de magnésie au matériau LSFG ne dégrade pas les

propriétés de la membrane et va même dans le sens d'une amélioration des flux de perméation, (ii) que la microstructure a une influence significative sur le flux en agissant sur le coefficient d'échange de surface ks , (iii) que les échanges de surface restent purement limitant même pour les valeurs de flux les plus élevées.

VI. Influence de l'architecture

1. Introduction

Les flux de perméation de l'oxygène au travers des membranes est généralement limité par les échanges de surfaces et/ou la diffusion en volume (cf. § II). Il peut être augmenté de façon significative en agissant sur l'étape limitante, par exemple en diminuant l'épaisseur de la membrane dense si la diffusion en volume domine (cf. éq. IV.7) [74-78] ou en déposant une couche catalysant les échanges de surface [79-82]. Ce paragraphe présente les résultats de test de perméation en fonction de l'épaisseur des membranes et de la présence ou non d'un dépôt catalytique déposé par sérigraphie.

2. Support poreux

L'interprétation de la mesure de la perméation de l'oxygène à travers une membrane asymétrique (couche dense accolée à une couche poreuse de grande épaisseur) nécessite de connaître la perméabilité au gaz du support. Le protocole de test a été présenté dans le paragraphe III.1. Les mesures de perméabilité sont effectuées sur des membranes LSFSG poreuses d'épaisseur 1,2mm, la porosité étant introduite par un ajout de fécule de pomme de terre (porosité = 30%, diamètre moyen des pores = 40 μ m) ou d'amidon de maïs (porosité = 30%, diamètre moyen des pores = 14 μ m).

La Figure IV.14 montre une évolution linéaire de la perméabilité des supports avec la pression moyenne (cf. éq. IV.19) de type :

$$F = a.p_m + b$$

Equation IV.23

où b est un terme correspondant à la diffusion de Knudsen et a au régime de Poiseuille. Puisque le coefficient a est non nul, l'écoulement gazeux à travers la membrane est visqueux, ce qui suppose que le diamètre des canaux de diffusion est supérieur au libre parcours moyen des molécules de gaz (pour l'argon : environ 300nm à 300K et 1bar). Le diamètre des canaux

de diffusion et la tortuosité de la porosité peuvent être calculés à partir des résultats expérimentaux grâce aux équation IV.24 et IV.25 [146] :

$$d = \frac{8.a.\eta}{3.b} \sqrt{\frac{8.R.T}{\pi.M}} \quad \text{Equation IV.24}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon.d^2}{32.a.R.T.L.\eta} \quad \text{Equation IV.25}$$

où d est le diamètre moyen des canaux de diffusion (m), τ est la tortuosité, η est la viscosité du gaz (Pa.s), M est sa masse molaire (kg.mol^{-1}), R est la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T est la température (K), ε est le taux de porosité (%), L est l'épaisseur de la membrane (m), a est la pente des droites issues de la Figure IV.14 ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-2}$) et b est la perméabilité pour une pression moyenne nulle estimée à partir de ces mêmes droites ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$).

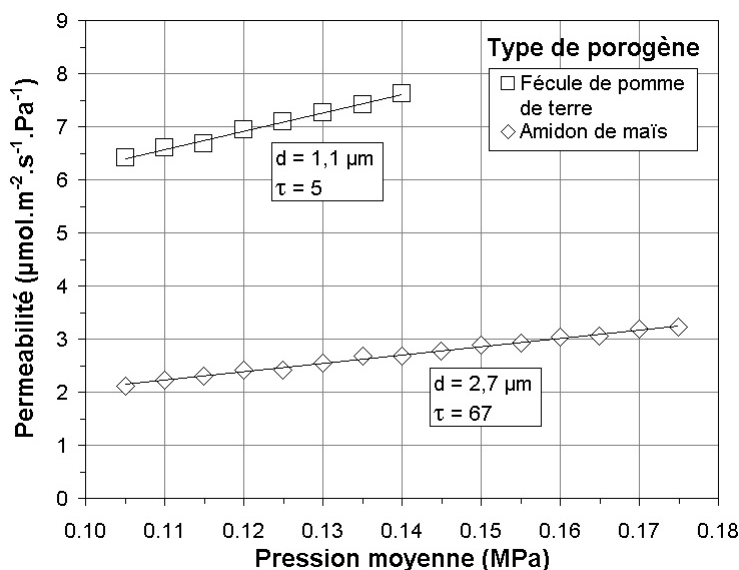


Figure IV.14 : Perméabilité à l'argon de membranes poreuses LSFSG d'épaisseur 1,2mm en fonction de la pression moyenne dans la membrane et pour deux types de porogènes

Les tailles calculées des canaux de diffusion sont respectivement de 1,1μm et 2,7μm lorsque le porogène utilisé est la poudre de féculé de pomme de terre et d'amidon de maïs, soit de l'ordre de grandeur des diamètres d'interconnexions entre les pores (mesurés par

porosimétrie mercure et MEB). En principe, la perméabilité au gaz des membranes poreuses devrait augmenter lorsque le diamètre d'interconnection augmente, toutefois la perméabilité dépend ici d'avantage de la tortuosité de la porosité qui est très différente selon le type de porogène introduit : $\tau=5$ pour le fécule de pomme de terre ($d_{50}=40\mu\text{m}$) et $\tau=67$ pour l'amidon de maïs ($d_{50}=15\mu\text{m}$).

La perméabilité du support poreux, élaboré par le protocole décrit dans le chapitre précédent, est-elle suffisante pour ne pas limiter le flux de perméation global ? Dans les conditions industrielles, l'air arrive sous une pression de 0,3MPa, soit une pression moyenne dans la couche poreuse de 0,15MPa. La perméabilité minimale du support (amidon de maïs) est donc de $2,86 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ (en supposant que la nature du gaz affecte peu la perméabilité du support) ce qui correspond, dans les conditions industrielles, à un flux d'air de $8,6\times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ($=F.p$) soit un flux d'oxygène de $18\times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ($= 14,5\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1} = 24\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$). Ces valeurs de flux sont largement supérieures aux performances prévisionnelles des systèmes membranaires les plus performants ($j_{\text{O}_2}\approx 10\text{ml}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$). Donc, la perméabilité du support peut être considérée comme non limitante pour les deux types de porogène introduits. Il en est de même dans nos conditions opératoires.

Il semble toutefois intéressant d'utiliser un support ayant une tortuosité importante. En effet, la surface est plus importante et les échanges entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du réseau sont améliorés si le support poreux est un conducteur mixte, ce qui est notre cas.

3. Epaisseur de la membrane

Des membranes LSGF/5M denses ont été testées pour différentes épaisseurs de couches denses : 1,30mm, 0,98mm, 0,63mm (membranes auto-supportées), 0,11mm (membrane asymétrique). Le flux d'oxygène peut être considéré comme indépendant de l'épaisseur (Figure IV.15.a) et son énergie d'activation varie peu (130 à 155 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

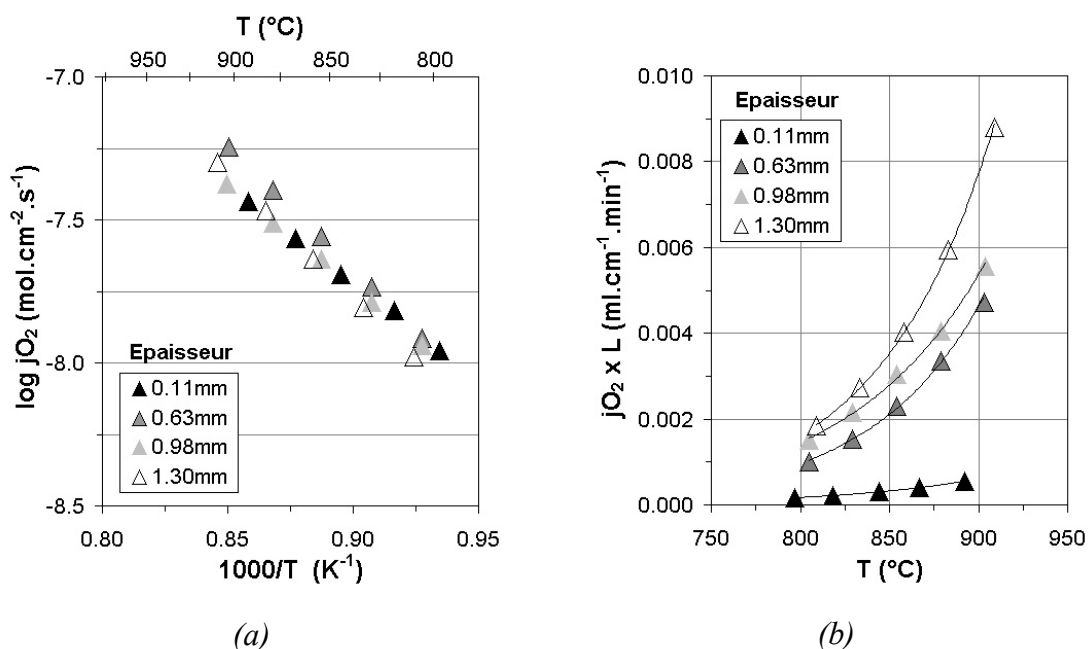


Figure IV.15 : Influence de l'épaisseur des membranes LSGF/5M : (a) Tracé d'Arrhenius, (b) Variation du flux normalisé à l'épaisseur ($j_{O_2} \times L$) en fonction de la température

Le flux normalisé à l'épaisseur ($j_{O_2} \times L$) est indépendant de l'épaisseur de la membrane si la loi de Wagner est vérifiée (cf. éq. IV.5). La Figure IV.15.b montre au contraire une dépendance importante du flux normalisé avec l'épaisseur, ce qui implique que la diffusion en volume n'est pas limitante dans la gamme d'épaisseur testée ($L < 1,3\text{mm}$), d'où $L_c > 1,3\text{mm}$ (cf. Figure IV.3). Le coefficient de diffusion en volume D_v dans la membrane dense doit donc être supérieur à $8,7 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 850°C (cf. éq.IV.16 et Tableau IV.1). Cette valeur supposée de D_v est comparable à celles d'autres matériaux fournies par la littérature ($D_v = 5,55 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_{3-\delta}$ à 900°C , $D_v = 8,8 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ à 950°C).

Il est donc nécessaire d'améliorer les cinétiques d'échange de surface pour augmenter les flux de perméation. Le dépôt d'une fine couche de catalyseur sur les surfaces de la membrane devrait permettre d'augmenter le coefficient ks .

4. Dépôt catalytique

4.1. Flux de perméation

Le montage de test des membranes ne permet pas de mesurer les flux de perméation dans un gradient air/méthane. Il n'est donc pas évident que les catalyseurs d'oxydation partielle au nickel (LSFN, cf. Chapitre III -VI.3.2) aient une influence sur les échanges de surface. Par contre, les matériaux de la famille $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) et $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) sont souvent utilisés en tant que cathode dans les systèmes SOFC [147] pour leurs bonnes propriétés de conduction et leur activité catalytique pour la dissociation et la réduction de l'oxygène [42,54,59]. Le composé pérovskite de formule $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (référéncé LSCF) a été utilisé en tant que catalyseur de surface et déposé par sérigraphie. Les caractéristiques microstructurales de la couche sont similaires à celles du catalyseur LSFN (cf. Chapitre III -VI.3.3). Le dépôt du catalyseur LSCF sur les deux faces des membranes LSFSG et LSFSG/5M permet de considérablement augmenter le flux de perméation (Figure IV.16). L'influence de la microstructure de la membrane dense est par contre beaucoup moins marquée avec le dépôt de surface (comparaison de LSFSG+LSCF avec LSFSG/5M+LSCF).

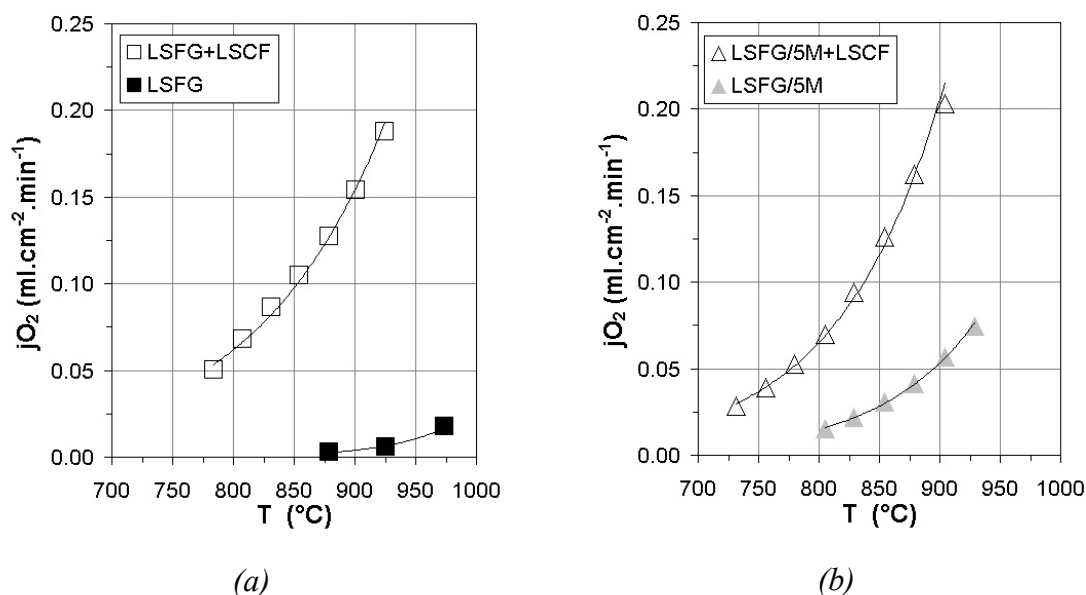


Figure IV.16 : Influence du dépôt catalytique : (a) Variation du flux en fonction de la température pour une membrane LSFSG et LSFSG recouverte par sérigraphie d'une couche catalytique sur les deux faces (LSFG+LSCF), (b) idem pour LSFSG/5M

L'énergie d'activation du flux est également diminuée lorsque le catalyseur LSCF est employé (Figure IV.17). Les tracés d'Arrhenius de la membrane LSFG et LSFG+LSCF ont été comparés à des résultats expérimentaux issus de la littérature [80] (Figure IV.17.a) pour des membranes $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG, épaisseur 1,7mm) et la même membrane recouverte d'un dépôt $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSFG+LSC). Les résultats obtenus sont sensiblement égaux. La seule différence notable est le changement de pente du tracé d'Arrhenius à haute température pour la membrane LSFG+LSC qui correspond à un changement de mécanisme limitant (diffusion en volume à $T > 825^\circ\text{C}$ [80]). On peut alors supposer que l'épaisseur L de la membrane LSFG+LSC (1,7mm) est proche de l'épaisseur critique L_c définie dans le paragraphe II.5.

