

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse N° []

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : "Matériaux Céramiques et Traitements de Surface"

présentée et soutenue par

Enrique JUSTE

le 15 décembre 2008

Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées

Thèse dirigée par Thierry CHARTIER

Jury :

Rapporteurs

J.M. BASSAT

Directeur de Recherche, ICMCB - CNRS, Bordeaux

J. FOULETIER

Professeur, LEPMI, ENSEEG, Grenoble

Examineurs

P. ABELARD

Professeur, SPCTS, ENSCI, Limoges

T. CHARTIER

Directeur de Recherche, SPCTS, ENSCI, Limoges

P.M. GEFFROY

Chargé de Recherche SPCTS, ENSCI, Limoges

N. RICHEL

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

Invités

P. DEL GALLO

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

à ma Famille

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS – UMR n°6638) à Limoges grâce au support financier du CNRS, de la société Air Liquide et de l'ADEME. Je tiens à remercier ses directeurs successifs Monsieur le Professeur Jean-François Baumard et Monsieur Thierry Chartier de m'y avoir accueilli.

Je remercie l'ensemble du jury et tout particulièrement Monsieur Jean-Marc Bassat, Directeur de recherche à l'ICMCB (Bordeaux) et Monsieur Jacques Fouletier Professeur à l'université Joseph Fourier (Grenoble) pour avoir accepté de juger ce manuscrit. Je remercie également Monsieur Pierre Abélard, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (Limoges) d'avoir présidé le jury

Je remercie chaleureusement mes directeurs et encadrants thèse, Messieurs Thierry Chartier, Pascal Del Gallo, Nicolas Richet et Pierre-Marie Geffroy. Merci de m'avoir fait bénéficier de votre expérience et de vos compétences avec une grande disponibilité durant ces trois années.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des membres du projets Perovskite Catalitic Membrane Reactor (PCMR) avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer :

- l'équipe Air liquide du Centre de Recherche Claude Delorme (CRCD) : Mme Guylène Gouriou, Mlle Solène Valentin, MM Gilles Lebain, Cédric Delbos, Vincent Pudys et Julien Alphonsi.
- l'équipe du Centre de Transfert de Technologies Céramiques (CTTC) : Mme Laëtitia Pajot, Mlle Florence Moreau, MM Jérôme Claus, Patrice Duport, Grégory Etchégoyen (merci d'avoir partagé ton expérience sur ce sujet et je salue tes qualités humaines) et Christophe Chaput
- les collègues de l'Institut PRISME (Orléans) : MM Eric Blond et Olivier Valentin
- Les derniers mais pas les moindres, les membres du laboratoire commun SPCTS-Air Liquide : Mme Valérie Coudert, Mlle Aurélie Julian (merci d'avoir partagé mes moments de doutes mais aussi de réussites) et M Eric Louradour.

Je remercie également Mme Caroline Pirovano, maître de conférence au laboratoire Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (Lille) pour sa contribution.

Je tiens également à remercier M Aurélien Vivet que j'ai eu le plaisir de co-encadrer au cours de son stage de master.

Ma gratitude s'adresse aussi à l'ensemble des membres de L'ENSCI et du SPCTS que j'ai fréquemment sollicités au cours de ces trois dernières années, et plus particulièrement à Mlle Sandra Blanchet, Mme Solange Degot, MM Gérard Laborderie, Miguel Viana, Gilles Desvergues, Stéphane Garcia, Patrick Boyer, Marc Huger, Pascal Marchet, Nicolas Lory, Etienne Laborde, Bernard Soulestin ...

Je n'oublie pas ceux (et ils sont nombreux) qui ont partagé mon quotidien et notre bureau. Je remercie Claire, Pierrette, Camille, Béné, Lise, Magali, Aurélie (x2), Younes, Cédric, Redha, Raphaël, Sébastien, Bruno, Marion, Manuella, ...

Merci à l'ensemble de ma famille qui malgré la distance m'a toujours soutenu et merci à Chrystelle pour son soutien au quotidien.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| | |
| Chapitre I / Enjeux économiques et fonctionnement des réacteurs catalytiques membranaires | 3 |
| | |
| I.1 Les enjeux économiques de la valorisation du gaz naturel en gaz synthèse | 4 |
| I.1.1 Contexte économique des produits pétroliers | 4 |
| I.1.2 L'essor du Gas To Liquid (GTL)..... | 5 |
| I.2 La technologie de conversion du gaz naturel par le procédé Gas To Liquid | 6 |
| I.2.1 Introduction sur le GTL | 6 |
| I.2.2 Steam Methane Reforming (SMR)..... | 7 |
| I.2.3 Partial Methane Oxidation (POX) | 7 |
| I.2.4 Autothermal Methane Reforming (ATR) | 7 |
| I.2.5 Le procédé Fischer-Tropsch et la synthèse du carburant liquide | 8 |
| I.3 Concept des réacteurs catalytiques membranaires céramiques | 9 |
| I.3.1 Principe de production du gaz de synthèse..... | 9 |
| I.3.2 Pré-requis des membranes céramiques pour CMR..... | 11 |
| I.3.3 Réacteurs multicouches | 11 |
| I.4 Objectifs de la thèse..... | 13 |
| | |
| Chapitre II / Synthèse des poudres et mise en forme des membranes | 14 |
| | |
| II.1 Introduction | 15 |
| II.2 Synthèse des matériaux par réaction à l'état solide..... | 16 |
| II.2.1 Précurseurs | 16 |
| II.2.2 Protocole de synthèse des phases recherchées par réaction à l'état solide..... | 17 |
| II.2.3 Broyage par attrition..... | 19 |
| II.3 Caractérisations des poudres synthétisées par voie solide-solide | 19 |
| II.3.1 Morphologie | 19 |
| II.3.2 Analyses élémentaires | 20 |
| II.3.3 Phases cristallographiques..... | 21 |
| II.4 Synthèse de poudre par spray pyrolysis | 22 |
| II.4.1 Introduction | 22 |
| II.4.2 Principe..... | 22 |
| II.4.3 Caractéristiques de la poudre obtenue par spray pyrolysis | 23 |
| II.5 Elaboration de réacteurs catalytiques plans par coulage en bande..... | 25 |
| II.5.1 Procédé de mise en forme des membranes..... | 25 |
| II.5.2 Frittage..... | 30 |

| | |
|--|-----------|
| II.6 Elaboration de réacteurs bicouches | 33 |
| II.6.1 Introduction sur la sérigraphie..... | 33 |
| II.6.2 Préparation de l'encre et dépôt de la couche catalytique | 33 |
| II.7 Conclusion..... | 36 |
| Chapitre III / Etudes des performances des membranes | 37 |
| III.1 Introduction..... | 38 |
| III.2 Structure pérovskite et substitutions cationiques | 39 |
| III.2.1 Description de la structure pérovskite..... | 39 |
| III.2.2 Substitutions cationiques..... | 40 |
| III.3 Stabilité et performance | 42 |
| III.3.1 Protocole expérimentale des mesures dilatométriques | 42 |
| III.3.2 Evolution du CET avec pO_2 et T | 43 |
| III.3.3 Effet de la substitution du lanthane par le strontium sur le CET. | 45 |
| III.3.4 Effet de la substitution du fer par le gallium sur le CET. | 47 |
| III.3.5 Bilan des mesures dilatométriques..... | 49 |
| III.3.6 Mesure de la semi-perméation à l'oxygène de la membrane dense..... | 50 |
| III.3.7 Mesure de jO_2 en fonction des substitutions cationiques..... | 55 |
| III.3.8 Evolution de la semi-perméation à l'oxygène avec la formulation | 59 |
| III.3.9 Evolution des énergies d'activation en fonction de la substitution cationique et de la température..... | 63 |
| III.3.10 Discussion | 65 |
| III.3.11 Choix d'une composition | 68 |
| III.4 Conclusion | 70 |
| Chapitre IV / Caractérisations de la composition retenue ($La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$) pour l'élaboration de la membrane dense..... | 71 |
| IV.1 Introduction..... | 72 |
| IV.2 Evolution structurale de $LSFG_{8273}$ avec la température et la pression partielle d'oxygène. . | 73 |
| IV.2.1 Technique expérimentale | 73 |
| IV.2.2 Résultats de la diffraction des rayons X en température | 73 |
| IV.2.3 Discussion | 77 |
| IV.2.4 Comportement dilatométrique de $LSFG_{8273}$ | 77 |
| IV.2.5 Evolution de la semi-perméation à l'oxygène avec la microstructure..... | 79 |
| IV.3 Effet de l'épaisseur de la membrane $LSFG_{8273}$ sur la semi-perméation à l'oxygène | 83 |
| IV.4 Effet de l'ajout d'une couche catalytique | 84 |
| IV.4.1 Choix du catalyseur | 84 |
| IV.4.2 Effet de la couche catalytique | 85 |
| IV.4.3 Bilan et Discussion sur les mécanismes limitants | 87 |
| IV.4.4 Effet de l'épaisseur de la couche catalytique côté réducteur | 88 |
| IV.4.5 Effet de la surface développée par la couche catalytique | 90 |

| | |
|--|------------|
| IV.5 Tests de conversion du méthane | 93 |
| IV.5.1 Protocole des tests d'oxydation partielle du méthane..... | 94 |
| IV.5.2 Résultats des tests d'oxydation partielle du méthane | 96 |
| IV.5.3 Etude de la stabilité chimique des membranes | 98 |
| IV.5.4 Discussion sur l'oxydation partielle du méthane..... | 100 |
| IV.6 Conclusion | 102 |
| | |
| Chapitre V / Architecture avec membranes à gradient de lacunes d'oxygène..... | 104 |
| V.1 Introduction..... | 105 |
| V.2 Elaboration des membranes à gradient de lacunes d'oxygène..... | 106 |
| V.2.1 Diffusion du strontium dans une membrane dense | 106 |
| V.2.2 Membranes à gradient discontinu de lacunes d'oxygène..... | 108 |
| V.3 Tests de semi-perméation à l'oxygène des membranes multicouches..... | 118 |
| V.3.1 Semi-perméation à l'oxygène pour une membrane bicouche. | 118 |
| V.3.2 Semi-perméation à l'oxygène pour une membrane tricouche..... | 120 |
| V.4 Discussion | 121 |
| V.5 Conclusion..... | 124 |
| | |
| Conclusion Générale | 125 |

ANNEXE

Bibliographie

Introduction générale

En ce début du XXI^{ème} siècle, la diminution des réserves naturelles et l'augmentation de la consommation mondiale de pétrole brut incitent les pays industrialisés à développer de nouvelles sources d'énergie.

Dans ce contexte, les oxydes conducteurs mixtes électronique et ionique (O^{2-}), utilisés sous forme de membranes et de catalyseurs, trouvent des applications particulièrement intéressantes dans la production de nouveaux vecteurs énergétiques. En particulier, les matériaux céramiques à structures pérovskite présentent un intérêt industriel grandissant en raison de leurs propriétés électrochimiques et de leur stabilité chimique à haute température sous différentes atmosphères. Ils sont ainsi de bons candidats pour les électrodes de pile à combustible de type SOFC mais aussi pour les réacteurs catalytiques membranaires (CMR : Catalytic Membrane Reactor).

Dans le domaine des CMR, des recherches sont menées depuis une vingtaine d'années sur les matériaux céramiques conducteurs mixtes pour le reformage, du méthane contenu dans le gaz naturel, en gaz de synthèse (mélange H_2+CO , appelé syngas). Le syngas est un précurseur largement utilisé dans l'industrie pétrochimique, notamment pour la synthèse de carburants liquides propres par le procédé Fischer-Tropsch. Ces réacteurs utilisent une membrane céramique qui permet à la fois la séparation de l'oxygène de l'air dès $700^\circ C$, lorsqu'elle est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène, ainsi que le reformage du méthane en hydrogène et monoxyde de carbone. La substitution des différents procédés actuellement employés pour la production de gaz de synthèse (Steam Methane Reforming (SMR), oxydation partielle du méthane (POX) et Auto-Thermal Methane Reforming (ATR)) par la technologie des membranes céramiques peut s'avérer économiquement intéressante au regard de l'évolution des cours actuels du baril de pétrole brut. De plus, cette technologie peut être utilisée pour la production d'hydrogène en grande quantité pour la désulfuration des coupes de pétroles et pour la production d'hydrogène en petits volumes.

Depuis quelques années, le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) et la société Air Liquide collaborent dans le cadre d'un laboratoire commun pour le développement de systèmes céramiques pour la conversion du méthane en gaz de synthèse. Cette thèse s'inscrit dans ce projet avec pour objectif la recherche du meilleur compromis performances / microstructure / coût d'un réacteur catalytique membranaire tricouche présentant un

gradient de propriété dans son épaisseur. La réalisation de ce réacteur multicouche passe par l'optimisation de la microstructure de chacune des couches et de l'architecture du réacteur.

Ce manuscrit s'organise autour de cinq chapitres qui présentent les principales étapes du développement de réacteurs catalytiques membranaires.

Le premier chapitre est consacré à une présentation des enjeux économiques et industriels qui ont conduit à l'essor des technologies Gaz to Liquid (GTL). Les différentes technologies traditionnellement utilisées pour la conversion du méthane en syngas et les pilotes industriels actuellement en fonction à travers le monde, sont présentés et comparés.

Le second chapitre présente le procédé d'élaboration de la membrane dense, de la synthèse par voie solide-solide ou pyrosol des poudres étudiées, à la mise en forme des membranes par coulage en bande et thermocompression. Enfin, la synthèse, les caractéristiques et le dépôt par sérigraphie d'un catalyseur de l'oxydation partielle du méthane sont présentés dans ce chapitre.

Le troisième chapitre traite de la sélection du matériau utilisé pour l'élaboration de la membrane dense. L'objectif est de déterminer la formulation présentant le meilleur compromis entre stabilité dimensionnelle sous un gradient de pression partielle d'oxygène à haute température et performances en terme de semi-perméation à l'oxygène.

Le quatrième chapitre présente les propriétés du matériau retenu pour la membrane dense, qui est l'élément principal du réacteur. Les principales propriétés étudiées sont les stabilités dimensionnelle et structurale, ainsi que les effets de la microstructure et de l'architecture du réacteur sur la semi-perméation à l'oxygène. L'influence de la microstructure de la couche catalytique sur l'oxydation partielle du méthane et sa conversion en gaz de synthèse est évaluée.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'étude d'une nouvelle architecture de membrane présentant un gradient de lacunes d'oxygène dans son épaisseur. L'objectif recherché avec cette architecture est d'améliorer la stabilité dimensionnelle de la membrane dans les conditions d'utilisation (gradient de pression partielle d'oxygène, température, temps).

**CHAPITRE I / ENJEUX ECONOMIQUES ET
FONCTIONNEMENT DES REACTEURS
CATALYTIQUES MEMBRANAIRES**

I.1 Les enjeux économiques de la valorisation du gaz naturel en gaz synthèse

I.1.1 Contexte économique des produits pétroliers

Depuis de nombreuses années, le prix du baril de pétrole brut ne cesse d'augmenter (Figure I.1 ; plus de 130 \$ en juin 2008) principalement en raison de la diminution des réserves naturelles et de l'augmentation de la consommation mondiale dépassant les capacités de production actuelle. De plus, les prévisions tendent à montrer une augmentation de la consommation globale d'énergie de 57% pour la période 2004-2030 [1]. Dans ce contexte économique, les compagnies pétrolières s'intéressent à des procédés alternatifs pour la production de carburants liquides.



Figure I.1 : Evolution du prix du baril de pétrole brut de 1988 à 2008.
(source : oilnergy.com)

Les réserves prouvées de gaz naturel sont gigantesques (de l'ordre de 180.10^{12} m^3) mais demeurent peu exploitées en raison du coût et des difficultés des technologies actuellement utilisées comme les méthaniers (liquéfaction du gaz naturel à -163°C) et les gazoducs. De plus, les champs gaziers sont souvent très éloignés des grands centres de consommation, d'où un coût de transport important [2-4].

Dans ce contexte, la conversion du gaz naturel en carburant de synthèse liquide (Gas To Liquide : GTL) par le procédé Fischer-Tropsch s'avère être une alternative économiquement viable et prometteuse.

I.1.2 L'essor du Gas To Liquid (GTL)

Ces dernières années, de nombreux projets de R&D et des démarrages d'unités industrielles d'envergures ont vu le jour, soutenus en majeure partie par les Etats-Unis et l'Union Européenne. Dans les années 1990, alors que le coût d'investissement d'une raffinerie pétrolière était de 10 000 à 15 000 \$/baril/jour, les premières réalisations industrielles GTL avaient un coût d'investissement supérieur à 50 000 \$/baril/j. En 2006, ce coût n'était plus que de 25 000 \$/baril/j [3], grâce aux progrès liés aux évolutions des performances énergétiques des procédés et des matériaux employés, en l'occurrence les catalyseurs. Ainsi, le GTL a suscité un intérêt croissant pour de nombreuses compagnies pétrolières comme : Sasol, ExxonMobil, Shell, Chevron, ConocoPhillips, ...

Dans un premier temps, le GTL permettait aux pétroliers d'exploiter des ressources gazières existantes déjà sur des sites opérationnels. En effet, sur certains forages, une partie du méthane associée au pétrole était torchée, faute de pouvoir le valoriser. Dans un second temps, à partir de 2000, l'annonce et la réalisation de grands projets par des joint-ventures pétrolières au Qatar (Oryx), au Nigéria ou encore en Egypte, marque l'essor du GTL industriel. Par exemple, la joint-venture Oryx entre Qatar Petroleum et Sasol – Chevron lancée au début de l'année 2008, produit 34 000 barils/j et a pour objectif plus de 130 000 barils/j pour 1 milliard de dollars d'investissement. Cinq autres projets représentant un ensemble de 800 000 barils/j sont actuellement en cours au Qatar qui possède des ressources gazières abondantes. D'autres projets de grande envergure sont actuellement en cours de réalisation en Malaisie, en Indonésie (Shell), au Nigéria (Sasol Chevron/NNPC), ... Le GTL serait également adapté à l'exploitation de petits gisements de gaz naturel. Dans le cadre de ces marchés niches, l'opérateur Syntroleum envisage la construction de petites unités capable de produire 20 000 baril/j avec un coût de l'ordre de 13 \$/baril [2-4].

Le GTL semble être une alternative intéressante à l'envolée durable du prix du pétrole. Mais, ce mode de production de carburant liquide requiert des investissements qui restent lourds. Le succès commercial du GTL doit donc passer par une diminution des investissements et des coûts de production des unités industrielles ainsi que par le développement de nouvelles technologies de conversion du gaz.

I.2 La technologie de conversion du gaz naturel par le procédé Gas To Liquid

I.2.1 Introduction sur le GTL

La conversion industrielle du gaz naturel en carburant liquide par le procédé GTL est constitué de quatre étapes principales [5,6] comme le montre le schéma de principe du procédé (Figure I.2) :

- la séparation de l'oxygène de l'air (cette étape est classiquement effectuée par des unités de distillation cryogéniques et représente un coût d'environ 30% du procédé GTL)
- la production du gaz de synthèse, mélange $H_2 + CO$ (soit environ 30% du coût du procédé)
- la synthèse Fischer - Tropsch dont le rôle est la conversion du gaz de synthèse en paraffine (25% du coût du procédé)
- synthèse de carburant liquide (15% du coût du procédé)

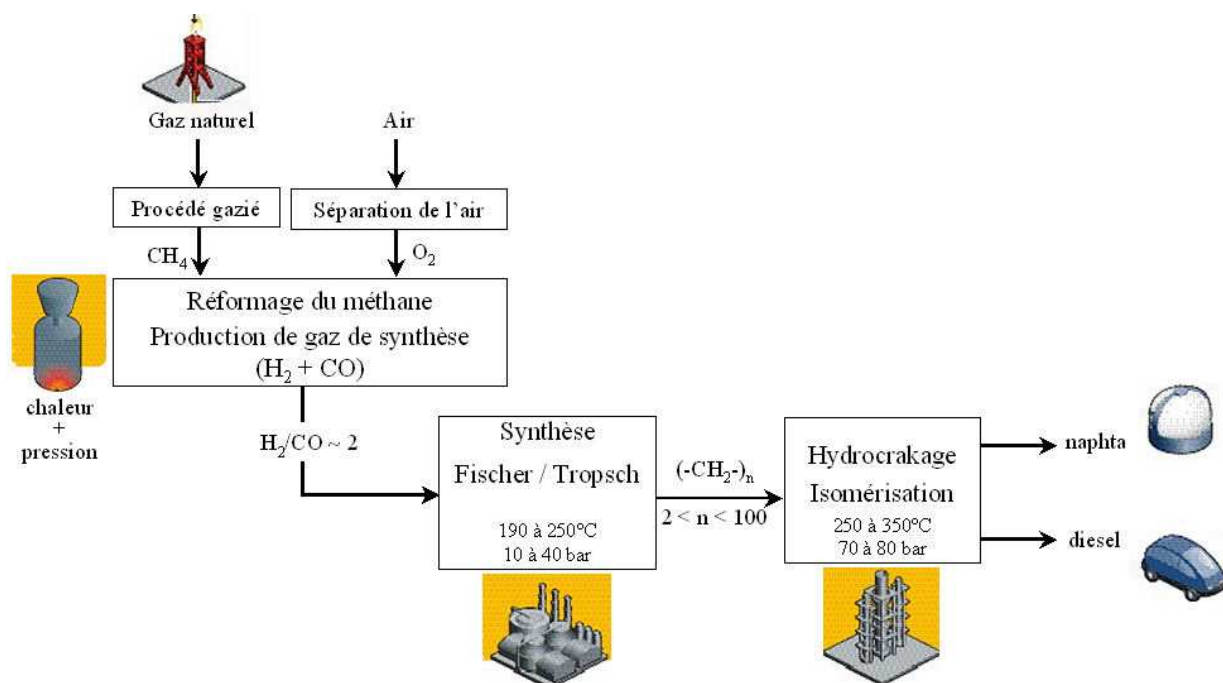
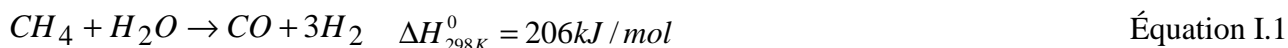


Figure I.2 : Schéma de principe du procédé Gas To Liquide (GTL).