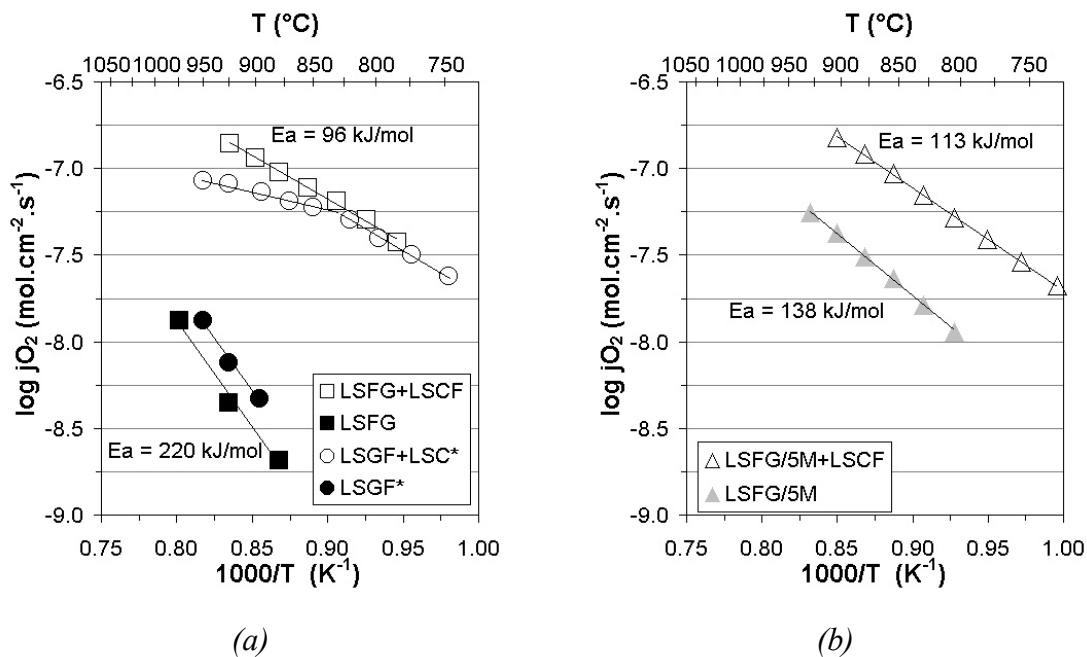


Figure IV.17 : Influence du dépôt catalytique : (a) Tracé d'Arrhenius pour une membrane LSFG et LSFG recouverte par sérigraphie d'une couche catalytique sur ces deux faces (LSFG+LSCF) et comparaison avec les valeurs de la littérature [80] (notées *, cf. texte), (b) Tracé d'Arrhenius pour une membrane LSFG/5M et LSFG/5M recouverte par sérigraphie d'une couche catalytique sur les deux faces (LSFG/5M+LSCF)

4.2. Détermination du mécanisme limitant

La Figure IV.18.a présente les flux mesurés sur une membrane asymétrique LSGF/5M dont l'épaisseur de la couche dense est $L=110\mu\text{m}$, le dépôt LSCF étant en contact avec le flux d'air et la couche poreuse avec le flux d'argon. Cette membrane ne présente pas d'amélioration de performances par rapport à une membrane d'épaisseur 0,98mm recouverte sur les deux faces. L'épaisseur n'ayant pas d'influence sur le flux, on peut supposer que les échanges de surface côté air restent limitant, même avec l'aide du catalyseur. Au contraire, les flux mesurés par Lee et coll. [80] sur des familles de matériaux similaires (membrane dense et catalyseur de surface sur les deux faces) montrent une progression du flux de perméation avec la diminution de l'épaisseur de la membrane en accord avec l'équation de Wagner (Figure IV.18.b).

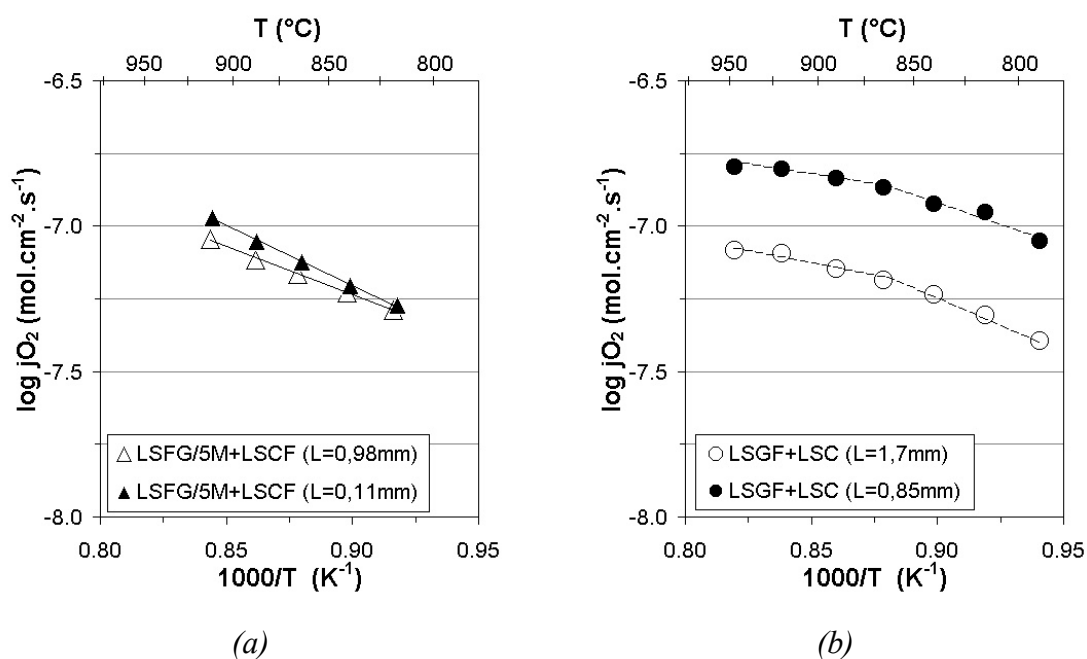


Figure IV.18 : Influence de l'épaisseur sur des membranes couvertes d'un dépôt catalytique :
 (a) Tracé d'Arrhenius pour une membrane LSGF/5M d'épaisseur 0,98mm et recouverte par sérigraphie d'une couche catalytique LSCF sur les deux faces et pour une membrane asymétrique ($L=0,11\text{mm}$) LSGF/5M recouverte de LSCF sur la face exposée au flux d'air, (b) données de la littérature [80] (cf. texte)

En supposant que la loi de Wagner reste vérifiée jusqu'à une épaisseur de 110 μm , le système LSGF+LSC présenté par Lee et coll. [80] devrait alors présenter un flux à 900°C tel que $\log j_{\text{O}_2} = -6 \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, soit d'un ordre de grandeur supérieur à celui que nous avons mesuré sur notre propre système.

Cette différence est supposée être liée à la nature et à la morphologie des catalyseurs utilisés. En d'autres termes, l'activité catalytique pour la dissociation et/ou la réduction de l'oxygène du composé $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ peut être meilleure que celle de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ mais les différences de microstructure (porosité, épaisseur de la couche, surface spécifique des grains) peuvent également jouer un rôle important. De plus, Lee et coll. ont observé la formation d'un composé de type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_y\text{Ga}_y\text{Fe}_{1-y-y'})\text{O}_{3-\delta}$ à l'interface entre la couche dense et la couche de catalyseur. Cette phase n'a pas été détectée à l'interface LSGF/LSCF, il est possible qu'elle ait une influence sur les propriétés de perméation du système de Lee et coll..

4.3. Influence de la nature du catalyseur

Les catalyseurs LSFN et LSCF ont été déposés sur les deux faces d'une membrane LSGF/5M de 1mm d'épaisseur pour tester l'influence de la nature chimique du catalyseur. Les procédés d'élaboration des membranes denses et du dépôt de catalyseur permettent de contrôler la microstructure des différentes couches. Au final les membranes LSGF/5M+LSCF et LSGF/5M+LSFN ont des microstructures très proches, si bien que la différence entre les flux de perméation des deux membranes peut être attribuée à la nature des catalyseurs (Figure IV.19).

Les flux mesurés pour LSGF/5M+LSFN sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec le catalyseur LSCF. Les flux restent cependant inférieurs à haute température (i.e. >830°C) mais l'énergie d'activation du flux est plus faible que celle de la membrane LSGF/5M+LSCF. Même si le catalyseur LSFN est ici utilisé en dehors de sa fonction première (catalyse de la réaction d'oxydation partielle du méthane), il montre une bonne capacité à accélérer les échanges de surface entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du réseau.

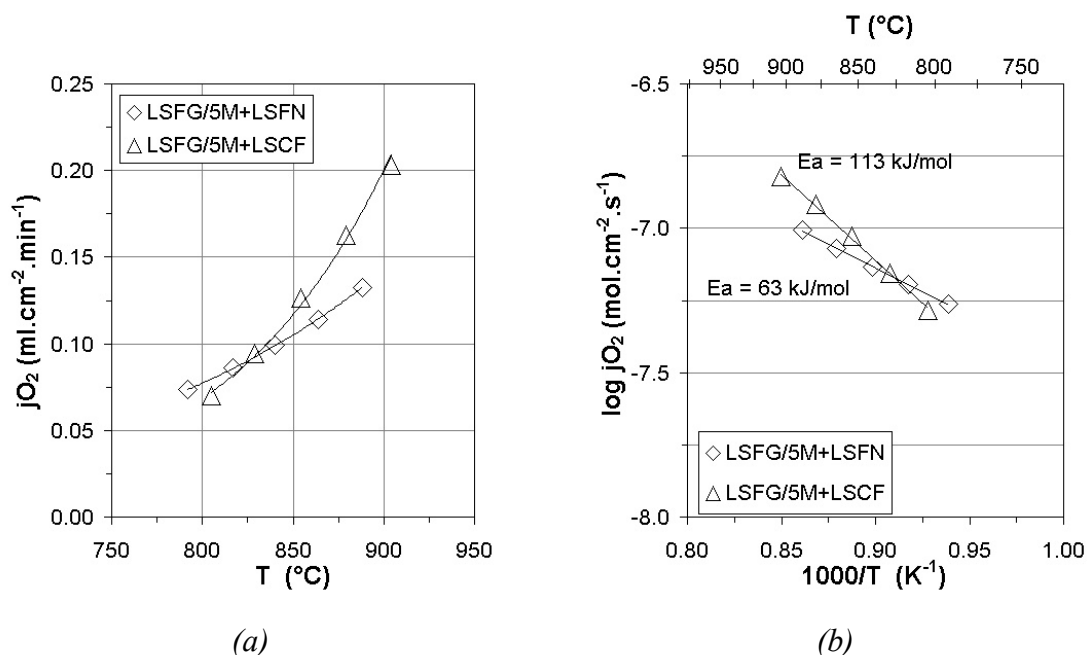


Figure IV.19 : Influence de la nature du catalyseur déposé sur les membranes LSF/5M de 1mm d'épaisseur sur le flux de perméation de l'oxygène :

(a) Variation du flux en fonction de la température, (b) Tracé d'Arrhenius

4.4. Estimation des paramètres k et D_v

La détermination du coefficient d'échange de surface (k ou k_s) et du coefficient de diffusion des lacunes (D_v) présente deux difficultés, la première réside dans la méconnaissance de la concentration en lacune C_v' du matériau LSCF ; la seconde est inhérente à la configuration du montage qui induit un gradient de température de part et d'autre de la membrane ($\Delta T \approx 30^{\circ}\text{C}$). La conséquence est qu'il n'est pas possible d'utiliser les modèles exposés précédemment (§.II) pour déterminer avec précision un couple (k, D_v) à partir des résultats expérimentaux. Il est cependant possible d'estimer l'ordre de grandeur de ces paramètres en faisant varier la pression partielle d'oxygène p_{O_2}' du mélange N_2/O_2 .

La Figure IV.20 montre la dépendance du flux de perméation en fonction des conditions expérimentales (T, p_{O_2}', p_{O_2}'') d'une membrane LSF/5M de 0,9mm d'épaisseur recouverte sur les deux faces du catalyseur LSCF. Le flux n'est pas proportionnel à $(p_{O_2}')^{1/2}$ (Figure IV.20.a) ou à $\ln(p_{O_2}'/p_{O_2}'')$ (Figure IV.20.b), ce qui suggère un mécanisme limitant mixte par les échanges de surface et la diffusion en volume (cf. § II.5).

En appliquant une loi de variation linéaire entre $k.Cv'$ et $pO_2'^{1/2}$ (régime de surface), $k.Cv'$ (à $T=855^\circ\text{C}$) peut être encadrée par les valeurs de $1,39 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-1/2}$ et de $1,83 \times 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-1/2}$ (cf. éq.IV.11) dans la gamme de variation de pO_2' testée. Ces valeurs sont 3 à 4 fois supérieures à celles mesurées sur les membranes LSGF/5M sans catalyseur. De même, si on considère un régime de diffusion en volume (linéarité entre jO_2 et $\ln(pO_2'/pO_2'')$), la valeur de Dv peut être encadrée par les valeurs de $1,65 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et de $2,18 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (cf. éq.IV.7) dans la même gamme de variation de pO_2' pour une température moyenne dans la membrane de 869°C , ce qui est en accord avec nos premières estimations : $Dv > 8,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à 850°C (cf. § Chapitre IV -VI.3).

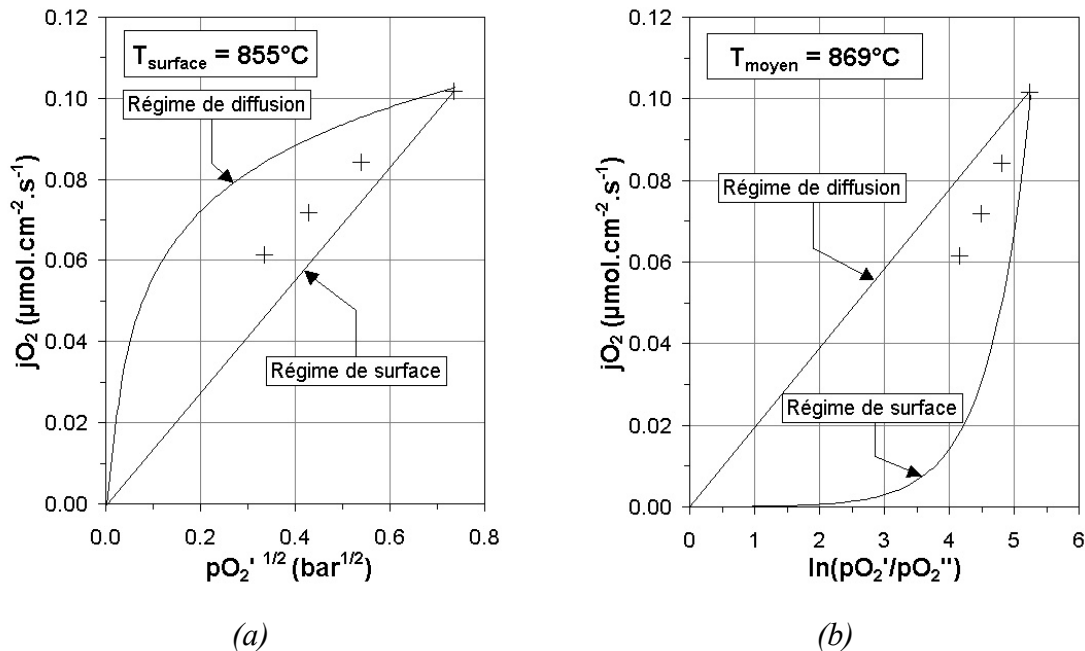


Figure IV.20 : Dépendance du flux de perméation en fonction de pO_2' et pO_2'' pour une membrane LSGF/5M+LSCF d'épaisseur 0,9mm et comparaison avec les régimes de diffusion en volume et d'échanges de surface : (a) flux de perméation en fonction de pO_2' , (b) flux de perméation en fonction de $\ln(pO_2'/pO_2'')$

En supposant que la concentration en lacune dans le matériau LSCF est similaire à celle du matériau LSGF dans les mêmes conditions, $Cv=3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$ à 855°C , et en prenant les valeurs moyennes de k et Dv , il est possible de calculer ks^0 : $ks^0=2,3 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$, puis Lc à $pO_2'=0,21 \text{ bar}$ ($Lc=Dv/ks$, cf. éq. IV.12 et IV.16) : $Lc=0,83 \text{ mm}$ soit $L/Lc=1,08$.

La valeur de L_c est relativement élevée (généralement $L_c < 100 \mu\text{m}$) à cause de la part importante des échanges de surface dans la résistance globale au flux de perméation. Pour atteindre des flux élevés ($j_{\text{O}_2} > 2 \text{ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$) dans les conditions opératoires industrielles, il est nécessaire d'augmenter les cinétiques d'échanges de surface de façon à se placer dans un régime de diffusion en volume. Pour cela, il faut $L/L_c > 10$ (cf. Figure IV.3), soit $ks^0 > 2,3 \times 10^{-4} \text{cm.s}^{-1}$.

4.5. Discussion

Le dépôt d'une fine couche de poudre LSCF ou de LSFN à la surface des membranes denses permet d'augmenter les flux de perméation d'un ordre de grandeur pour LSFN et d'un facteur 5 pour LSFN/5M. L'influence de l'épaisseur de la membrane reste néanmoins faible, et les échanges de surface, côté air, sont toujours limitants. Des études complémentaires sont alors nécessaires pour évaluer l'influence de la nature chimique et de la microstructure de la couche catalytique sur les flux de perméation, ceci afin d'augmenter le coefficient d'échange de surface d'un ordre de grandeur par rapport à sa valeur actuelle pour atteindre la valeur visée de flux de $2 \text{ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$.

Cet objectif paraît réalisable dans la mesure où la microstructure de la couche de surface n'est pas optimale. En effet, si la couche catalytique, frittée à 1000°C , présente une porosité élevée et permet une surface de contact gaz/membrane importante à l'issue de l'élaboration des membranes, sa microstructure est susceptible d'évoluer lorsque la membrane est chauffée aux températures de test. A l'issue du test, les membranes montrent en effet une couche catalytique dont le taux de porosité est inférieur à celui de départ, des fissurations dans cette couche et des zones non recouvertes (Figure IV.21). Les températures de scellement (950°C) puis de test de perméation élevées ($850\text{-}925^\circ\text{C}$) favorisent le frittage de la couche catalytique et mène finalement à cette microstructure. Il semble donc préférable de réduire la surface spécifique des poudres de catalyseur pour limiter leur réactivité aux températures de test et conserver une microstructure poreuse.



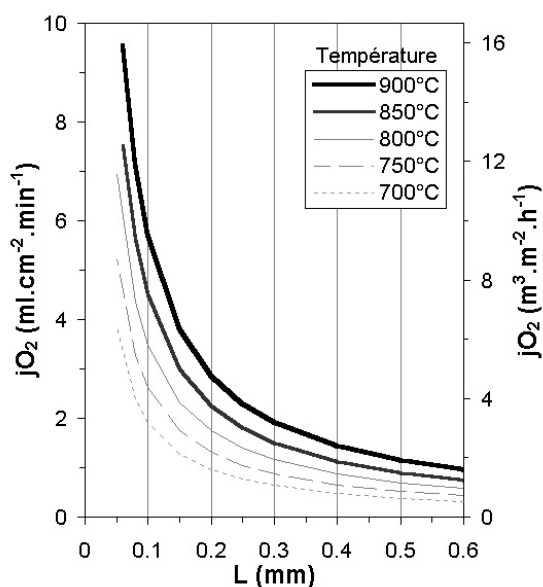
Figure IV.21 : Micrographie de l'interface couche dense / couche catalytique (vue en perspective cavalière) d'une membrane LSCF+LSFG après 1 semaine de test sur le bâti

5. Flux prévisionnels

A défaut de pouvoir tester les membranes dans les conditions industrielles (gradient gaz naturel/air), il est possible d'extrapoler les flux dans ces conditions à partir des modèles présentés au paragraphe II. Un certain nombre de paramètres caractéristiques des matériaux (k_s , D_v , C_v) ont pu être mesurés par les techniques expérimentales mises en place dans cette étude. L'énergie d'activation de la diffusion en volume a été estimée à partir de données de la littérature pour un matériau similaire [80]. Nous avons supposé que la concentration en lacune est constante quelle que soit la température et qu'elle varie linéairement sur l'épaisseur de la membrane entre la valeur mesurée sous air C_v' et sa valeur maximale C_v'' (telle que $\delta = [Sr_{La}]/2 = 0,2$) qui correspond à la stoechiométrie en oxygène dans LSFG lorsque l'ensemble des ions fer est à l'état trivalent. L'équation de Wagner (éq. IV.7) est alors utilisée pour décrire les flux.

Pour $k_s^0 = 2,3 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$, le flux de perméation est inférieur à $0,7 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ dans la gamme de température 700-900°C. Par contre, dans la mesure où le coefficient cible $k_s^0 = 2,3 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$ à 850°C peut être atteint (en choisissant avec soin la nature et la microstructure de la couche support par exemple) et dans les conditions de validité de l'équation de Wagner, les flux prévisionnels de nos systèmes membranaires (Figure IV.22)

seraient compris entre 1 et $10 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ en fonction de l'épaisseur de la couche dense et de la température. Par exemple, à 850°C et pour $L < 120 \mu\text{m}$, le flux est supérieur à $4 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ ($= 6,7 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) conformément à la cible industrielle.



(a)

Paramètre du modèle	Valeur de référence	Energie d'activation
D_v	$2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (850°C)	52 kJ.mol^{-1} [80]
C_v' (air)	$3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$	
C_v'' (CH_4)	$5,6 \times 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$	
p_{O_2}' (air)	$6,3 \times 10^{-1} \text{ bar}$	
p_{O_2}'' (CH_4)	$3 \times 10^{-19} \text{ bar}$	

(b)

Figure IV.22 : Flux prévisionnels calculés à partir de l'équation IV.7 : (a) Flux de perméation de l'oxygène en fonction de l'épaisseur de la couche dense et de la température,

(b) paramètres du modèle

VII. Conclusion

Ce chapitre a présenté les méthodes mises en œuvre pour juger les performances des membranes élaborées par les procédés décrits aux chapitres II et III. Les flux de perméation de l'oxygène mesurés sont dépendants de la microstructure et de l'architecture des membranes conformément aux hypothèses de départ. Toutefois, les études réalisées ont fait apparaître des comportements singuliers pour ce type de matériaux conducteur mixte. Les flux de perméation sont en effet largement contrôlés par les échanges de surface côté air. Ils peuvent alors être augmentés significativement, soit en diminuant la taille des grains pour les membranes LSGF/xM auto-supportées, soit en déposant une couche spécifique (LSCF ; LSFN) catalysant la réaction d'échange.

Pour ces membranes présentant des propriétés de perméabilité à l'oxygène améliorées, les cinétiques d'échange de surface restent cependant lentes et l'équation de Wagner ne permet pas de décrire le flux de perméation. Le modèle de transport proposé par Bouwmeester et coll. [42,65,134], prenant en compte la résistance au flux induite par les échanges de surface ainsi que celle induite par la diffusion en volume, est plus adapté pour décrire le flux de perméation global dans nos membranes. Après avoir déterminé expérimentalement les paramètres de ce modèle, il a été possible de calculer les flux prévisionnels dans les conditions industrielles. Pour parvenir au seuil de rentabilité du procédé, la membrane devra permettre d'atteindre un coefficient d'échange de surface ks^0 supérieur à $2 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$. Si le procédé d'élaboration des membranes multicouches permet d'atteindre des épaisseurs adaptées, de l'ordre de la centaine de microns, il sera nécessaire de travailler davantage sur la couche de catalyseur ou le support poreux en contact avec l'air (microstructure, nature) pour atteindre la valeur de ks^0 requise.

Chapitre V - Stabilité dimensionnelle

I. Introduction

Les conditions opératoires sévères auxquelles sont soumises les membranes sont à prendre en compte dans le choix de l'oxyde conducteur mixte. La stabilité du matériau est tout aussi importante que l'amplitude des flux de perméation pour satisfaire les exigences du procédé industriel. Les risques pour la membrane, exposée à un fort gradient de pression partielle d'oxygène et à des températures élevées, sont multiples : (i) décomposition chimique (réduction), (ii) empoisonnement par des gaz réactifs (SO_2 , H_2S , CO_2 , H_2O), (iii) volatilisation d'espèces (Ga_2O , Ga), (iv) transitions de phase, (v) ordonnancement des lacunes d'oxygène, (vi) diffusion des cations entraînant une démixtion, (vii) déformation et (viii) fissuration. Les conséquences, à plus ou moins long terme, sont des baisses de performances ou la ruine du matériau. Une fuite importante d'air au niveau de la membrane peut être catastrophique pour l'installation compte tenu de la forte exothermicité de la réaction de combustion du méthane. Pour éviter ce risque, les actions menées sont de deux ordres : mettre en place des systèmes de sécurité dans le réacteur et assurer la fiabilité de la membrane.

Les problématiques liées aux risques (i) à (iii) sont en partie limitées par l'emploi d'un catalyseur déposé à la surface de la membrane qui fait office de couche tampon entre les gaz réactifs et la membrane dense. Les données et les mesures effectuées sur le matériau LSFG ne mettent pas en évidence de changement de phase ou d'ordonnancement de lacunes sous atmosphère réductrice. Par contre, la dilatation de la maille cristalline induite par la réduction du matériau lorsque $p\text{O}_2$ diminue, est de nature à engendrer des contraintes dans la membrane. Ce chapitre sera consacré à cette dernière problématique qui est capitale pour assurer la fiabilité du système.

II. Variations dimensionnelles en conditions opératoires

1. Effets de T et $p\text{O}_2$

La maille cristalline d'un oxyde conducteur mixte est sujette à une augmentation de son volume lorsque la stœchiométrie en oxygène du composé diminue, ce qui peut survenir avec l'augmentation de la température ou la diminution de la pression partielle d'oxygène [62]. Nous avons précédemment mis en évidence la variation de la concentration en lacunes d'oxygène avec la température et avec la pression partielle d'oxygène par ATG. Les analyses

DRX effectuées, révélèrent également une variation du paramètre de maille du composé LSGF de l'ordre de 1%, selon l'atmosphère de traitement thermique : air ou argon hydrogéné (cf. Tableau II.6). Il est admis dans la littérature que la cause de la variation dimensionnelle de la maille, en l'absence de changement de phase, est directement liée à la sous-stœchiométrie en oxygène de l'oxyde conducteur mixte [148,149]. Pour un conducteur mixte de formule $ABO_{3-\delta}$, l'équilibre réactionnel avec l'atmosphère environnante s'écrit :



Le départ d'oxygène de la maille et la variation dimensionnelle induite sont progressifs lors d'un changement d'équilibre dans le sens 1 (cf. Figure II.11). Par contre, la reprise d'oxygène (sens 2) d'un matériau préalablement réduit est extrêmement rapide et débute à basse température (Figure V.1).