Dans les unités GTL, la production du mélange $H_2 + CO$ appelé gaz de synthèse (ou encore syngaz) est réalisée essentiellement par trois procédés : Steam Methane Reforming (SMR), oxydation partielle du méthane (POX) et Auto - Thermal Methane Reforming (ATR).

I.2.2 Steam Methane Reforming (SMR)

La technologie de synthèse du syngaz la plus répandue dans les unités industrielles GTL est le vapo-réformage du méthane par la vapeur d'eau (SMR) (Équation I.1):



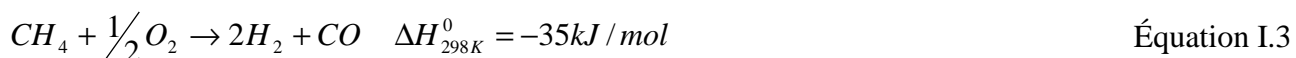
Cette réaction consistant à faire réagir le gaz naturel avec la vapeur d'eau à haute pression (30 bar) et à haute température (700 – 1000°C), est fortement endothermique et nécessite une grande quantité d'énergie. De plus, elle nécessite d'être catalysée par des particules métalliques, en général Ni, Pt, Rh ou Ru [7]. Le syngaz présente un ratio H_2/CO de 3, ce qui est intéressant pour la production d'hydrogène mais un inconvénient pour la production de paraffine par le procédé Fischer – Tropsch [5,8].

Si la vapeur d'eau est introduite en excès, la réaction de Water Gas Shift (Équation I.2) a lieu et augmente le rapport H_2/CO à 5 [9].



I.2.3 Partial Methane Oxidation (POX)

L'oxydation partielle du méthane est un procédé plus aisé à mettre en œuvre par rapport au procédé SMR. L'Équation I.3 est exothermique et permet de synthétiser un mélange $H_2 + CO$ dans un rapport H_2/CO proche de 2 idéal pour le procédé Fischer – Tropsch [5,8].



Par contre, ce procédé de synthèse du syngas requiert un source d'oxygène pur, ce qui induit des investissements lourds dans des unités cryogéniques de séparation de l'air.

I.2.4 Autothermal Methane Reforming (ATR)

La production de syngaz par réformage auto-therme du méthane est en réalité une combinaison des réactions SMR et POX dans un même réacteur [7]. Mise au point dans les années 50 par la société danoise Haldor Topsøe, ce procédé permet de contrôler le ratio H_2/CO en ajustant les conditions opératoires de façon à obtenir un ratio $H_2/CO = 2$ (mélange optimal requis pour la

synthèse Fischer – Tropsch) [5,8]. Un des avantages de ce procédé est qu'il nécessite des réacteurs de taille moins importante que ceux utilisés dans le cas du procédé SMR. Le procédé de synthèse ATR demande moins d'énergie que le procédé POX, et tend à remplacer le procédé SMR dans les unités GTL [10].

Les unités industriels GTL combinent les réactions SMR+POX ou SMR+ATR, pour avoir un ratio $H_2/CO \sim 2$ nécessaire à la synthèse de carburant liquide par le procédé Fischer-Tropsch.

I.2.5 Le procédé Fischer-Tropsch et la synthèse du carburant liquide

Mis au point en 1925 par les deux chimistes allemand Franz Fischer et Hans Tropsch, le procédé Fischer-Tropsch [11-13] est une réaction chimique catalysée entre le monoxyde de carbone et l'hydrogène pour former des chaînes hydrocarbonées selon la réaction principale (Équation I.4) :



Par un processus d'hydrocraquage - isomérisation classique, ces paraffines sont transformées en carburants liquides synthétiques et en précurseurs pour l'industrie chimique comme le schématise la Figure I.2.

Le diesel de synthèse issue du procédé GTL est de très grande qualité car il possède un indice de cétane très élevé, ce qui lui confère un fort pouvoir auto-enflammant et donc un meilleur rendement des moteurs. Ces carburants sont plus respectueux de l'environnement, car ils ne contiennent pas de soufre et d'espèces aromatiques toxiques tels que le benzène, le toluène, le naphthalène, ... De plus, les gaz d'échappement des moteurs utilisant ce type de carburant présentent moins de particules fines liées à une mauvaise combustion des carburants classiques.

Une étape très importante du procédé, et qui est le sujet de notre étude, est la production de gaz de synthèse et la séparation de l'oxygène de l'air. Ces deux étapes représentent 60% du coût du procédé GTL [10]. Depuis quelques années, ces deux étapes ont suscité de nombreuses recherches, et ont donné lieu au dépôt de nombreux brevets [14-16].

Depuis plus d'une vingtaine d'années, des efforts considérables sont réalisés en R&D pour diminuer le coût du procédé GTL. Une voie prometteuse, s'annonçant comme étant un bond technologique, est la séparation de l'oxygène de l'air et la production de syngaz en une seule étape à

l'aide d'une membrane céramique. Ce procédé a été mis en évidence par Teraoka et coll en 1985 [17,18].

I.3 Concept des réacteurs catalytiques membranaires céramiques

I.3.1 Principe de production du gaz de synthèse

L'utilisation d'oxydes conducteurs, à la fois électroniques et ioniques (oxydes conducteurs mixtes), sous forme de membranes denses, présente un intérêt croissant pour la séparation de l'oxygène de l'air et la conversion du méthane en gaz de synthèse [19].

Ces oxydes se caractérisent par une semi-perméabilité à l'oxygène à haute température, lorsqu'ils sont soumis à un gradient de pression partielle d'oxygène. La membrane céramique permet la diffusion de l'oxygène à travers la membrane dense sans l'utilisation d'un circuit électronique externe.

Les réacteurs reposant sur cette technologie fonctionnent de la façon suivante (Figure I.3) : une membrane dense est soumise sur l'une de ces faces à un flux gazeux contenant de l'oxygène (généralement de l'air) et sur sa face opposée à un flux de gaz naturel. A partir de 800°C, l'oxygène va être dissocié à la surface de la membrane soumise au flux d'air, puis va diffuser à travers la membrane dense jusqu'à la face opposée. L'oxygène, le méthane et la vapeur d'eau introduite vont réagir (principalement suivant l'Équation I.3) grâce à un catalyseur spécifique (à base de Ni, Co, ou Rh ...), pour former le syngaz [19-21]. Le rapport H₂/CO obtenu avec ce procédé est de l'ordre de 2.

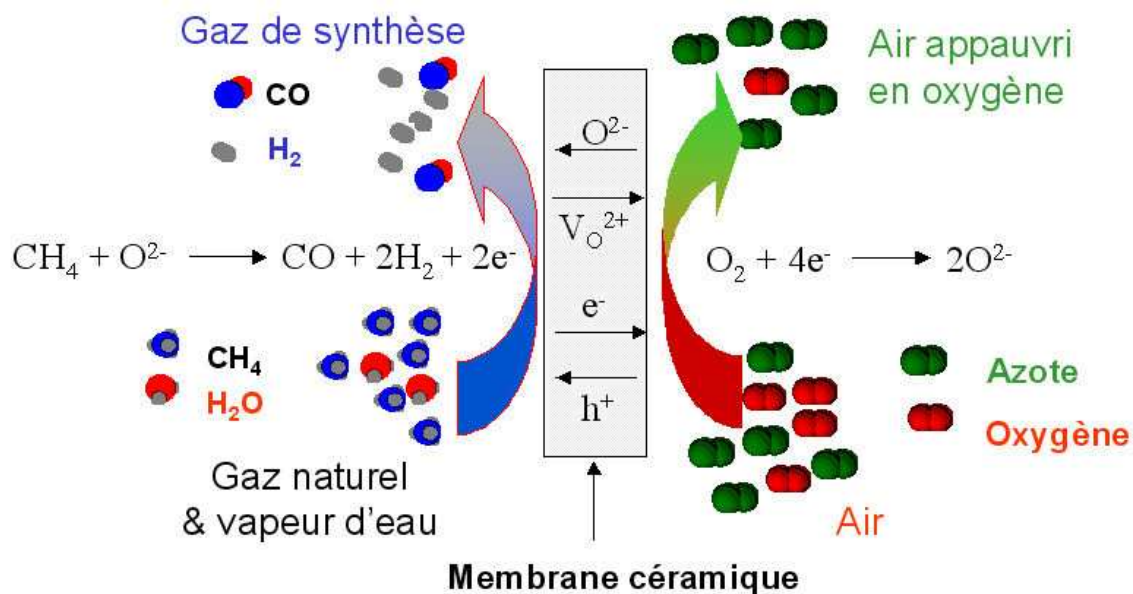


Figure I.3 : Schéma de principe d'un réacteur catalytique membranaire céramique pour la conversion du méthane en gaz de synthèse.

Ce procédé présente aujourd'hui un intérêt économique croissant face à l'envol du prix du pétrole. Les avantages de ce procédé sont :

- i. la séparation de l'oxygène de l'air et la production du syngaz dans un ratio H₂/CO théoriquement idéal pour le procédé Fischer – Tropsch, ont lieu dans un seul réacteur,
- ii. les unités cryogéniques permettant l'alimentation du procédé GTL en oxygène ne sont plus nécessaires,
- iii. le coût de production du gaz de synthèse, et par conséquent de la conversion du gaz naturel en carburant liquide, s'en trouvent réduit de façon significative [8].

Des sociétés tels que Air Products et Praxair ont formé des consortiums dans le but de développer et exploiter la technologie CMR.

Toutefois, le rendement du procédé repose sur les performances de la membrane céramique qui constitue le cœur du réacteur.