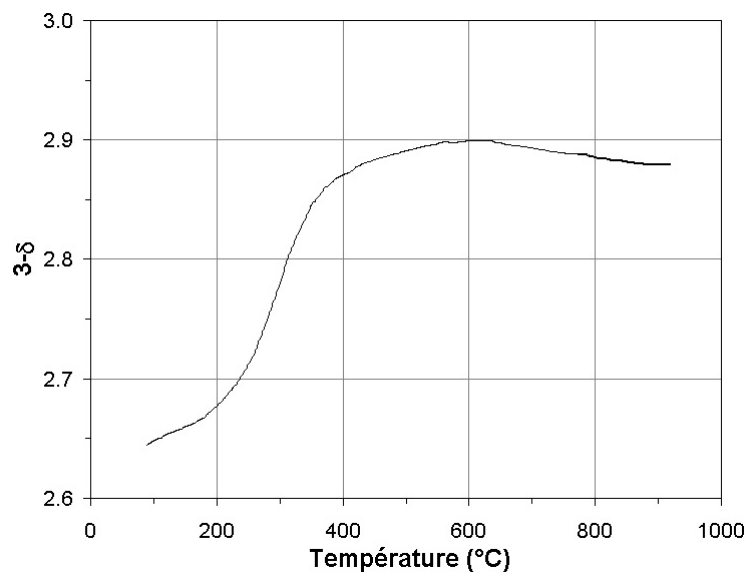


Figure V.1 : Evolution de la stœchiométrie en oxygène d'une poudre LSGF réduite sous $Ar/3\%H_2$ en fonction de la température (rampe : $2^\circ C/min$, balayage gazeux : air)

Une simple mesure géométrique permet de constater que la variation dimensionnelle au niveau de la maille cristalline se répercute à une échelle macroscopique sur les dimensions d'un échantillon fritté. La conséquence de cette brutale reprise en oxygène est l'apparition de contraintes internes élevées qui peuvent être catastrophique pour la membrane [62]. Les

membranes frittées sous azote puis portées à 1000°C sous air, présentent un gonflement anormal qui est le résultat macroscopique, de l'apparition d'un réseau de micro-fissures aux joints de grains (Figure V.2).

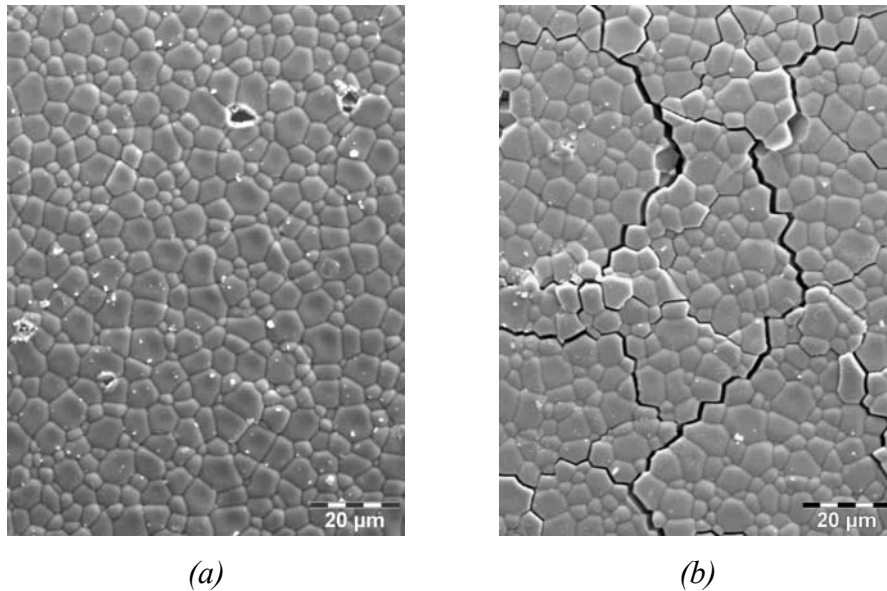


Figure V.2 : Illustration de la ruine du matériau liée aux contraintes induites par la contraction de la maille cristalline : (a) membrane LSFG frittée sous N₂, (b) membrane LSFG frittée sous N₂ puis portée à 1000°C sous balayage d'air

Cette observation laisse présager d'un certain nombre de difficultés dans les conditions industrielles, à cause de l'atmosphère très réductrice et des variations de la pression partielle ou de la température du système lors de la mise en fonctionnement ou de la coupure de l'alimentation gazeuse, par exemple.

Pour diminuer le risque de rupture, deux pistes sont a priori envisageables : améliorer les propriétés mécaniques de la membrane ou, limiter la variation dimensionnelle induite par le changement d'atmosphère et l'élévation de température. La résistance à la rupture mesurée par flexion trois points (25°C-air) sur des barrettes LSFG et LSFG/5M est de l'ordre de 160MPa et la ténacité (SENB) de 1,5MPa.m^{-1/2}. Ces mesures sont en accord avec les données de la littérature [150-152], qui mettent par ailleurs en évidence une faible dépendance des propriétés mécaniques avec la nature chimique de la pérovskite et une baisse de la résistance à la rupture lorsque T augmente et pO₂ diminue. Il semble donc préférable de privilégier la

deuxième solution qui consiste à limiter la variation dimensionnelle liée au changement de la stœchiométrie en oxygène dans le matériau lorsque le couple (T, pO_2) varie.

2. Effets d'un gradient de potentiel

Dans les conditions opératoires, la membrane est soumise à des contraintes externes (fixation au support) et internes. Ces dernières résultent principalement d'une dilatation thermique différentielle (gradient de température dans l'enceinte thermique), ou d'une dilatation chimique différentielle sur l'épaisseur de la membrane induite par le gradient d'activité d'oxygène (cf. Figure IV.2). Généralement, la membrane n'est pas libre de se déformer en fonction du profil de l'activité d'oxygène, c'est le cas pour des membranes tubulaires, mais également pour des membranes planaires maintenues par une structure rigide. L'effet de la différence de dilatation entre les deux faces de la membrane est ainsi la cause principale de la rupture des membranes [153]. Le risque de rupture sera augmenté pour les membranes présentant une couche dense de faible épaisseur, ou pour les membranes asymétriques si les propriétés du matériau support sont différentes de celles du matériau constituant la membrane dense [154].

Dans des conditions isothermes, la variation dimensionnelle liée à la réduction du matériau peut être caractérisée par l'allongement linéaire mesuré par rapport à un état de référence [62] :

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad \text{Equation V.2}$$

où L est une dimension unidirectionnelle caractéristique du matériau (paramètre de maille, longueur macroscopique d'une membrane) pour une sous-stœchiométrie δ donnée, et L_0 correspond à un état de référence tel que $\delta = \delta_0$.

La valeur de ε doit donc être diminuée pour préserver le matériau, typiquement en dessous de 10^{-3} pour ne pas dépasser une des contraintes maximales de 30MPa [155]. Atkinson et Ramos [62], ont mis en évidence une variation importante de ε/δ en fonction de la nature du conducteur mixte, ce qui suggère que la variation dimensionnelle dépend fortement de la nature des dopants et leur concentration.

3. Conclusion

L'évolution des dimensions de la maille cristalline sous l'effet d'une variation de la pression partielle d'oxygène ou du gradient permanent de pO_2 de part et d'autre de la membrane, doit être prise en compte pour diminuer les risques de rupture de la membrane et garantir la finalité industrielle de la technologie CMR. D'après les données de la littérature, il semble possible de parvenir à réduire la déformation des membranes et, conséquemment, les risques de rupture, en jouant sur la formulation du conducteur mixte.

III. Dilatation thermique et dilatation chimique induite

1. Introduction

En plus de la dilatation classique purement thermique liée aux vibrations de réseau, la dimension caractéristique du matériau L évolue avec sa stœchiométrie en oxygène, qui est elle-même fonction du couple (T, pO_2) . La Figure V.3 illustre schématiquement l'évolution de L et les coefficients de dilatation associés.

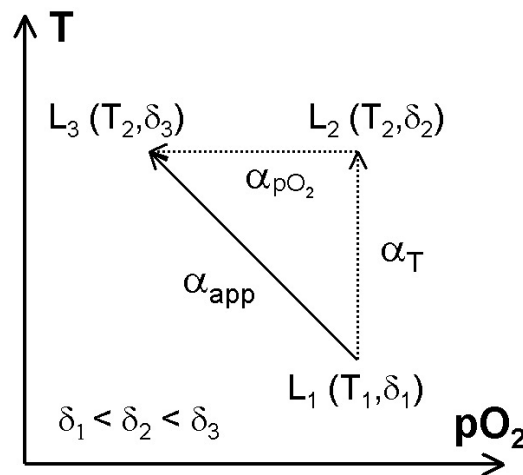


Figure V.3 : Illustration schématique de la variation dimensionnelle du matériau en fonction de T et pO_2 ainsi que les coefficients de dilatation associés

La dilatation apparente α_{app} ($\alpha_{app} = \varepsilon / \Delta T$), induite par la mise en équilibre du matériau, est encore appelée "dilatation chimique induite" [64]. Elle est la somme des dilatations résultant de la variation de la taille de la maille liée à l'élévation de température α_T et de celle liée à la diminution de la pression partielle d'oxygène α_{pO_2} . Ce paragraphe présentera les essais menés

dans le but de diminuer le coefficient α_{app} et α_{pO_2} qui illustrent respectivement l'aptitude du matériau à résister aux variations de T et pO_2 et à résister à un gradient de μO_2 sur l'épaisseur de la membrane.

2. Comportement dilatométrique de LSFG

2.1. Protocole opératoire

Les coefficients de dilatation du matériau LSFG ont été estimés à partir de la mesure de la variation de longueur d'une barrette frittée (dilatomètre Netzsch 402D). Le frittage de la barrette a été effectué sous une atmosphère contenant 10% d'oxygène pour limiter la présence de phases secondaires. Après frittage, le matériau a été porté à 1000°C sous balayage d'air puis refroidi lentement pour qu'il soit en équilibre avec cette atmosphère. Les barrettes testées ont des densités relatives supérieures à 95% et ne présentent pas de fissures. La variation linéaire des barrettes a été mesurée entre la température ambiante et 1000°C, lors de la montée et de la descente en température avec des rampes de 3°C/min, sous balayage d'air puis balayage d'argon.

2.2. Résultats

La dilatation linéaire de LSFG est présentée sur la Figure V.4. Les courbes montrent des profils singuliers avec un changement de pente à $T=T^*$, la rupture de pente étant plus importante sous argon que sous air. Pour $T < T^*$, la dilatation de l'échantillon est purement thermique (vibrations de réseau), par contre, pour $T > T^*$, la dilatation totale est la somme de la dilatation thermique et de la dilatation chimique induite (réduction du matériau).

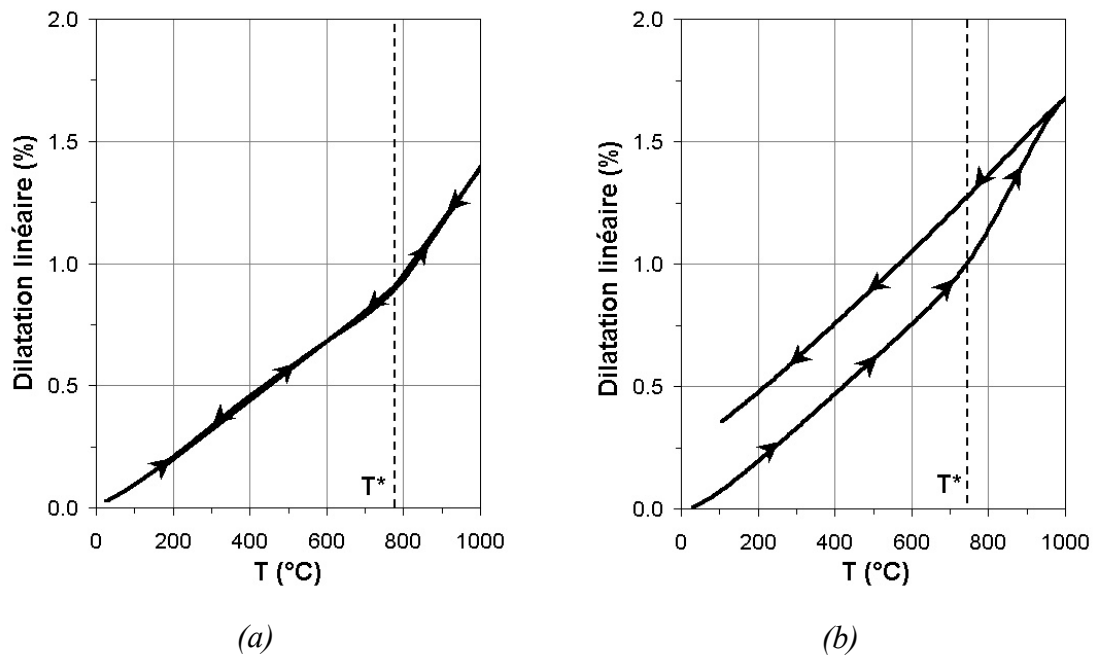
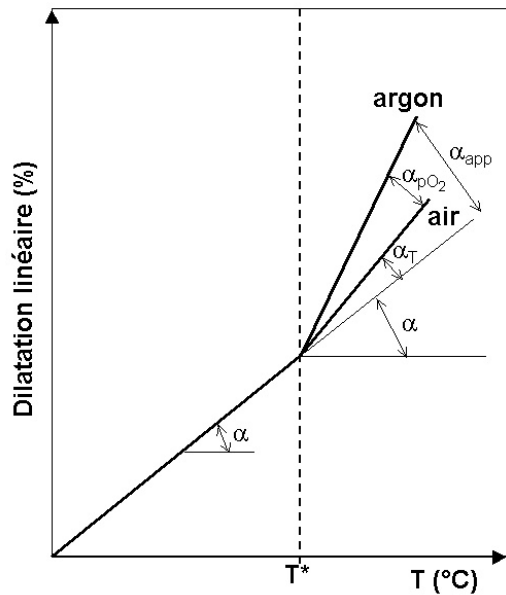


Figure V.4 : Dilatation linéaire de LSFG en fonction de la température et de l'atmosphère :
(a) mesure sous balayage d'air, (b) mesure sous balayage d'argon

Le comportement dilatométrique est parfaitement réversible sous balayage d'air, ce qui n'est pas le cas sous argon, puisque l'oxygène gazeux est évacué et ne peut pas être repris. La température de changement de pente T^* varie selon l'atmosphère, selon la rampe de montée en température, mais également selon les caractéristiques physiques de l'échantillon (volume, microstructure, état de surface...).

Ces courbes de dilatation expérimentales, mesurées sous air et argon, permettent d'accéder aux coefficients de dilatation spécifiques définis dans le paragraphe précédent (Figure V.5).



(a)

Coefficient	Valeur (10^{-6} K^{-1})
α	$11,9 \pm 0,5$
α_{app}	$24,3 \pm 1,0$
α_{pO_2}	$14,0 \pm 1,0$
α_{T}	$10,3 \pm 1,0$

(b)

Figure V.5 : Représentation schématique de la contribution des différents coefficients de dilatation à la dilatation linéaire globale (a) et valeur de ces coefficients pour le matériau LSFG estimés à partir des pentes des courbes dilatométriques sous air et sous argon (b)

Le coefficient α_{app} mesuré pour LSFG est relativement élevé, ce qui est probablement la cause de la rupture des membranes observée lors d'un changement d'atmosphère argon→air. La valeur élevée du coefficient α_{pO_2} , estimée ici pour un gradient air/argon, devrait encore augmenter dans un gradient air/méthane et accroître considérablement les risques de rupture de la membrane.

3. Conclusion

Les coefficients α_{app} et α_{pO_2} , définis et mesurés de la façon décrite dans ce paragraphe, peuvent être retenus comme critères de la qualité du matériau en terme de stabilité dimensionnelle. Nous supposons néanmoins que les tendances observées pour $10^{-7} \text{ MPa} < p_{\text{O}_2} < 2,1 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ (gradient argon/air) sont extrapolables au comportement du matériau dans les conditions opératoires (gradient air/méthane). Cette hypothèse est a priori justifiée puisque la stœchiométrie en oxygène des ferrites de lanthane dopés montre une plus grande sensibilité aux changements d'atmosphère lorsque p_{O_2} est élevé ($p_{\text{O}_2} > 10^{-9} \text{ MPa}$) [156], c'est-à-dire lorsque la variation du rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ est importante. Le paragraphe

suisant mettra en évidence la relation entre la formulation du matériau et ces coefficients et proposera des voies d'amélioration.

IV. Comportement dilatométrique des oxydes $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$

1. Introduction

Des études antérieures ont mentionné une amélioration de la stabilité structurale des matériaux du système $(\text{La,Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ par une incorporation de gallium en substitution du fer, tandis qu'une conductivité ionique importante était conservée [125,157]. Récemment, Kharton et coll. ont montré que les coefficients de dilatation à haute température du matériau $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ diminuaient significativement pour des valeurs croissantes de y variant de 0 à 0,4 [52,64].

Le but de cette étude consiste à évaluer l'influence des taux de substitution du lanthane par le strontium et du fer par le gallium sur les coefficients α_{app} et α_{pO_2} . Nous nous sommes limités à un nombre restreint de compositions du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$, référencées $\text{LSFG}_{(1-x)(x)(1-y)(y)}$, telles que $x \leq 0,5$ et $y \leq 0,4$ (Figure V.6). Dans ce domaine de composition, la solubilité des cations dans la maille pérovskite est totale et les lacunes d'oxygène sont réparties aléatoirement dans le réseau cristallin [45,66]. La composition LSFG_{6491} correspond à la composition de référence précédemment référencée LSFG .

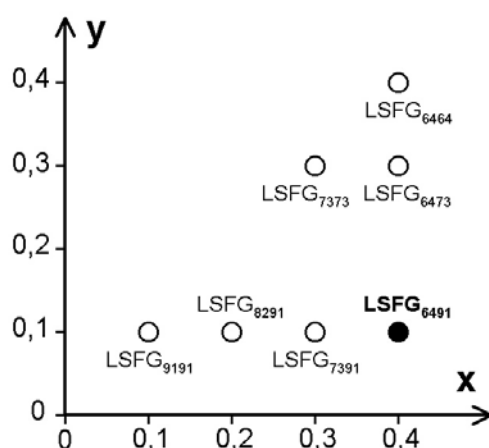


Figure V.6 : Liste et référence des compositions du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ ayant été synthétisées

2. Protocole opératoire et caractérisations structurales

Les matériaux dont les compositions sont décrites sur la Figure V.6 ont été synthétisés par réaction à l'état solide conformément au protocole mis en place précédemment (cf. Chapitre II -IV). L'analyse structurale par DRX des composés synthétisés montre une phase majoritaire de structure pérovskite et quelques sous-produits de réactions. Les matériaux ont été frittés à 1300°C sous $pO_2=10^{-2}$ MPa, ce qui a conduit à faire disparaître la quasi-totalité des phases secondaires.

Les changements structuraux induits par la variation des taux de substitution x et y ont été évalués à partir de la composition de référence LSFG₆₄₉₁ et des compositions LSFG₆₄₆₄ et LSFG₉₁₉₁ (Tableau V.1). La substitution partielle des cations des sites A et B agit sur la structure de la maille pérovskite (volume et symétrie). L'augmentation du volume de la maille cristalline avec la diminution de x ne peut pas être expliquée par la variation de la taille des cations (Sr^{2+} est plus gros que La^{3+} en coordinence 12 [36]). La détermination des causes de cette variation structurale est complexe et n'entre pas dans le cadre de cette étude.

composé	symétrie	a (Å)	V (Å ³)	α (°)
LSFG ₆₄₉₁	rhomboédrique	3,89 ₇	59,1 ₈	89,8
LSFG ₆₄₆₄	cubique	3,89 ₄	59,0 ₅	90,0
LSFG ₉₁₉₁	cubique	3,91 ₈	60,1 ₄	90,0

Tableau V.1 : Paramètres structuraux de quelques composés du système $(La,Sr)(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ (analyses sur membranes frittées à 1300°C et $pO_2=10^{-2}$ MPa)

3. Comportement dilatométrique des composés $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$

Les courbes dilatométriques obtenues pour les différents composés ont été traitées de façon à déterminer les coefficients de dilatation à basse température ($25^\circ\text{C} < T < T^*$) et à haute température ($T^* < T < 1100^\circ\text{C}$). Le coefficient de dilatation thermique ($\alpha_{T < T^*}$) n'évolue pas en fonction de l'atmosphère et sa variation n'est pas significative dans la gamme de composition testée (Tableau V.2). Au contraire, le coefficient de dilatation à haute température ($\alpha_{T > T^*}$) montre une variation considérable selon la composition du matériau : de $13,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ à $22,1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ sous air et de $13,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ à $36,2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ sous argon.

composé	Air		Argon	
	$\alpha_{T<T^*}$	$\alpha_{T>T^*}$	$\alpha_{T<T^*}$	$\alpha_{T>T^*}$
LSFG ₉₁₉₁	10,2	13,4	10,1	13,9
LSFG ₈₂₉₁	10,7	16,4	11,2	21,1
LSFG ₇₃₉₁	11,0	16,5	10,8	26,5
LSFG ₆₄₉₁	11,8	22,1	11,9	36,2
LSFG ₆₄₇₃	10,1	20,1	11,1	26,2
LSFG ₆₄₆₄	11,1	21,7	11,0	24,2
LSFG ₇₃₇₃	10,9	18,5	10,8	22,0

Note : les données sont exprimées en $10^{-6} \cdot K^{-1}$ avec une précision de $5 \times 10^{-7} \cdot K^{-1}$

Tableau V.2 : Evolution des coefficients de dilatation en fonction de la température et de l'atmosphère pour quelques composés du système $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$

Les évolutions des coefficients de dilatation α_{app} et α_{pO_2} ont été suivies pour une valeur fixe de y (y=0,1) et des valeurs variables de x, puis pour une valeur fixe de x (x=0,4) et des valeurs variables de y (Figure V.7).

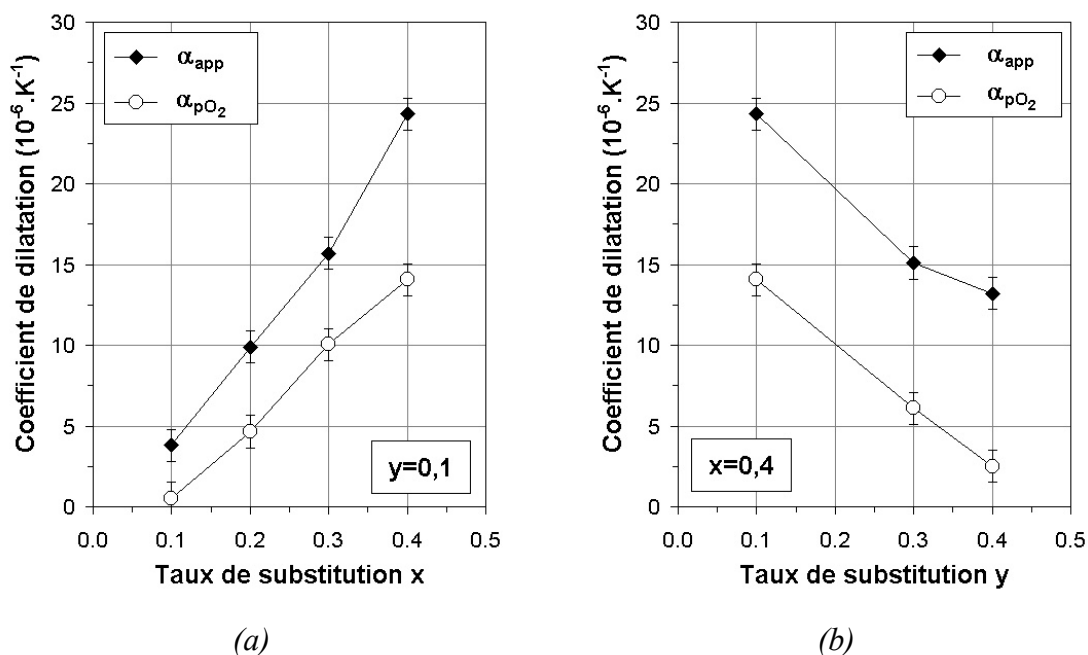


Figure V.7 : Influences des taux de substitutions x et y sur les coefficients de dilatation α_{app} et α_{pO_2} dans les solutions solides (a) $La_{1-x}Sr_xFe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$ et (b) $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$

Il apparaît clairement que le taux de dopage des sites A et B de la pérovskite ont une influence directe sur les coefficients α_{app} et α_{pO_2} définis précédemment. Ces deux coefficients

peuvent être réduits considérablement, soit en diminuant le taux de strontium, soit en augmentant le taux de gallium. L'écart entre les deux coefficients est quasiment constant lorsque y varie tandis qu'il est croissant lorsque x augmente ; $\alpha_T (= \alpha_{app} - \alpha_{pO_2})$ semble donc principalement fonction du taux de strontium x dans la gamme de composition testée.

L'influence du taux de substitution x sur les coefficients α_{app} et α_{pO_2} est facilement justifiable par le mécanisme de dopage du ferrite de lanthane. Lorsque le taux de substitution de La^{3+} par Sr^{2+} augmente, la quantité de lacune d'oxygène présente dans le composé est susceptible d'augmenter de moitié si le rapport Fe^{4+}/Fe^{3+} reste inchangé (cf. éq II.8). A haute température, la variation de la stœchiométrie en oxygène et donc la dilatation associée, sera donc d'autant plus grande que le taux de substitution x sera élevé.

L'augmentation du taux de gallium entraîne une baisse significative des variations dimensionnelles à haute température. Or, si l'on considère seulement les équations de dopage et de transfert de charge, la stœchiométrie en oxygène du matériau ne devrait pas être affectée par la présence du cation Ga^{3+} dont le nombre d'oxydation est fixe. Ce résultat indique que la présence de Ga^{3+} en substitution du fer entraîne des modifications structurales ou physico-chimiques dans le composé. Des résultats similaires ont été observés pour le composé $La_{0,3}Sr_{0,7}Fe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ [49,52,64,156]. Patrakeev et coll. [156] ont mis en évidence que les variations de la sous-stœchiométrie δ avec T et pO_2 étaient fortement réduites lorsque y variait entre 0 et 0,4. Ces mêmes auteurs ont également montré que la concentration en fer tétravalent $[Fe^{4+}]$ et le rapport $[Fe^{4+}]/[Fe^{3+}+Fe^{4+}]$ diminuent lorsque y augmente. Le résultat de la substitution du fer par le gallium est double : d'une part, étant donné l'état d'oxydation moins élevé du fer, la sous-stœchiométrie en oxygène est déjà plus importante à l'ambiante sous air, si bien que son évolution sera plus limitée lorsque pO_2 et T augmentent ; d'autre part, la réduction de Fe^{4+} en Fe^{3+} , de rayon ionique plus important, sera également limitée et aura moins de conséquences sur le volume de la maille. De façon générale, la présence de gallium sur le site B entraîne des modifications dans le réseau qui ont pour conséquence de rendre l'incorporation d'oxygène énergétiquement moins favorable [156].

Si les effets de la substitution du fer par le gallium ont été identifiés, les mécanismes entrant en jeu dans cet équilibre restent incertains. Kharton et coll. [64] estiment que la présence de gallium sur les sites du fer entraîne localement des déformations de réseau qui

limiterait la formation de micro-domaines dans lesquels Fe^{3+} est en coordinence 4. Ce type de micro-domaine est présent dans les ferrites de strontium [158] et entraîne une contraction du réseau cristallin. Le désordre introduit par la présence de gallium dans le sous-réseau du fer aurait pour conséquence de défavoriser la formation de ces domaines ordonnés, ce qui expliquerait l'augmentation du volume de la maille. Le deuxième effet probable de l'insertion de gallium est lié à la nature de la liaison Ga-O plus courte et dont le caractère ionique est plus prononcé que celui de la liaison Fe-O. Le renforcement de la liaison Ga-O, affaiblit la liaison Fe-O et rend plus difficile la stabilisation de Fe^{4+} qui suppose des distances Fe-O plus courtes.

4. Discussion

L'ensemble des compositions testées dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ montre que la stabilité dimensionnelle peut être améliorée par rapport au matériau de référence LSFG_{6491} . Le choix d'un conducteur mixte de remplacement doit tenir compte des valeurs de α_{app} et α_{pO_2} ainsi que des flux de perméation. Il n'est pas souhaitable de diminuer trop fortement la concentration en strontium pour conserver un taux de lacune d'oxygène et une conductivité ionique élevés, tandis qu'une quantité de gallium trop importante aurait pour conséquence de diminuer fortement la conductivité électronique et d'augmenter le coût du matériau. La composition $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG_{7373}), qui présente des caractéristiques dimensionnelles intéressantes ($\alpha_{\text{app}}=11,2\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ et $\alpha_{\text{pO}_2}=3,5\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), est susceptible d'apporter une réponse satisfaisante aux problèmes qui viennent d'être évoqués. Il sera néanmoins nécessaire d'évaluer l'influence du dopage sur le flux de perméation de l'oxygène (avec un catalyseur) et la stabilité chimique en atmosphère réductrice.