I.3.2 Pré-requis des membranes céramiques pour CMR

Dans les réacteurs catalytiques membranaires pour la production de syngaz, la membrane dense céramique est soumise à des conditions sévères : température élevée (800 à 1000°C) et atmosphères oxydante sur une face et très réductrice sur l'autre [19,20]. Par conséquent, le matériau utilisé doit présenter sur le long terme une bonne stabilité chimique et thermomécanique (comme détaillé dans le chapitre III), dans une large gamme de pression partielle d'oxygène ($0,21 < p_{O_2} < 10^{-19}$ atm) et à haute température (800 - 1000°C) [22]. De plus, la conduction ionique du matériau doit être suffisamment élevée pour avoir un réacteur performant en terme de taux de conversion du méthane et un volume limité.

Les solutions solides de structure pérovskite de type $(Sr,La)(Fe,Ga)O_{3-\delta}$ semblent avoir les propriétés requises pour l'application de membrane dans les conditions d'utilisations des CMR [23,24].

I.3.3 Réacteurs multicouches

Pour répondre au cahier des charges présentés dans les précédents paragraphes, les réacteurs multicouches constituent une solution particulièrement prometteuse. Ces réacteurs peuvent être tubulaire ou planaire et présenter diverses architectures, permettant ainsi d'avoir un gradient de fonctions dans l'épaisseur du même réacteur [10]. Ces réacteurs ont fait l'objet de nombreux brevets au cours de ces dernières années [14-16,22,25-28].

Typiquement, ces réacteurs sont constitués de trois couches remplissant chacune une fonction spécifique (Figure I.4). Dans le cadre de notre étude, ce réacteur tricouche est constitué d'un support poreux actif épais sur lequel repose une couche dense, qui est recouverte d'une couche catalytique.

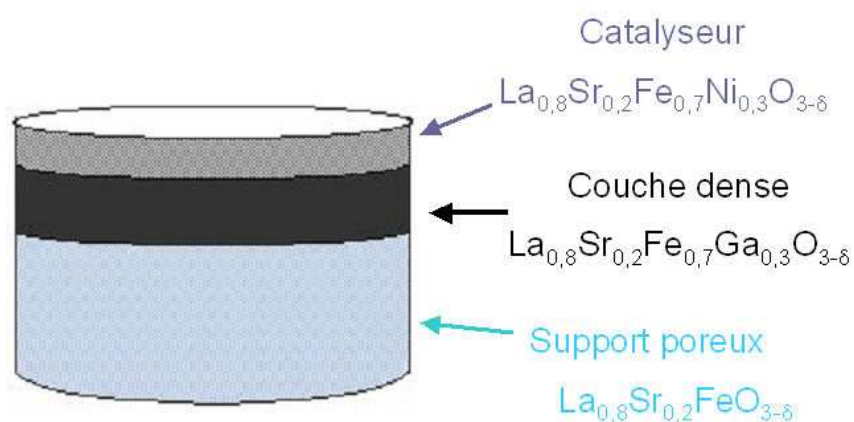


Figure I.4 : Architecture et formulation du réacteur tricouche.

L'ensemble des matériaux constituant ce réacteur sont de structure pérovskite, d'où le nom Perovskite Catalytic Membrane Reactor (PCMR). Le choix des matériaux constituant les couches dense et catalytique de cette membrane est expliqué dans les chapitres III et V. Le choix du support poreux, ainsi que les interactions entre le support et la couche dense, sont traités dans la thèse de Aurélie Julian [29].

I.3.3.1 Couche catalytique

La conversion du méthane en gaz de synthèse doit être catalysée à la surface de la membrane du côté réducteur. Typiquement, les couches catalytiques pour l'oxydation partielle du méthane (POX) contiennent des métaux nobles tels que le Pt, Rh, Gd (...), ou encore le Ni. Cette couche doit présenter une grande surface réactionnelle et doit être intimement liée à la membrane dense [22,30,31].

I.3.3.2 Membrane dense

La membrane dense assure la séparation de l'oxygène de l'air grâce à ses propriétés de conduction mixte. La microstructure de la membrane doit être exempte de micro-fissures (c'est à dire parfaitement étanche), afin d'assurer une sélectivité parfaite à l'oxygène [19]. La membrane dense doit avoir une épaisseur faible, de sorte à limiter la résistance de la diffusion en volume de l'oxygène.

I.3.3.3 Support poreux

L'ajout d'un support poreux permet de diminuer l'épaisseur de la membrane dense en vue d'augmenter le flux d'oxygène. Le support poreux est une couche de taille millimétrique assurant la résistance mécanique nécessaire au réacteur multicouche. Ce support doit être perméable à l'air. Il représente un volume important du réacteur tricouche, et doit donc être constitué d'un matériau peu onéreux.

Dans notre architecture de réacteur, le support poreux est dit actif, car il participe à la diffusion de l'oxygène de l'air vers la membrane dense [14].

Chaque couche doit être stable dans les conditions opératoires (900°C sous gradient air/méthane). La compatibilité physico-chimique des matériaux en contact est aussi un point important dans le choix des matériaux.

I.4 Objectifs de la thèse

Ce travail de thèse a débuté en octobre 2005 au sein du laboratoire commun SPCTS/Air Liquide (à Limoges) dans le cadre d'une Bourse Docteur Ingénieur cofinancée par le CNRS et par la société Air Liquide. Suite à l'émergence de la technologie des réacteurs catalytiques membranaires céramiques (CMR), l'Air Liquide collabore activement depuis de nombreuses années avec le SPCTS dans le domaine des membranes céramiques.

Les travaux présentés ici font suite à ceux de Grégory Etchegoyen dans le cadre de sa thèse soutenue en 2005 sur le développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse. Ces travaux ont porté principalement sur le matériau de membrane $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, et ont montré que les cinétiques d'échange de surface de la membrane et le choix du matériau la constituant conditionnent les performances du CMR.

Les objectifs initiaux de mon travail de thèse étaient dans un premier temps de déterminer pour la membrane dense un matériau stable dans les conditions opératoires. Dans un second temps, il a été question d'étudier l'influence de la microstructure et de l'architecture des couches dense et catalytique sur la perméation à l'oxygène, puis sur les performances en terme d'oxydation partielle du méthane. L'objectif final de cette thèse est de transférer les connaissances acquises en laboratoire à l'échelle d'un pilote industriel de Air liquide.

Dans le chapitre qui suit, les principaux procédés de synthèse et de mise en forme sont présentés en vue d'obtenir les architectures de membranes proposées ci-dessus.

**CHAPITRE II / SYNTHÈSE DES POUDRES ET MISE
EN FORME DES MEMBRANES**

II.1 Introduction

Un des objectifs de ce travail de thèse est de déterminer un matériau de la famille $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ répondant au cahier des charges imposé par les conditions opératoires lors de la conversion du méthane. Le matériau retenu devra présenter une bonne stabilité dimensionnelle sous une large gamme de pression partielle d'oxygène à haute température et une perméation élevée à l'oxygène. Dans cette optique, plusieurs compositions ont été évaluées.

L'ensemble des matériaux sont synthétisés par réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents. Les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des poudres vont fortement conditionner les propriétés du matériau et la mise en forme des membranes. A ce titre, une attention particulière est portée au mode de synthèse.

La première partie de ce chapitre décrit le protocole utilisé pour la synthèse des poudres étudiées, et leurs caractéristiques. Une poudre commerciale synthétisée par spray pyrolysis a aussi été étudiée et comparée aux poudres synthétisées au laboratoire.

Dans la seconde partie, il sera question de la mise en forme des membranes denses ainsi que de leurs conditions de frittage.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre présentera le dépôt par sérigraphie de la couche catalytique sur la membrane.

II.2 Synthèse des matériaux par réaction à l'état solide

II.2.1 Précurseurs

Cette étude s'est limitée à la famille de pérovskites du type $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ avec $x \leq 0,4$ et $y \leq 0,4$ (Figure II.1). Dans la suite du texte, les composés seront référencés $\text{LSFG}_{(1-x)x(1-y)y}$ (par exemple $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ sera référencé LSFG_{6491}).

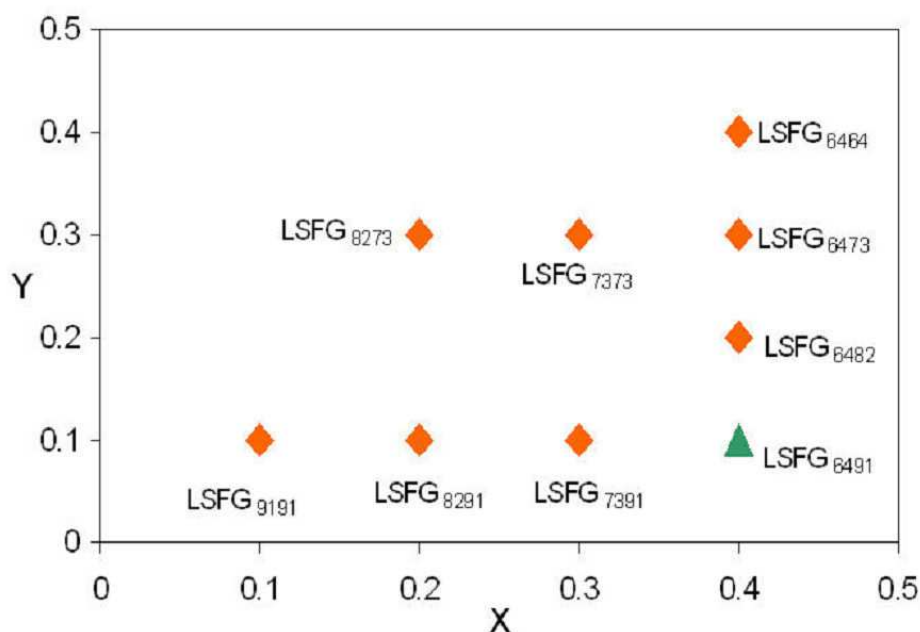


Figure II.1 : Formulations pérovskites étudiées.

Le procédé de synthèse des différents matériaux étudiés est la réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents (Tableau II.1).