V. Conclusion

Les matériaux conducteurs mixtes présentent une instabilité dimensionnelle importante sous l'effet d'un changement ou d'un gradient de pression partielle d'oxygène et d'une variation de température. La modification du volume de la maille cristalline est de nature à entraîner la ruine des membranes si son amplitude est trop importante. Après avoir défini des grandeurs physiques caractéristiques du comportement dilatométrique du matériau conducteur mixte (α_{app} et α_{pO_2}), nous avons mis en évidence une évolution significative de ces grandeurs avec la composition du conducteur mixte et notamment avec les taux de substitution x et y

dans la solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$. La stabilité dimensionnelle de cette phase augmente de façon significative lorsque x diminue ou y augmente. Les raisons et les effets de cette modification de comportement ont été discutés, le dopage du site B par le gallium est supposé agir sur le degré d'oxydation du fer tandis que la variation de la stœchiométrie en oxygène du composé est amoindrie. Finalement, le composé de formule $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ présente une stabilité dimensionnelle fortement accrue par rapport au matériau de référence. Des essais supplémentaires doivent être entrepris pour valider ce matériau en terme de performances (flux de perméation) et de stabilité chimique (réduction sous méthane).

Conclusion générale

Ce travail de recherche a eu pour objectif principal de **développer une membrane céramique conductrice mixte des anions oxydes et des électrons** permettant de séparer l'oxygène de l'air et d'effectuer la conversion du méthane en gaz de synthèse. De façon générale, ce travail a consisté à trouver des **solutions adaptées aux exigences du procédé industriel** décrites dans le chapitre I. Une attention particulière a notamment été portée sur les caractéristiques intrinsèques des oxydes conducteurs mixtes, notamment du composé $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, et de leurs conséquences sur les propriétés finales de la membrane. Ceci a conduit à étudier un certain nombre de problématiques qui ont fait l'objet des chapitres de cette thèse : synthèse de la poudre, définition d'une architecture/microstructure et mise en forme, influence de l'architecture/microstructure sur les flux de perméation et finalement, définition d'un nouveau composé présentant une stabilité dimensionnelle améliorée.

La **synthèse de l'oxyde conducteur mixte** a été réalisée par un protocole de réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents à une température de 1100°C. Ce protocole a l'avantage d'être facilement transférable à la production de grands volumes de poudres, dès lors qu'il est maîtrisé à l'échelle du laboratoire. Les étapes antérieures à la réaction à haute température (pré-traitement thermique et mélange des précurseurs), conditionnent en grande partie la qualité finale du matériau et ont donc été optimisées. La poudre obtenue présentait les caractéristiques requises en termes de composition chimique, phase cristalline et morphologie. Des analyses supplémentaires ont été conduites afin d'appréhender les caractéristiques particulières de ce type d'oxyde, telles que la stœchiométrie en oxygène, l'état de valence du fer ou la structure cristalline, évoluant tous les trois avec la température et la pression partielle d'oxygène dans le gaz environnant.

Un des principaux objectifs de cette étude était de concevoir et de réaliser une **membrane multicouche** comportant divers matériaux et une **microstructure** variant d'une couche à l'autre. Il a été fait mention dans le chapitre III, de la réflexion engagée sur l'**architecture** de cette structure multicouche, qui peut être définie comme un **matériau à gradient de propriété**. La réponse jugée la plus pertinente face au cahier des charges de la membrane est une structure multicouche comportant trois couches : une couche poreuse perméable aux gaz d'épaisseur millimétrique, une couche dense de faible épaisseur (voisine de 100µm), une

couche poreuse de faible épaisseur déposée sur la couche dense et présentant une surface accessible au gaz élevée. Pour faciliter le co-frittage de cette structure, les matériaux constituant des différentes couches étaient des oxydes de structure pérovskite présentant des compositions chimiques voisines.

Des membranes de petites dimensions (diamètre 25mm), présentant des architectures et des microstructures variables, ont pu être élaborées par un procédé utilisant la technologie de coulage en bande. Une **porosité de taille et de volume contrôlés** peut être introduite dans certaines couches en incorporant un agent porogène qui est dégradé au cours du traitement thermique. La réalisation de ces membranes a néanmoins présenté quelques difficultés, telles que la présence fortuite de phases secondaires dans la couche dense à l'issue du frittage sous air. Un frittage sous faible pression partielle d'oxygène ($p_{O_2} \leq 10^{-1}$ bar) permet de dissoudre ces sous-produits de réaction dans la phase pérovskite, mais a également pour conséquences de détériorer la microstructure de la couche dense, qui présente alors des grains de taille accrue et une densité moindre. Une solution a consisté à fritter les membranes sous atmosphère contrôlée telle que $p_{O_2} = 10^{-1}$ bar et d'introduire une seconde phase (MgO) en inclusion dans la couche dense. L'emploi de cette phase dispersée dans la matrice a permis de **contrôler la taille des grains** en accord avec la loi de Zener. L'ajout de 5% volumique de poudre de magnésie conduit notamment à une microstructure fine, dense et permet de conserver une certaine souplesse dans le cycle de frittage.

La suite de ce chapitre met en évidence que le co-frittage des multicouches nécessite un retrait simultané et de même ampleur pour chacune des couches. Des membranes asymétriques parfaitement planes ont pu être élaborées à partir du matériau de référence ($La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$). Par contre, le matériau initialement choisi en tant que couche support ($La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_{3-\delta}$) montre une résorption partielle ou totale de la porosité introduite par l'agent porogène, provoquée par la présence d'une phase liquide aux joints de grains.

Le chapitre IV est consacré à la **validation des performances** des membranes élaborées par les protocoles décrits dans les chapitres précédents. Le critère de performance ayant été retenu est l'amplitude du **flux de perméation de l'oxygène** à travers la membrane dans un gradient air/argon. Ce chapitre présente plusieurs aspects de la problématique visant à

déterminer les performances des membranes : la modélisation du flux de perméation, l'acquisition de données à l'aide d'un appareillage spécifique, la détermination de l'influence de la microstructure et de l'architecture sur le flux et enfin, l'accès aux paramètres du modèle pour évaluer le flux dans les conditions industrielles. Cette étude a notamment montré que les flux de perméation, de l'ordre de $5 \times 10^{-3} \text{ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ à 900°C , sont principalement contrôlés par les **échanges de surface** entre l'oxygène gazeux et l'oxygène du réseau cristallin. Il a été démontré que la microstructure de surface, contrôlée par l'ajout de magnésie, a une influence significative sur les échanges de surface et donc sur le flux global. Celui-ci peut être augmenté d'un facteur 10 à 900°C lorsque la taille des grains passe de $3,6\mu\text{m}$ (sans magnésie) à $1,1\mu\text{m}$ (5% volumique de magnésie). Une autre solution pour augmenter les flux de perméation est de déposer sur la surface de la membrane dense, un matériau catalysant les échanges de surface. Les valeurs de flux de perméation atteignent alors $0,2 \text{ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ à 900°C pour une membrane dense ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) d'épaisseur $0,9\text{mm}$, recouverte d'une couche catalytique poreuse ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$) sur une épaisseur de $15\mu\text{m}$. Néanmoins, les performances des membranes restent limitées par les échanges de surface ; pour augmenter les flux, il convient alors d'améliorer les cinétiques d'échange en modifiant la microstructure de la couche catalytique par exemple. En supposant que les échanges de surface ne soient plus limitant, le flux de perméation de l'oxygène devrait augmenter considérablement lorsque l'épaisseur de la membrane dense diminue, pour atteindre la valeur de $3,5 \text{ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ à 800°C dans un gradient air/méthane lorsque l'épaisseur de la couche dense est réduite à $100\mu\text{m}$.

Le dernier chapitre met en évidence l'instabilité dimensionnelle du matériau $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ avec la température ou la pression partielle d'oxygène. Ce comportement est jugé inapte à garantir la fiabilité des membranes dans les conditions opératoires industrielles. C'est pourquoi la formulation de l'oxyde conducteur mixte, et notamment les concentrations en strontium et gallium dans la solution solide, ont été reconsidérées pour **améliorer la stabilité dimensionnelle** et réduire les risques de rupture.

Il a donc été démontré que l'oxyde conducteur mixte $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ pouvait être synthétisé par réaction à l'état solide puis mis en forme et fritté pour réaliser des membranes présentant une architecture complexe et une microstructure contrôlée. Ces membranes sont semi-perméables à l'oxygène dans un gradient air/argon et présentent

des flux de perméation de l'oxygène en adéquation avec les valeurs de la littérature. A l'issue de cette étude, il apparaît qu'un effort doit être mené pour améliorer les cinétiques d'échange de surface et pour réduire les variations dimensionnelles des membranes dans les conditions opératoires. Un certain nombre de propositions visant à reconsidérer le choix et la composition des matériaux ont été exposées dans ce manuscrit, ce qui conduira vraisemblablement à une amélioration de la fiabilité et de la rentabilité du système membranaire.

Publications

Etchegoyen G., Chartier T., Del-Gallo P., *Matériau pérovskite, procédé de préparation et utilisation dans un réacteur catalytique membranaire*, Brevet INPI, FR 2,857,355, 07/11/2003, WO 2005007595, 08/07/2004.

Etchegoyen G., Chartier T., Del-Gallo P., *Ajout d'agent(s) bloquant(s) dans une membrane céramique pour bloquer la croissance cristalline des grains lors du frittage sous atmosphère*, Brevet INPI, FR 2,862,005, 13/05/2005, PCT/FR04/02851, 05/11/2004.

Etchegoyen G., Chartier T., Del-Gallo P., *Réacteurs catalytiques membranaires*, Brevet INPI 04,529,14, 10/12/2004, US Patent 11,049,586, 02/02/2005.

Etchegoyen G., Chartier T., Julian A., Del-Gallo P., *Microstructure and oxygen permeability of a $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ membrane containing magnesia as dispersed second phase particles*, Journal of Membrane Science, Article sous presse.

Etchegoyen G., Chartier T., Del-Gallo P., *An architectural approach to the oxygen permeability of a $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ perovskite membrane*, Journal of the European Ceramic Society, Article sous presse.

Etchegoyen G., Chartier T., Wattiaux A., Del-Gallo P., *Mixed-Conducting Perovskite Reactor for High Temperature Applications: Control of Microstructure and Architecture*, in : *Advances in Membranes for Energy and Fuels Applications*, American Chemical Society, A. C. Bose, Article sous presse.

Bibliographie

- [1] Lunsford, J. H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, *Catal. Today*, 2000, 63, 2-4, 165-174.
- [2] *Oil & Gas Journal*, Vol. 102, n°47, Worldwide Report, 20/12/2004.
- [3] Pleins gaz pour les carburants synthétiques, *L'usine nouvelle*, 01/11/2001.
- [4] Sammells, A. F., Schwartz, M., Mackay, R. A., Barton, T. F. and Peterson, D. R., Catalytic membrane reactors for spontaneous synthesis gas production, *Catal. Today*, 2000, 56, 1-3, 325-328.
- [5] Dyer, P. N., Richards, R. E., Russek, S. L. and Taylor, D. M., Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, *Solid State Ionics*, 2000, 134, 1-2, 21-33.
- [6] Balachandran, U., Dusek, J. T., Mieville, R. L., Poeppel, R. B., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P., Udovich, C. A. and Bose, A. C., Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, *Appl. Catal. A: Gen.*, 1995, 133, 1, 19-29.
- [7] Balachandran, U., Dusek, J. T., Sweeney, S. M., Poeppel, R. B., Mieville, R. L., Maiya, P. S., Kleefisch, M. S., Pei, S., Kobylinski, T. P. and Udovich, C. A., Methane to syngas via ceramic membranes, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1995, 74, 1, 71-75.
- [8] Wilhelm, D. J., Simbeck, D. R., Karp, A. D. and Dickenson, R. L., Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, *Fuel Process. Technol.*, 2001, 71, 1-3, 139-148.
- [9] Schwartz, M., White, J. H. and Sammells, A. F., Solid state oxygen anion and electron mediating membrane and catalytic membrane reactor containing them, US Patent 6,033,632, 03/07/2000.
- [10] Schwartz, J. M., White, J. H. and Sammells, A. F., Solid state oxygen anion and electron mediating membrane and catalytic membrane reactor containing them, US Patent 6,214,757 B1, 04/10/2001.
- [11] Hazbun, E. A., Ceramic membrane and use thereof for hydrocarbon conversion, US Patent 4,827,071, 05/02/1989.
- [12] Thorogood, R. M., Srinivasan, R., Yee, T. F. and Drake, M. P., Composite mixed conductor membranes for producing oxygen, US Patent 5,240,480, 31/08/1993.
- [13] van Calcar, P., Mackay, R. A. and Sammells, A. F., Mixed ionic and electronic conducting ceramic membranes for hydrocarbon processing, US Patent 6,471,921, B1, 29/10/2002.
- [14] Gottzmann, C. F., Prasad, R. and Schwartz, J. M., Syngas reactor with ceramic membrane, Eur. Patent 0,962,422, B1, 1999.
- [15] Mackay, R. A. and Sammells, A. F., Ceramic membranes for catalytic membrane reactors with high ionic conductivities and low expansion properties, US Patent 6,146,549, 14/11/2000.
- [16] Mackay, R. A., Schwartz, J. M. and Sammells, A. F., Methods for separating oxygen from oxygen-containing gases, US Patent 6,165,431, 26/12/2000.
- [17] Mackay, R. A., Schwartz, J. M. and Sammells, A. F., Materials and methods for the separation of oxygen from air, US Patent 6,592,782 B2, 15/07/2003.
- [18] Mazanec, T. J. and Cable, T. L., Oxygen permeable mixed conductor membranes, US Patent 5,648,304, 15/07/1997.

- [19] Hazbun, E. A., Ceramic membrane for hydrocarbon conversion, US patent 4,791,079, 13/12/1988.
- [20] Carolan, M. F. and Dyer, P. N., Ion transport membranes with catalysed dense layer, US Patent 5,569,663, 29/10/1996.
- [21] Carolan, M. F. and Dyer, P. N., Ion transport membranes with catalysed mixed conducting porous layer, US Patent 5,534,471, 09/07/1996.
- [22] Carolan, M. F., Dyer, P. N., Fine, S. M., Makitka, A., Richards, R. E. and Schaffer, L. E., Inorganic membrane, US Patent 5,683,797, 04/11/1997.
- [23] Chen, C. C., Prasad, R. and Gottzmann, F., Solid electrolyte membrane with porous catalytically-enhancing constituents, US Patent 5,938,822, 17/08/1999.
- [24] van Hassel, B. A., Prasad, R., Chen, J. and Lane, J. A., Ion-transport membrane assembly incorporating internal support, US Patent 6,565,632 B1, 20/05/2003.
- [25] Virkar, A. V., Gottzmann, C. F., Prasad, R. and van Hassel, B. A., Method of separating oxygen with the use of composite ceramic membrane, US Patent 6,368,383 B1, 09/04/2002.
- [26] Richards, R. E., Iampietro, R. L. and Dyer, P. N., Method for manufacturing inorganic membranes by organometallic chemical vapor deposition, US Patent 5,439,706, 08/08/1995.
- [27] Chen, C. C. and Prasad, R., Method of fabricating ceramic membranes, US Patent 6,165,553, 26/12/2000.
- [28] Chen, C. C. and Prasad, R., Multi-phase solid electrolyte ionic transport membrane and method for fabricating same, US Patent 6,187,157 B1, 13/02/2001.
- [29] Chen, C. C., Prasad, R., Mazanec, T. J. and Besecker, C. J., Multi-phase solid ion and electron conducting membrane with low volume percentage electron conducting phase and methods for fabricating, US Patent 6,332,964 B1, 25/12/2001.
- [30] Schutz, J. B. and Barton, T. F., Glass-ceramic seals for ceramic membrane chemical reactor application, US Patent 6,402,156 B1, 11/06/2002.
- [31] White, J. H., Apte, P. S., Halvorson, T. G., Bergsten, V. E., Sane, A. Y. and Mazanec, T. J., Joint assembly for joining a ceramic membrane to a tube sheet, US Patent 6,454,274 B2, 24/09/2002.
- [32] Apte, P. S. and Shawn, W. C., Cold isopressing method, US Patent 6,372,165 B1, 16/04/2002.
- [33] Kuo, L. J. H. and Vora, D., Method of forming a leak proof plasma sprayed interconnection layer on an electrode of an electrochemical cell, US Patent 5,391,440, 21/02/1995.
- [34] Bredesen, R. and Sogge, J., in: Paper Presented at The United Nations Economic Commission for Europe Seminar on Ecological Applications of Innovative Membrane Technology in Chemical Industry, Chem/Sem. 21/R.12, Cetaro, Calabria, Italy, 1-4 May 1996.
- [35] Programme européen Ceram-Gas (G1RD-CT1999-00023), Development of Energy Efficient and Innovative Ceramic Membrane Technology for Syngas Production, 2000-2003.
- [36] Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica, Section A (Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography)*, 1976, A32, Part 5, 751-767.
- [37] Bhalla, A. S., Guo, R. and Roy, R., The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology, *Materials Research Innovations*, 2000, 4, 1, 3-26.

- [38] Ramadass, N., ABO₃-type oxides-their structure and properties-a bird's eye view, *Material Science and Engineering*, 1978, 36, 2, 231-239.
- [39] Smyth, D. M., Defects and structural changes in perovskite systems: from insulators to superconductors, *Cryst. Latt. Def. Amorph. Mater.*, 1989, 18, 1-3, 355-375.
- [40] Jiang, S., Zhou, D., Gong, S. and Lu, W., Study of piezoelectric ceramic materials for high-temperature and high-frequency applications, *Sensors and Actuators A: Physical*, 1998, 69, 1, 1-4.
- [41] Inoue, J. and Maekawa, S., Giant magnetoresistance in layered Mn oxides, *Mater. Sci. Eng. B*, 1995, 31, 1-2, 193-197.
- [42] Gellings, P. J. and Bouwmeester, H. J. M., Ion and mixed conducting oxides as catalysts, *Catal. Today*, 1992, 12, 1-105.
- [43] Mizusaki, J., Sasamoto, T., Cannon, W. R. and Bowen, H. K., Electronic conductivity, seebeck coefficient, and defect structure of La_{1-x}Sr_xFeO₃ (x=0.1,0.25), *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, 66, 4, 247-252.
- [44] Mizusaki, J., Yoshihiro, M., Yamauchi, S. and Fueki, K., Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, *J. Solid State Chem.*, 1985, 58, 257-266.
- [45] Patrakeeve, M. V., Bahteeva, J. A., Mitberg, E. B., Leonidov, I. A., Kozhevnikov, V. L. and Poepelmeier, K. R., Electron/hole and ion transport in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, *J. Solid State Chem.*, 2003, 172, 1, 219-231.
- [46] Patrakeeve, M. V., Leonidov, I. A., Kozhevnikov, V. L. and Poepelmeier, K. R., p-Type electron transport in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} at high temperatures, *J. Solid State Chem.*, 2005, 178, 3, 921-927.
- [47] Kröger, F. A., *The chemistry of imperfect crystals*, 2nd ed., Amsterdam, North Holland, 1974.
- [48] Kröger, F. A. and Vink, H. J., *Solid State Phys.*, 1956, 3, 307.
- [49] Leonidov, I. A., Kozhevnikov, V. L., Mitberg, E. B., Patrakeeve, M. V., Kharton, V. V. and Marques, F. M. B., High-temperature electrical transport in La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-δ} (x=0-0.5), *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1201-1208.
- [50] Yamamoto, O., Arati, Y., Takeda, Y., Imanishi, N., Mizutani, Y., Kawai, M. and Nakamura, Y., Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia, *Solid State Ionics*, 1995, 79, 137-142.
- [51] Kharton, V. V., Viskup, A. P., Figueiredo, F. M., Naumovich, E. N., Shaulo, A. L. and Marques, F. M. B., Electrochemical properties of Pr-doped Ce(Gd)O_{2-δ}, *Mater. Lett.*, 2002, 53, 3, 160-164.
- [52] Kharton, V. V., Yaremchenko, A. A., Viskup, A. P., Patrakeeve, M. V., Leonidov, I. A., Kozhevnikov, V. L., Figueiredo, F. M., Shaulo, A. L., Naumovich, E. N. and Marques et, a., Oxygen permeability and ionic conductivity of perovskite-related La_{0.3}Sr_{0.7}Fe(Ga)O_{3-δ}, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149, 4, 125-135.
- [53] Fagg, D. P., Kharton, V. V., Frade, J. R. and Ferreira, A. A. L., Stability and mixed ionic-electronic conductivity of (Sr,Lu)(Ti,Fe)O_{3-δ} perovskites, *Solid State Ionics*, 2003, 156, 1-2, 45-57.
- [54] Teraoka, Y., Zhang, H. M., Okamoto, K. and Yamazoe, N., Mixed ionic-electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} perovskite-type oxides, *Mater. Res. Bull.*, 1988, 23, 1, 51-58.
- [55] Kharton, V. V., Marques, F. M. B. and Atkinson, A., Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, 135-149.
- [56] Teraoka, Y., Nobunaga, T. and Yamazoe, N., Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 1988, 503-506.

- [57] Nakamura, T., Petzow, G. and Gauckler, L. J., Stability of the perovskite phase LaBO_3 ($B = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) in reducing atmosphere I. Experimental results, *Mater. Res. Bull.*, 1979, 14, 5, 649-659.
- [58] Mogensen, M., Lybye, D., Bonanos, N., Hendriksen, P. V. and Poulsen, F. W., Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides, *Solid State Ionics*, 2004, 174, 1-4, 279-286.
- [59] Teraoka, Y., Zhang, H. M., Furukawa, S. and Yamazoe, N., Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.*, 1985, 1743-1746.
- [60] Mizusaki, J., Mima, Y., Yamauchi, S., Fueki, K. and Tagawa, H., Nonstoichiometry of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 1989, 80, 1, 102-111.
- [61] Tai, L.-W., Nasrallah, M. M. and Anderson, H. U., Thermochemical Stability, Electrical Conductivity, and Seebeck Coefficient of Sr-Doped $\text{LaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Solid State Chem.*, 1995, 118, 1, 117-124.
- [62] Atkinson, A. and Ramos, T. M. G. M., Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes, *Solid State Ionics*, 2000, 129, 1-4, 259-269.
- [63] Atkinson, A., Chater, R. J. and Rudkin, R., Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ under reducing conditions, *Solid State Ionics*, 2001, 139, 3-4, 233-240.
- [64] Kharton, V. V., Yaremchenko, A. A., Patrakeev, M. V., Naumovich, E. N. and Marques, F. M. B., Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, 23, 9, 1417-1426.
- [65] Bouwmeester, H. J. M., Dense ceramic membranes for methane conversion, *Catal. Today*, 2003, 82, 1-4, 141-150.
- [66] Kharton, V. V., Shaulo, A. L., Viskup, A. P., Avdeev, M., Yaremchenko, A. A., Patrakeev, M. V., Kurbakov, A. I., Naumovich, E. N. and Marques, F. M. B., Perovskite-like system $(\text{Sr},\text{La})(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$: structure and ionic transport under oxidizing conditions, *Solid State Ionics*, 2002, 150, 3-4, 229-243.
- [67] Mertins, F. H. B., Perovskite-type ceramic membranes: Partial oxidation of methane in a catalytic membrane reactor, PhD Thesis, 2005, University of Twente, Netherlands.
- [68] Masson, O., Etude des défauts de structure par diffraction des rayons X sur poudres. Utilisation d'un montage en réflexion asymétrique équipé d'un détecteur courbe à localisation., Thèse de doctorat, 1998, Université de Limoges.
- [69] Eymery, J.-P. and Teillet, J., Spectrométrie Mössbauer, *Traité Analyse chimique et Caractérisation, Technique de l'Ingénieur*, P2600 - 1 à P2600 - 19.
- [70] Stevenson, J. W., Armstrong, T. R., Pederson, L. R., Li, J., Lewinsohn, C. A. and Baskaran, S., Effect of A-site cation nonstoichiometry on the properties of doped lanthanum gallate, *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, 571-583.
- [71] Leontiou, A. A., Ladavos, A. K., Bakas, T. V., Vaimakis, T. C. and Pomonis, P. J., Reverse uptake of oxygen from $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+})\text{O}_{3+\delta}$ perovskite-type mixed oxides ($x = 0.00, 0.15, 0.30, 0.40, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90$), *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 241, 1-2, 143-154.
- [72] Etchegoyen, G., Chartier, T. and Del-Gallo, P., An architectural approach to the oxygen permeability of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite membrane, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, Article in press.
- [73] Etchegoyen, G., Chartier, T. and Del-Gallo, P., Réacteurs catalytiques membranaires, Brevet INPI 04,529,14, 10/12/2004, US Patent 11,049,586, 02/02/2005.

- [74] Teraoka, Y., Fukuda, T., Miura, N. and Yamazoe, N., Development of oxygen semipermeable membrane using mixed conductive perovskite-type oxides (Part 2), *J. Ceram. Soc. Jpn. Int. Ed.*, 1989, 97, 523-529.
- [75] Chen, C. H., Bouwmeester, H. J. M., van Doorn, R. H. E., Kruidhof, H. and Burggraaf, A. J., Oxygen permeation of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 1997, 98, 1-2, 7-13.
- [76] Jin, W., Li, S., Huang, P., Xu, N. and Shi, J., Preparation of an asymmetric perovskite-type membrane and its oxygen permeability, *J. Membr. Sci.*, 2001, 185, 2, 237-243.
- [77] Hong, L., Chen, X. and Cao, Z., Preparation of a perovskite $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_{3-x}$ membrane on a porous MgO substrate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21, 12, 2207-2215.
- [78] Middleton, H., Diethelm, S., Ihringer, R., Larrain, D., Sfeir, J. and Van Herle, J., Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of LaSrFeCoO_3 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, 6, 1083-1086.
- [79] Lee, K. S., Lee, S., Kim, J. W. and Woo, S. K., Enhancement of oxygen permeation by $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ coating in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, *Desalination*, 2002, 147, 439-444.
- [80] Lee, S., Lee, K. S., Woo, S. K., Kim, J. W., Ishihara, T. and Kim, D. K., Oxygen-permeating property of LaSrBFeO_3 (B=Co, Ga) perovskite membrane surface-modified by LaSrCoO_3 , *Solid State Ionics*, 2003, 158, 3-4, 287-296.
- [81] Kharton, V. V., Kovalevsky, A. V., Yaremchenko, A. A., Figueiredo, F. M., Naumovich, E. N., Shaulo, A. L. and Marques, F. M. B., Surface modification of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-d}$ ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 2002, 195, 2, 277-287.
- [82] Teraoka, Y., Honbe, Y., Ishii, J., Furukawa, H. and Moriguchi, I., Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes, *Solid State Ionics*, 2002, 152-153, 681-687.
- [83] Gardner, F. J., Day, M. J., Brandon, N. P., Pashley, M. N. and Cassidy, M., SOFC technology development at Rolls-Royce, *J. Power Sources*, 2000, 86, 1-2, 122-129.
- [84] Chen, C. H., Prasad, R. and Gottzmann, C. F., Solid electrolyte membrane with porous catalytically-enhancing constituents, US Patent 5,938,822, 17/08/1999.
- [85] Sirman J. D. and Chen, J. C., Ceramic membrane structure and oxygen separation method, US Patent 6,514,314, 04/02/2003.
- [86] van Hassel, B. A., Prasad, R., Chen, J. and Lane, J., Ion-transport membrane assembly incorporating internal support, US Patent 6,565,632, 20/05/2003.
- [87] van der Haar, L. M., den Otter, M. W., Morskate, M., Bouwmeester, H. J. M. and Verweij, H., Chemical diffusion and oxygen surface transfer of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ studied with electrical conductivity relaxation, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149, 3, 41-46.
- [88] Basile, F., Vaccari, A., Gary, D., Fornasari, G. and Del Gallo, P., Catalyseur de type perovskite pour l'oxydation partielle de gaz naturel, French Patent EP 1,419,814, 2004.
- [89] Vaccari, A., Basile, F., Fornasari, G., Rosetti, V., Gary, D. and Del Gallo, P., Catalyseur supporté pour la production de H_2 et/ou CO à partir de hydrocarbures de faible poids moléculaire, French Patent EP 1,484,108, 2004.