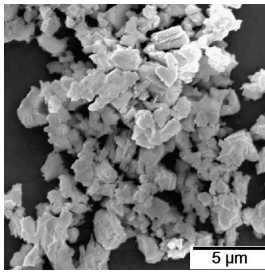
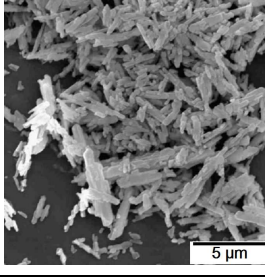
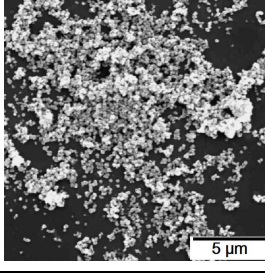
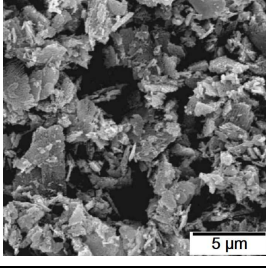
| Précurseur | Pureté | Fabriquant | Micrographie |
|---|--------|----------------------------|---|
| La ₂ O ₃ (oxyde de lanthane) | 99,99% | Ampère Industrie |  5 µm |
| SrCO ₃ (carbonate de strontium) | 99,9% | Solvay Bario E Derivati |  5 µm |
| Fe ₂ O ₃ (hématite) | 99,8% | Socolab |  5 µm |
| Ga ₂ O ₃ (oxyde de gallium) | 99,99% | Sigma Aldrich Chemical |  5 µm |

Tableau II.1 : Liste et caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des composés $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$. [32]

II.2.2 Protocole de synthèse des phases recherchées par réaction à l'état solide

Les différentes formulations sont synthétisées par réaction à l'état solide de précurseurs pulvérulents (synthèse solide-solide) suivant le protocole établi par G. Etchegoyen [32,33]. Les différentes étapes du protocole de synthèse sont résumées en Figure II.2.

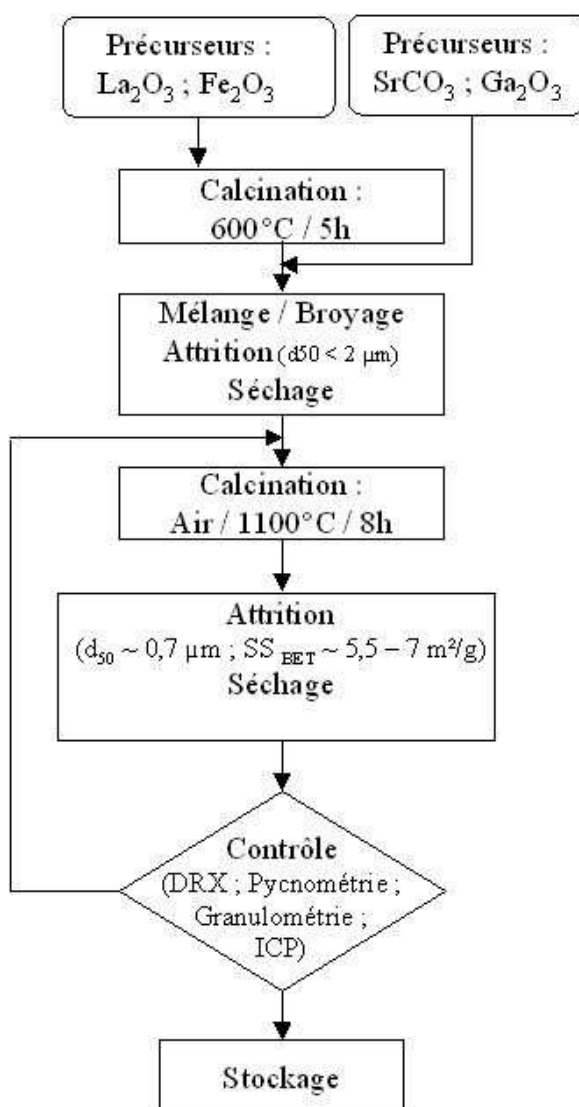
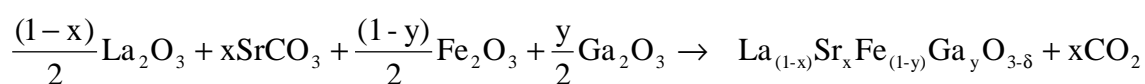


Figure II.2 : Protocole de synthèse des poudres par voie solide-solide.

Les précurseurs séchés sont mélangés dans les proportions stœchiométriques, puis broyés par attrition pendant 3 heures dans de l'éthanol avec des billes de zircone ($d_{50} = 1\mu\text{m}$) et un dispersant (CP 213). Les poudres obtenues après séchage à 70°C présentent des grains de diamètre inférieur à $2\mu\text{m}$. Une bonne homogénéité du mélange permet d'éviter la présence de phases secondaires et de précurseurs non réagis dans la poudre. Les poudres sont ensuite calcinées à 1100°C pendant 8h sous air, de sorte à obtenir la phase pérovskite voulue. La réaction globale de synthèse qui a lieu au cours de la calcination peut s'écrire de la façon suivante (Équation II.1) :



Équation II.1

Cette réaction est endothermique et s'accompagne d'une perte de masse due à la décarbonatation de SrCO_3 [32].

II.2.3 Broyage par attrition

A l'issue de la synthèse solide-solide, la poudre subit un nouveau cycle de broyage par attrition pour lui conférer des caractéristiques physiques adaptées à sa mise en forme par coulage en bande. Le broyage par attrition est réalisé dans l'éthanol en présence d'un agent dispersant (CP 213) et en utilisant des billes de zircone yttrié comme corps broyant. L'évolution de la répartition granulométrique au cours du broyage est suivie par granulométrie laser (Malvern, Mastersizer 2000).

Les caractéristiques de la poudre ont une forte influence sur la microstructure finale des membranes. Il est donc nécessaire d'obtenir une poudre avec des caractéristiques granulométriques (taille et forme) adaptées. Les grains doivent être denses et de faible taille, de sorte à bénéficier d'une réactivité suffisante pour fritter à basse température avec un cycle de frittage court. Toutefois, des grains trop fins requièrent un volume important de phase organique lors de la mise en forme par coulage en bande, ce qui constitue une source potentielle de défauts (fissures,...) lors du déliantage et du frittage de la membrane.

Le broyage est arrêté, lorsque qu'une répartition granulométrique monomodale avec un diamètre moyen (d_{50}) voisin de $0,7 \mu\text{m}$ et une surface spécifique (S_{BET}) voisine de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ sont atteints pour les poudres synthétisées par voie solide-solide.

Les poudres synthétisées par voie pyrosol étant très agglomérées de part leur mode de synthèse, il est nécessaire de les broyer jusqu'à l'obtention de particules denses de diamètre moyen $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ et de surface spécifique $S_{\text{BET}} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces caractéristiques sont nécessaires pour un frittage sous air à une température n'excédant pas 1250°C avec un temps de palier court.

II.3 Caractérisations des poudres synthétisées par voie solide-solide

II.3.1 Morphologie

A l'issue de la seconde attrition, les poudres synthétisées par voie solide-solide présentent une distribution granulométrique monomodale de grains denses de forme équiaxe (Tableau II.2). Les

différentes poudres synthétisées au cours de cette étude présentent les caractéristiques données dans le Tableau II.3. La morphologie des poudres a été observée au Microscope Electronique à Balayage (MEB Hitachi S-2500).

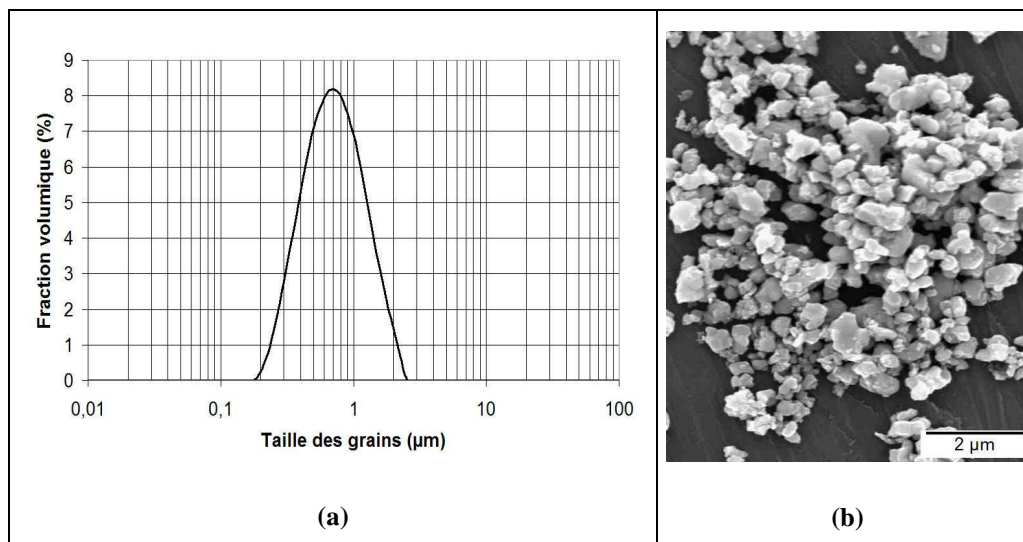


Tableau II.2 : Granulométrie type des poudres synthétisées par voie solide –solide après la seconde attrition (exemple de $LSFG_{7373}$)
(a) : Distribution granulométrique ; (b) : observation MEB.

| Formulations | d_{50} (µm) | S_{BET} * (m ² /g) | Densité # |
|--|---------------|---------------------------------|-----------|
| $La_{0,9}Sr_{0,1}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$ | 0,62 | 7,2 | 6,6 |
| $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$ | 0,78 | 7,3 | 6,0 |
| $La_{0,7}Sr_{0,3}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$ | 0,75 | 5,5 | 6,1 |
| $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$ | 0,70 | 5,5 | 6,1 |
| $La_{0,7}Sr_{0,3}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ | 0,69 | 7,4 | 5,9 |
| $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ | 0,70 | 5,9 | 6,0 |
| $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-\delta}$ | 0,65 | 6,5 | 6,0 |
| $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,6}Ga_{0,4}O_{3-\delta}$ | 0,61 | 7,7 | 6,0 |

Tableau II.3 : Récapitulatif des caractéristiques des poudres synthétisées par voie soide-solide.

mesures effectuées par :

* : Surface spécifique BET (Micromeritics Flowsorb II 2300)

: Pycnométrie hélium (Micromeritics AccuPyuc 1330)

II.3.2 Analyses élémentaires

Des analyses chimiques élémentaires par spectrométrie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif (ICP-AES ; Thermo Jarrell Ash, Iris) ont permis de déterminer la stœchiométrie réelle des différentes poudres synthétisées (Tableau II.4).

| Phases voulues | % massique des éléments | | | | Phases synthétisées |
|---|-------------------------|------|------|------|---|
| | La | Sr | Fe | Ga | |
| $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ | 51,6 | 13,8 | 22,9 | 11,5 | $\text{La}_{0,68}\text{Sr}_{0,29}\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,31}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ | 43,2 | 20,3 | 20,7 | 15,8 | $\text{La}_{0,56}\text{Sr}_{0,42}\text{Fe}_{0,67}\text{Ga}_{0,41}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ | 63,7 | 4,5 | 27,9 | 3,8 | $\text{La}_{0,88}\text{Sr}_{0,10}\text{Fe}_{0,96}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ | 46,3 | 19,8 | 30,0 | 3,9 | $\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,40}\text{Fe}_{0,94}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ | 45,1 | 19,8 | 23,4 | 11,6 | $\text{La}_{0,58}\text{Sr}_{0,40}\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,30}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ | 57,4 | 9,3 | 22,3 | 11,0 | $\text{La}_{0,78}\text{Sr}_{0,20}\text{Fe}_{0,75}\text{Ga}_{0,30}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ | 57,5 | 8,9 | 26,5 | 4,0 | $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,19}\text{Fe}_{0,91}\text{Ga}_{0,11}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ | 43,9 | 19,1 | 23,2 | 8,3 | $\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,42}\text{Fe}_{0,79}\text{Ga}_{0,23}\text{O}_{3-\delta}$ |
| $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ | 51,6 | 13,1 | 26,8 | 3,7 | $\text{La}_{0,71}\text{Sr}_{0,29}\text{Fe}_{0,92}\text{Ga}_{0,10}\text{O}_{3-\delta}$ |

Tableau II.4 : Analyses élémentaires de pérovskites synthétisées.

Les phases synthétisées sont en accord avec les phases voulues, bien qu'un excès de fer est été observé dans la plus part des phases synthétisées (Tableau II.4). Ce léger écart à la stœchiométrie pourrait être expliqué par le mode de synthèse des poudres ou par des difficultés à doser cet élément par ICP-AES et des incertitudes de mesures de l'ordre de 0,5%.

II.3.3 Phases cristallographiques

A l'issue de la seconde attrition, la nature des phases en présence a été contrôlée par diffraction des rayons X sur les échantillons pulvérulents. Le montage employé est de configuration Debye-Scherrer utilisant la radiation de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha 1} = 1,5405 \text{ \AA}$) et un détecteur courbe à localisation (inel CPS 120).

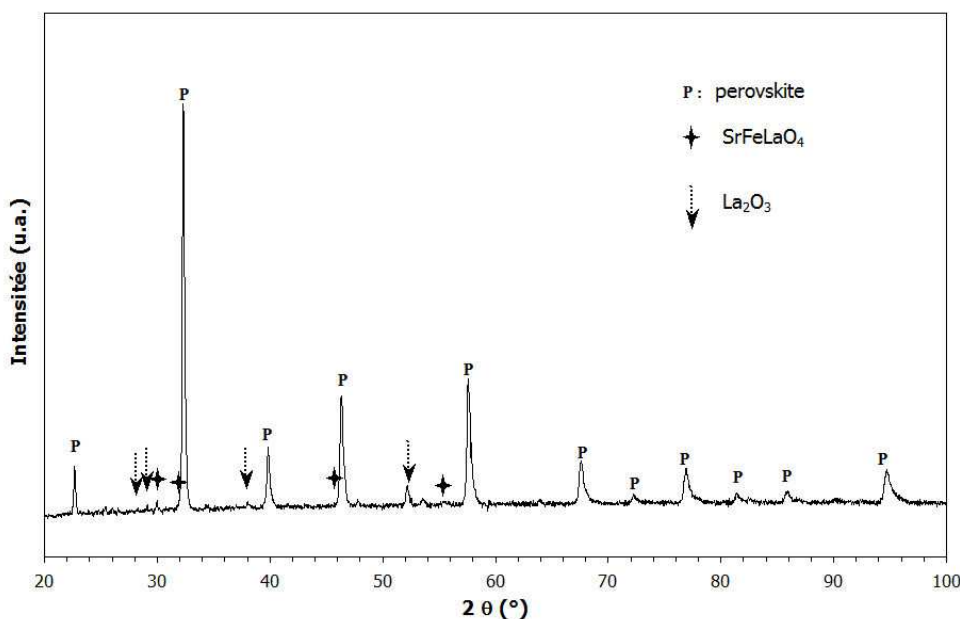


Figure II.3 : Diffractogramme représentatif des poudres synthétisées par voie solide-solide.

La Figure II.3 présente un diffractogramme représentatif des différents lots de poudres synthétisés par voie solide-solide. La phase pérovskite recherchée est très largement majoritaire. Elle est cependant accompagnée dans la quasi-totalité des lots, de traces de précurseur La_2O_3 (fiche JCPDS n° 050602) n'ayant pas réagi, ainsi que d'un sous-produit de réaction (SrFeLaO_4 : fiche JCPDS n° 291305). Toutefois, ces phases secondaires inhérentes au procédé de synthèse par voie solide - solide sont présentes en quantité mineure (au moins 5%v).

A l'issue de la synthèse, la présence d'oxyde de lanthane s'explique par sa nature très hygroscopique qui se traduit par la formation de $\text{La}(\text{OH})_3$ avec l'humidité contenue dans l'air ambiant. Cet hydroxyde est difficile à disperser et a tendance à former des agglomérats en présence d'eau, raison pour laquelle l'attrition a été réalisée dans l'éthanol. Entre les étapes de calcination et de mélange-broyage par attrition des précurseurs au début de la synthèse, il est nécessaire d'exposer le moins possible l'oxyde de fer et l'oxyde de lanthane en particulier, à l'humidité de l'air ambiant.

L'élimination des phases secondaires est possible par un frittage sous atmosphère contrôlée. Un frittage sous (10% O_2 + 90% N_2 ; $p_{\text{O}_2} = 0,1$ bar) permet de dissoudre en grande partie les phases secondaires présentes dans la phase pérovskite [32].

II.4 Synthèse de poudre par spray pyrolysis

II.4.1 Introduction

Pour les raisons qui seront évoquées dans la suite de ce manuscrit (chapitre III), la composition $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ est choisie comme matériau de référence et synthétisée par spray pyrolysis par Pharmacie Centrale de France.

II.4.2 Principe

La pyrolyse d'un spray est une technique permettant de synthétiser des poudres céramiques de grande pureté. Le principe de ce mode de synthèse est basé sur l'injection dans une flamme à haute température, d'une solution de sels métalliques (acétate, nitrate, ...) dans les quantités stœchiométriques de la phase à synthétiser. A cette étape, peut s'ajouter un traitement thermique qui permet de terminer la synthèse de la phase recherchée. La morphologie de la poudre obtenue peut être contrôlée par la taille des gouttelettes du spray, la température de la flamme et le temps de séjour des « gouttelettes » dans la flamme.

II.4.3 Caractéristiques de la poudre obtenue par spray pyrolysis

La poudre synthétisée par spray pyrolysis présente une granulométrie et une morphologie différentes de celles obtenues par voie solide-solide. Les particules obtenues par spray pyrolysis ne sont pas denses (Figure II.4) et présentent une surface spécifique élevée, de l'ordre de $16 \text{ m}^2/\text{g}$ pour une taille de particule moyenne de $d_{50} = 3,8 \text{ }\mu\text{m}$ (Figure II.5) et une densité de 5,9. La morphologie des particules est due à l'agglomération et à un séchage rapide des gouttelettes dans la flamme.

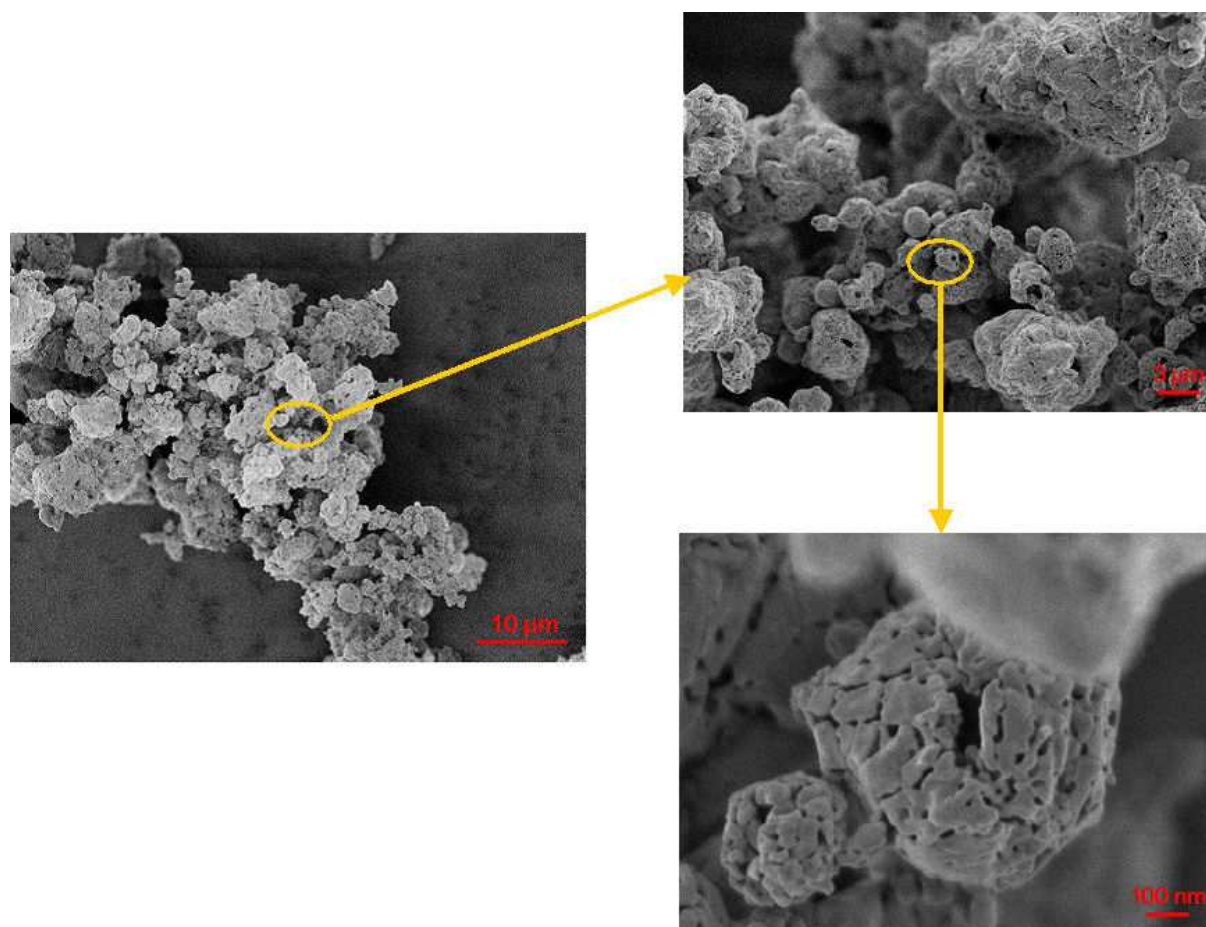


Figure II.4 : Poudre brute $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ synthétisée spray pyrolysis.

Des traces de carbonate de strontium (Figure II.6) sont détectées à l'issue de la synthèse, ce qui suppose une réaction incomplète des précurseurs. Pour faciliter la mise en forme par coulage en bande, la poudre a été traitée thermiquement sous air à 1000°C pendant 6h. Cette étape assure une densification des agglomérats ($S_{\text{BET}} = 2\text{-}3 \text{ m}^2/\text{g}$). L'étape de calcination permet également d'éliminer le carbonate de strontium résiduel dans la poudre, comme le montre la Figure II.6. La poudre est ensuite broyée par attrition pour obtenir des particules de la taille désirée (Figure II.5).