- [90] Chartier, T., Tape casting, *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Pergamon, D. Brook, M. C. Flemings and S. Makajan, 1994, 2763-2767.
- [91] Mistler, R. E., Tape casting: past, present, potential., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1998, 82-86.
- [92] Guillotin, F., Elaboration de membranes conductrices ioniques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène, Thèse de doctorat, 2001, Université de Limoges.
- [93] Reynaud, C., Céramiques lamellaires monolithiques et composites en carbure de silicium, Thèse de doctorat, 2002, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.
- [94] Moreno, R., The role of slip additives in tape casting technology, Part I, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, 71, 10, 1521-1531.
- [95] Moreno, R., The role of slip additives in tape casting technology, Part II, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, 71, 11, 1647-1657.
- [96] Chartier, T., Procédés de mise en forme des céramiques, *Matériaux et processus céramiques*, Hermès, P. Boch, 2001,
- [97] Saggio-Woyansky, J., Scott, C. and Minnear, W. P., Processing of porous ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, 71, 11, 1674-1682.
- [98] Chartier, T. and Guillotin, F., Procédé de préparation d'un matériau céramique de faible épaisseur à gradient à de porosité superficielle contrôlée, French Patent FR 0,015,919, 12/07/2000.
- [99] Slamovich, E. B. and Lange, F. F., Densification of large pores. I. Experiments, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 9, 2498-2508.
- [100] Corbin, S. F. and Apte, P. S., Engineered porosity via tape casting, lamination and the percolation of pyrolyzable particulates, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 82, 7, 1693-1701.
- [101] Bernache-Assollant, D., *Chimie-physique du frittage*, Paris, Hermès, 1993.
- [102] Lange, F. F. and Hirlinger, M. M., Grain growth in two-phase ceramics: Al₂O₃ inclusions in ZrO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, 70, 11, 827-830.
- [103] Zener, C. and Smith, C. S., Grains, phases and interfaces: an interpretation of microstructure, *Trans. AIME*, 1948, 175, 15-51.
- [104] Kharton, V. V., Shaula, A. L., Snijkers, F. M. M., Coymans, J. F. C., Luyten, J. J., Yaremchenko, A. A., Valente, A. A., Tsipis, E. V., Frade, J. R., Marques, F. M. B. and Rocha, J., Processing, stability and oxygen permeability of Sr(Fe, Al)O₃-based ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 2005, 252, 1-2, 215-225.
- [105] Li, D., Liu, W., Zhang, H., Jiang, G. and Chen, C., Fabrication, microstructure, mechanical strength and oxygen permeation of Ba(Sr)Zr(CoFe)O₃-particles-dispersed Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} mixed-conducting composites, *Mater. Lett.*, 2004, 58, 10, 1561-1564.
- [106] van Calcar, P., Mackay, R. and Sammels, A. F., Improved mixed ionic and electronic conducting ceramic membranes for hydrocarbon processing, International Patent, WO 00/69556, 23/11/2000.
- [107] van Calcar, P., Mackay, R. and Sammels, A. F., Mixed ionic and electronic conducting membranes for hydrocarbon processing, US Patent 6,471,921 B1, 29/10/2002.

- [108] Chen, X. M. and Yang, B., A new approach for toughening of ceramics, *Mater. Lett.*, 1997, 33, 3-4, 237-240.
- [109] Liu, X. Q. and Chen, X. M., Microstructures and mechanical properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -toughened 3Y-TZP ceramics, *Ceram. Int.*, 2003, 29, 6, 635-640.
- [110] Gao, J., Thompson, R. G. and Patterson, B. R., Computer simulation of grain growth with second phase particle pinning, *Acta Mater.*, 1997, 45, 9, 3653-3658.
- [111] Anderson, M. P., Grest, G. S., Doherty, R. D., Li, K. and Srolovitz, D. J., Inhibition of grain growth by second phase particles: Three dimensional Monte Carlo computer simulations, *Scr. Metall.*, 1989, 23, 5, 753-758.
- [112] Olgaard, D. L. and Evans, B., Effect of second-phase particles on grain growth in calcite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, 69, 11, 272-277.
- [113] Hellman, P. and Hillert, M., On the effect of second-phase particles on grain growth, *Scand. J. Metall.*, 1975, 4, 5, 211-219.
- [114] Etchegoyen, G., Chartier, T. and Del-Gallo, P., Matériau pérovskite, procédé de préparation et utilisation dans un réacteur catalytique membranaire, Brevet INPI 2,857,355, 11/07/2003, PCT/FR04/01798, 08/07/2004.
- [115] Etchegoyen, G., Chartier, T., Julian, A. and Del-Gallo, P., Microstructure and oxygen permeability of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ membrane containing magnesia as dispersed second phase particles, *J. Membr. Sci.*, 2005, Article in press.
- [116] Etchegoyen, G., Chartier, T. and Del-Gallo, P., Ajout d'agent(s) bloquant(s) dans une membrane céramique pour bloquer la croissance cristalline des grains lors du frittage sous atmosphère, Brevet INPI 2,862,005, 13/05/2005, PCT/FR04/02851, 05/11/2004.
- [117] Gellings, P. J. and Bouwmeester, H. J. M., Solid state aspects of oxidation catalysis, *Catal. Today*, 2000, 58, 1, 1-53.
- [118] Au, C.-T., Ng, C.-F. and Liao, M.-S., Methane Dissociation and Syngas Formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au: A Theoretical Study, *J. Catalysis*, 1999, 185, 1, 12-22.
- [119] Pompeo, F., Nichio, N. N., Ferretti, O. A. and Resasco, D., Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, Article in press.
- [120] Qin, D., Lapszewicz, J. and Jiang, X., Comparison of Partial Oxidation and Steam- CO_2 Mixed Reforming of CH_4 to Syngas on MgO-Supported Metals, *J. Catalysis*, 1996, 159, 1, 140-149.
- [121] Dias, J. A. C. and Assaf, J. M., Autothermal reforming of methane over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals, *J. Power Sources*, 2004, 130, 1-2, 106-110.
- [122] Wagner, C., Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals, *Progress in Solid State Chemistry*, 1975, 10, Part 1, 3-16.
- [123] Bouwmeester, H. J. M., Kruidhof, H. and Burggraaf, A. J., Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides, *Solid State Ionics*, 1994, 72, Part 2, 185-194.
- [124] Xu, S. J. and Thomson, W. J., Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 17, 3839-3850.

- [125] Kim, S., Wang, S., Chen, X., Yang, Y. L., Wu, N., Ignatiev, A., Jacobson, A. J. and Abeles, B., Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductors: application to $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, 6, 2398-2406.
- [126] Lin, Y.-S., Wang, W. and Han, J., Oxygen permeation through thin mixed-conducting solid oxide membranes, *AIChE J.*, 1994, 40, 5, 786-798.
- [127] ten Elshof, J. E., Lankhorst, M. H. R. and Bouwmeester, H. J. M., Chemical diffusion and oxygen exchange of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 1997, 99, 1-2, 15-22.
- [128] Chater, R. J., Carter, S., Kilner, J. A. and Steele, B. C. H., Development of a novel SIMS technique for oxygen self-diffusion and surface exchange coefficient measurements in oxides of high diffusivity, *Solid State Ionics*, 1992, 53-56, Part 2, 859-867.
- [129] Lankhorst, M. H. R. and Bouwmeester, H. J. M., Determination of oxygen nonstoichiometry and diffusivity in mixed conducting oxides by oxygen coulometric titration. I. Chemical diffusion in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 4, 1261-1267.
- [130] ten Elshof, J. E., Lankhorst, M. H. R. and Bouwmeester, H. J. M., Oxygen exchange and diffusion coefficients of strontium-doped lanthanum ferrites by electrical conductivity relaxation, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 3, 1060-1067.
- [131] Zeng, Y. and Lin, Y. S., A transient TGA study on oxygen permeation properties of perovskite-type ceramic membrane, *Solid State Ionics*, 1998, 110, 3-4, 209-221.
- [132] Lee, T. H., Yang, Y. L., Jacobson, A. J., Abeles, B. and Zhou, M., Oxygen permeation in dense $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ membranes: Surface exchange kinetics versus bulk diffusion, *Solid State Ionics*, 1997, 100, 1-2, 77-85.
- [133] Kim, S., Yang, Y. L., Jacobson, A. J. and Abeles, B., Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation, *Solid State Ionics*, 1998, 106, 3-4, 189-195.
- [134] ten Elshof, J. E., Bouwmeester, H. J. M. and Verweij, H., Oxygen transport through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes. I. Permeation in air/He gradients, *Solid State Ionics*, 1995, 81, 1-2, 97-109.
- [135] Diethelm, S., Van herle, J., Middleton, P. H. and Favrat, D., Oxygen permeation and stability of $\text{La}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) membranes, *J. Power Sources*, 2003, 118, 1-2, 270-275.
- [136] Li, S., Jin, W., Xu, N. and Shi, J., Synthesis and oxygen permeation properties of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Solid State Ionics*, 1999, 124, 1-2, 161-170.
- [137] Qiu, L., Lee, T. H., Liu, L.-M., Yang, Y. L. and Jacobson, A. J., Oxygen permeation studies of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 1995, 76, 3-4, 321-329.
- [138] Qi, X., Akin, F. T. and Lin, Y. S., Ceramic-glass composite high temperature seals for dense ionic-conducting ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, 2001, 193, 2, 185-193.
- [139] Stevenson, J. W., Armstrong, T. R., Carneim, R. D., Pederson, L. R. and Weber, W. J., Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Sr, Ba, Ca}$), *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 9, 2722-2729.

- [140] Zhang, K., Yang, Y. L., Ponnusamy, D., Jacobson, A. J. and Salama, K., Effect of microstructure on oxygen permeation in $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 6, 1367-1372.
- [141] Kharton, V. V., Naumovich, E. N., Kovalevsky, A. V., Viskup, A. P., Figueiredo, F. M., Bashmakov, I. A. and Marques, F. M. B., Mixed electronic and ionic conductivity of $\text{LaCo}(\text{M})\text{O}_3$ (M=Ga, Cr, Fe or Ni): IV. Effect of preparation method on oxygen transport in $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, 135-148.
- [142] Tan, L., Gu, X., Yang, L., Jin, W., Zhang, L. and Xu, N., Influence of powder synthesis methods on microstructure and oxygen permeation performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type membranes, *J. Membr. Sci.*, 2003, 212, 1-2, 157-165.
- [143] Ishihara, T., Kilner, J. A., Honda, M., Sakai, N., Yokokawa, H. and Takita, Y., Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO_3 based perovskite type oxides, *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, 593-600.
- [144] ten Elshof, J. E., Bouwmeester, H. J. M. and Verweij, H., Oxygen transport through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ membranes II. Permeation in air/ CO , CO_2 gradients, *Solid State Ionics*, 1996, 89, 1-2, 81-92.
- [145] Ishihara, T., Yamada, T., Arikawa, H., Nishiguchi, H. and Takita, Y., Mixed electronic-oxide ionic conductivity and oxygen permeating property of Fe-, Co- or Ni-doped LaGaO_3 perovskite oxide, *Solid State Ionics*, 2000, 135, 1-4, 631-636.
- [146] Benito, J. M., Conesa, A., Rubio, F. and Rodriguez, M. A., Preparation and characterization of tubular ceramic membranes for treatment of oil emulsions, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, 25, 11, 1895-1903.
- [147] Tsiakaras, P., Marnellos, G., Athanasiou, C., Stoukides, M., ten Elshof, J. E., Bouwmeester, H. J. M. and Verweij, H., Electrode polarization and electrical properties of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, O_2 / yttria stabilized zirconia interface: Effect of gas phase composition and temperature, *Solid State Ionics*, 1996, 86-88, Part 2, 1451-1456.
- [148] Fossdal, A., Menon, M., Waernhus, I., Wiik, K., Einarsrud, M.-A. and Grande, T., Crystal structure and thermal expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, 87, 10, 1952-1958.
- [149] Hayashi, H., Suzuki, M. and Inaba, H., Thermal expansion of Sr- and Mg-doped LaGaO_3 , *Solid State Ionics*, 2000, 128, 1-4, 131-139.
- [150] Nagendra, N. and Bandopadhyay, S., Room and elevated temperature strength of perovskite membrane tubes, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2003, 23, 9, 1361-1368.
- [151] Nagendra, N. and Bandopadhyay, S., Strength and fracture toughness of LSCFO membranes exposed to reducing conditions, *Scr. Mater.*, 2003, 48, 1, 37-42.
- [152] Baskaran, S., Lewinsohn, C. A., Chou, Y.-S., Qian, M., Stevenson, J. W. and Armstrong, T. R., Mechanical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate, *J. Mater. Sci.*, 1999, 34, 16, 3913-3922.
- [153] Pei, S., Kleefisch, M. S., Kobylinski, T. P., Faber, J., Udovich, C. A., Zhang-McCoy, V., Dabrowski, B., Balachandran, U., Mieville, R. L. and Poeppel, R. B., Failure mechanisms of ceramic membrane reactors in partial oxidation of methane to synthesis gas, *Catal. Lett.*, 1994, 30, 1 - 4, 201-212.
- [154] Hendriksen, P. V., Larsen, P. H., Mogensen, M., Poulsen, F. W. and Wiik, K., Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes, *Catal. Today*, 2000, 56, 1-3, 283-295.
- [155] Ráduly-Scheuermann, K., Vroon, Z. and Bouwmeester, H. J. M., Chemical and Mechanical Stability of Oxygen Generation Materials, Programme européen ENCAP, 2004.

- [156] Patrakeevev, M. V., Mitberg, E. B., Lakhtin, A. A., Leonidov, I. A., Kozhevnikov, V. L., Kharton, V. V., Avdeev, M. and Marques, F. M. B., Oxygen Nonstoichiometry, Conductivity, and Seebeck Coefficient of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{2.65+\delta}$ Perovskites, *J. Solid State Chem.*, 2002, 167, 1, 203-213.
- [157] Ming, Q., Nersesyan, M. D., Wagner, A., Ritchie, J., Richardson, J. T., Luss, D., Jacobson, A. J. and Yang, Y. L., Combustion synthesis and characterization of Sr and Ga doped LaFeO_3 , *Solid State Ionics*, 1999, 122, 1-4, 113-121.
- [158] Grenier, J.-C., Ea, N., Pouchard, M. and Hagemuller, P., Structural transitions at high temperature in $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, *J. Solid State Chem.*, 1985, 58, 2, 243-252.