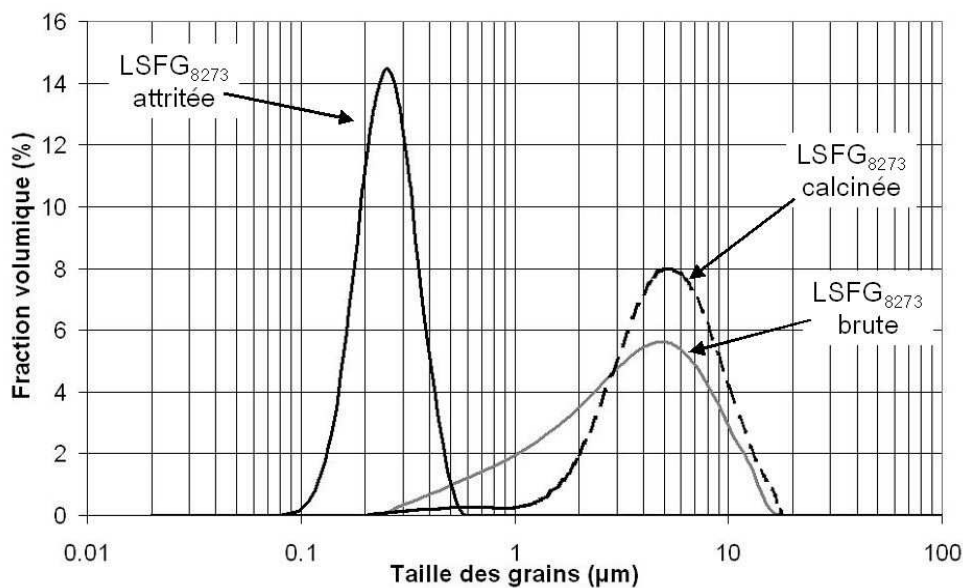


Figure II.5 : Evolution de la distribution granulométrique de la poudre $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ (spray pyrolysis) lors des différentes étapes de sa préparation.

A la suite de ces étapes, l'analyse chimique de la phase synthétisée est effectuée par ICP-AES, et correspond à la stœchiométrie suivante : $La_{0,81}Sr_{0,19}Fe_{0,69}Ga_{0,31}O_{3-\delta}$.

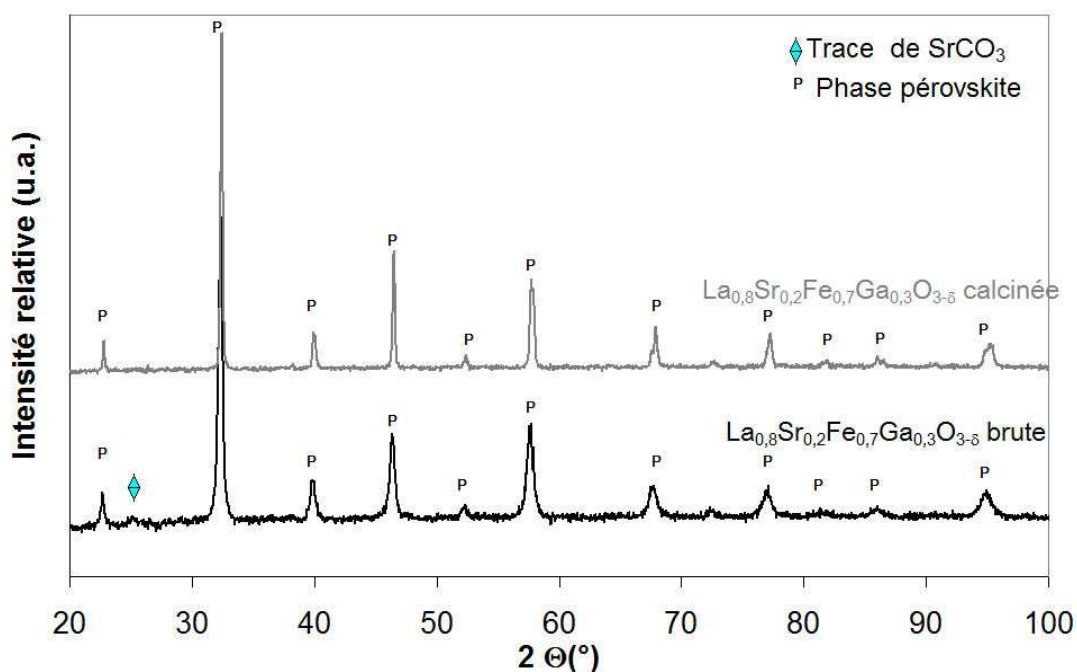


Figure II.6 : Diffractogrammes de la poudre $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ synthétisée par spray pyrolysis.

II.5 Elaboration de réacteurs catalytiques plans par coulage en bande

II.5.1 Procédé de mise en forme des membranes

II.5.1.1 Introduction sur le coulage en bande

Le procédé retenu pour la mise en forme de membranes planes est le coulage en bande. Ce procédé est couramment utilisé dans l'industrie de la micro-électronique (fabrication de condensateurs multicouches, substrats,...) pour l'élaboration des films céramiques d'épaisseur contrôlée (variant 25 μm à 1,5 mm) et de grande surface [34].

L'intérêt de ce procédé est qu'il est facile à mettre œuvre et qu'il est possible de contrôler l'architecture (épaisseur, composition, ...) de la membrane.

La première étape de ce procédé repose sur l'élaboration d'une suspension que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

II.5.1.2 Préparation de suspensions de poudres synthétisées par voie solide-solide

La préparation d'une suspension céramique stable est une étape importante, car elle conditionne la qualité et la microstructure des membranes. Le protocole de préparation des suspensions céramiques est présenté en Figure II.7. Dans un premier temps, la poudre est désagglomérée au broyeur planétaire dans un solvant avec l'aide du dispersant. La composition classique d'une suspension est donnée dans le Tableau II.5 pour les poudres synthétisées par voie solide-solide.

Le dispersant utilisé pour la désagglomération de la poudre est le CP 213 (Cérampilote - France). Il s'agit d'un ester phosphorique, qui permet une répulsion électrostatique des particules ainsi qu'une contribution stérique à la dispersion grâce à l'adsorption de longues chaînes polymériques à la surface de particules. C'est donc une dispersion électrostérique.

Les solvants utilisés pour la préparation des suspensions de coulage sont de deux types : aqueux ou organique. Les solvants organiques sont plus employés que les solvants aqueux, principalement en raison de leur faible viscosité, de leur bon mouillage et de leur faible température d'ébullition. Ce dernier point leur confère une cinétique d'évaporation plus rapide que les solvants aqueux.

Le solvant utilisé pour la préparation des suspensions de coulage en bande des poudres $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ est un mélange azéotropique constitué de butanone-2 (MEK) et d'éthanol dans les proportions 60 v% et 40 v% respectivement. Ce mélange est un bon solvant des composés organiques utilisés comme le dispersant, le liant et le plastifiant.

Le liant et le plastifiant sont ensuite introduits en quantité suffisante pour conférer à la bande crue la cohésion et la flexibilité nécessaires à sa manipulation et éviter l'apparition de certains défauts lors du séchage comme les fissures. Ces ajouts conduisent à un comportement rhéologique de la suspension de type rhéofluidifiant [35].

Les liants utilisés dans les suspensions de coulage en bande sont des polymères de poids moléculaires élevés. La flexibilité de la bande crue est obtenue par l'ajout de plastifiant. Ce sont des composés organiques de faible poids moléculaire qui diminuent la température de transition vitreuse du liant. L'addition de plastifiant augmente la déformation à la rupture de la bande crue, mais diminue sa contrainte à la rupture [36,37].

Ainsi, le rapport liant/plastifiant a été optimisé pour obtenir une bande crue suffisamment plastique pour accommoder les contraintes au cours du séchage.

La suspension céramique ainsi préparée est ensuite mise en forme par coulage en bande.

| Constituants | Nature | Volume (%) | |
|--------------------|---|------------------------|------------------------------|
| | | synthèse solide-solide | synthèse par spray pyrolysis |
| Poudre | $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ | 21,4 | 18,3 |
| Dispersant | CP 213 (Cérampilot) | 1,7 | 2,8 |
| Solvant | Azéotrope butanone-2/Ethanol | 64,3 | 64,8 |
| Liant | Résine méthylméthacrylate Tg = 122°C (Dégalan LP 51/07) | 7,0 | 7,0 |
| Plastifiant | Dibutylphtalate Tg = -35°C | 5,6 | 7,0 |

Tableau II.5 : Composition optimisée de la suspension de coulage en bande pour les poudres utilisées.

(Tg : température de transition vitreuse ; Tf : température de fusion)

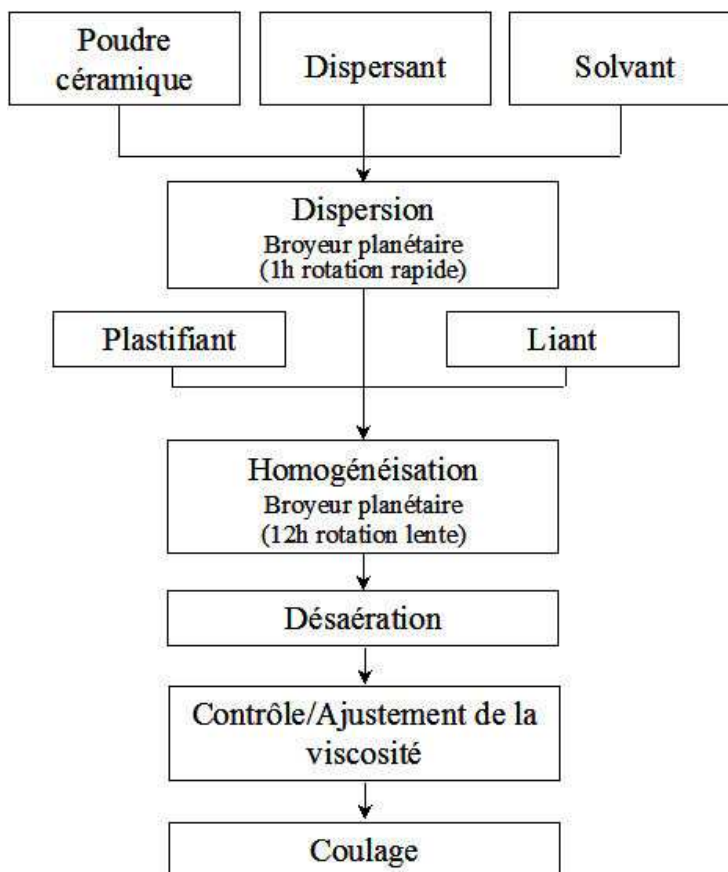


Figure II.7 : Préparation des suspensions de coulage en bande.

II.5.1.3 Coulage en bande des suspensions

Il existe deux techniques de coulage en bande : l'enduction d'un film support ou le coulage sur un film support en utilisant une lame (procédé du doctor blade) [34,38]. C'est cette dernière technique qui a été utilisée sur un banc de coulage non continu avec un support fixe (Figure II.8) pour réaliser nos bandes céramiques.

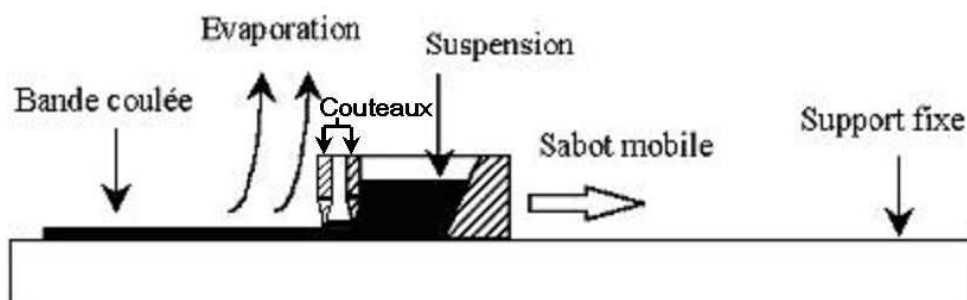


Figure II.8 : Schéma d'un banc de coulage en bande non continu [34].

La suspension céramique préparée selon le protocole présenté en Figure II.7 est déposée sur un support fixe et lisse (film de polyester siliconé pour faciliter le décollement) par laminage sous les deux couteaux du sabot mobile. Une bande céramique manipulable est obtenue après un séchage à température contrôlée dans une enceinte saturée par le solvant utilisé pour la suspension de coulage. L'épaisseur de la bande, pour une suspension donnée, est contrôlée par la vitesse (V) du sabot mobile et l'écart (h) réglé entre les couteaux et le support. Ces deux paramètres, V et h , vont fixer le gradient de cisaillement ($\dot{\gamma}$) auquel est soumis la suspension. Le sabot de coulage utilisé dans notre procédé est équipé d'une double lame pour mieux contrôler l'épaisseur de la bande et l'homogénéité de la microstructure en crue. Le retrait lors du séchage conditionne également l'épaisseur finale de la bande. La vitesse du sabot de coulage est calculée à partir de l'Équation II.2 dans l'hypothèse d'un gradient de cisaillement linéaire dans l'épaisseur de la bande (en considérant la suspension comme un fluide newtonien).

$$V = \dot{\gamma} \times h \quad \text{Équation II.2}$$

La rhéologie des suspensions pour le coulage en bande est caractérisée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Carimed, CSL 100). La viscosité dynamique est déterminée en traçant le rhéogramme contrainte / gradient de vitesse. L'optimisation du taux de charge en matière sèche dans la suspension de coulage est réalisée en mode écoulement avec une géométrie cône (4 cm – 2°)/plan. Un piège à solvant est utilisé systématiquement pour limiter l'évaporation au cours de la mesure.

La suspension céramique utilisée pour le coulage en bande a un comportement rhéologique rhéofluidifiant (Figure II.9). Ce comportement se traduit par une diminution de la viscosité avec l'augmentation du gradient de cisaillement lorsque la suspension s'écoule sous les couteaux. Le déplacement du sabot est réglé de sorte à obtenir une viscosité de 1 Pa.s⁻¹ lors du passage des couteaux. Ainsi, pour une hauteur de 0,5 mm et un gradient de cisaillement de 80 s⁻¹, le sabot de coulage doit se déplacer à une vitesse de 2,4 m.min⁻¹.

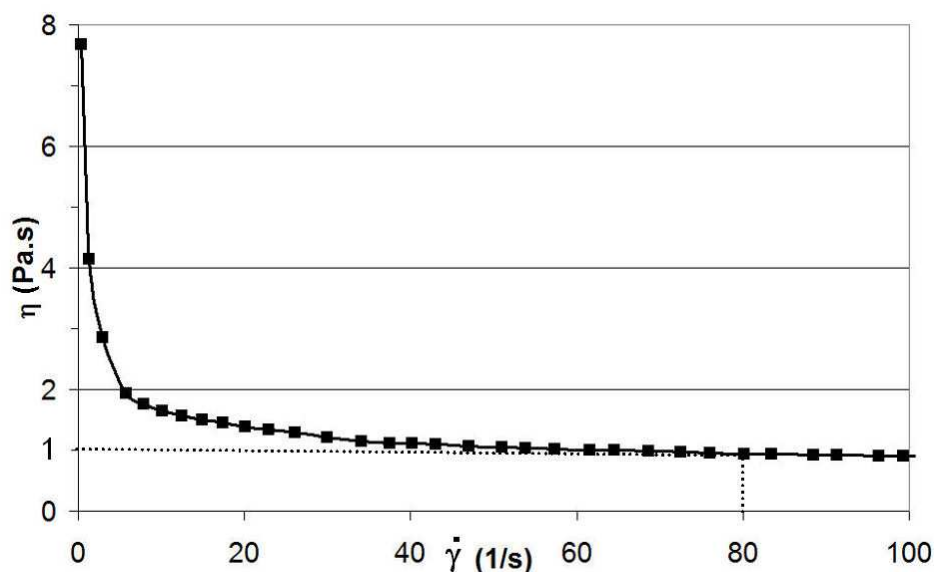


Figure II.9 : Rhéogramme représentatif d'une suspension de coulage en bande.

II.5.1.4 Mise en forme des membranes

Les bandes coulées et séchées sont découpées à l'aide d'un emporte pièce de diamètre 30 mm (Figure II.10). Les feuillets obtenus sont empilés puis thermocompressés sous 50 MPa en vue d'obtenir des pastilles crues d'épaisseurs contrôlées avec un taux de densification en cru voisin de 54%. Cette étape permet de relaxer les contraintes introduites au cours du séchage et assure un réarrangement plus compact de l'empilement granulaire. La température de thermocompression dépend du rapport volumique liant/plastifiant de la suspension de coulage. Le plastifiant, est favorable à une diminution de la température de transition vitreuse du liant. Ainsi, les membranes réalisées à partir des poudres synthétisées par voie solide-solide sont thermocompressées à 100°C, tandis que celles réalisées par voie spray pyrolysis, sont thermocompressées à 70°C.

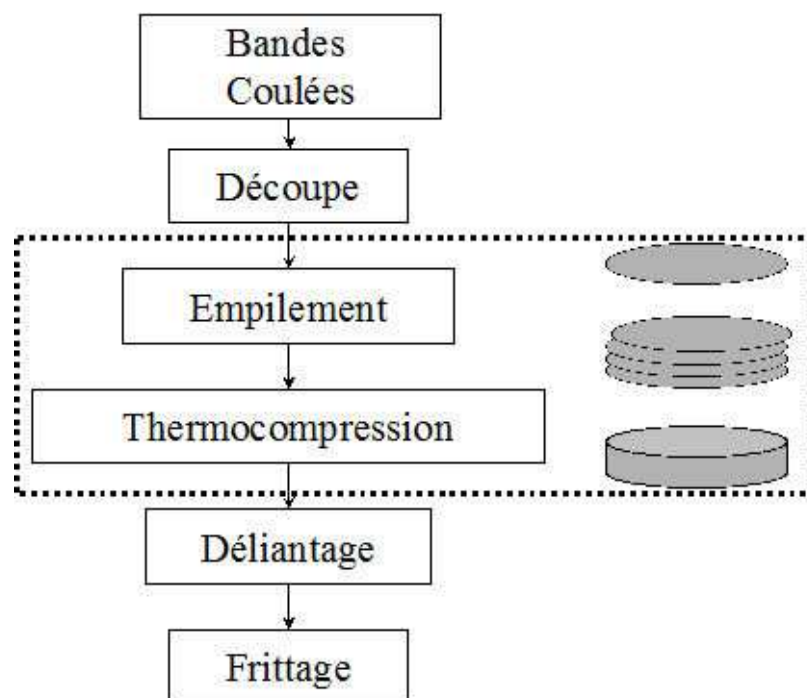


Figure II.10 : Protocole d'élaboration des membranes.

Les membranes crues sont ensuite déliantées, puis frittées en vue d'obtenir des membranes denses.

II.5.2 Frittage

II.5.2.1 Frittage des membranes réalisées avec des poudres synthétisées par voie solide-solide

Une attention particulière est portée aux conditions de frittage, car la microstructure conditionne en grande partie les performances des membranes.

Les travaux menés par G. Etchegoyen montrent que pour le matériau $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$, un frittage à 1300°C pendant 2h sous une atmosphère de 10% O_2 -90% N_2 (Figure II.11) permet de dissoudre les phases secondaires présentes dans le matériau à l'issue de la synthèse de la poudre par voie solide-solide. Les membranes frittées dans ces conditions sont densifiées à plus de 95% de la densité théorique du matériau [32]. L'étape de frittage est précédée d'une étape de déliantage dont le but est de éliminer la phase organique présente dans les bandes crues. Cette étape préalable doit être réalisée avec une rampe de montée en température lente (Figure II.11), de façon à ne pas introduire de défauts, notamment des fissures et des déformations.

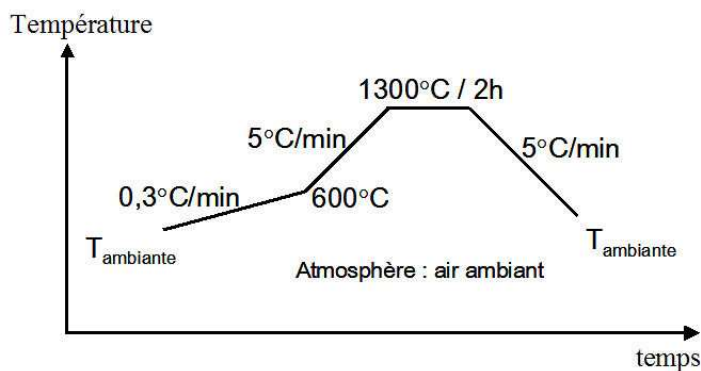


Figure II.11 : Cycle de frittage des membranes réalisées avec les poudres synthétisées par la voie solide-solide.

De la même façon, les membranes obtenues avec les différentes formulations présentées en Figure II.1, sont frittées selon le cycle présenté sur la Figure II.11. Les retraits linéaires au frittage de ces différents matériaux sont compris entre 16 et 19% (Figure II.12) et les taux de densification mesurés sont supérieurs à 95%.

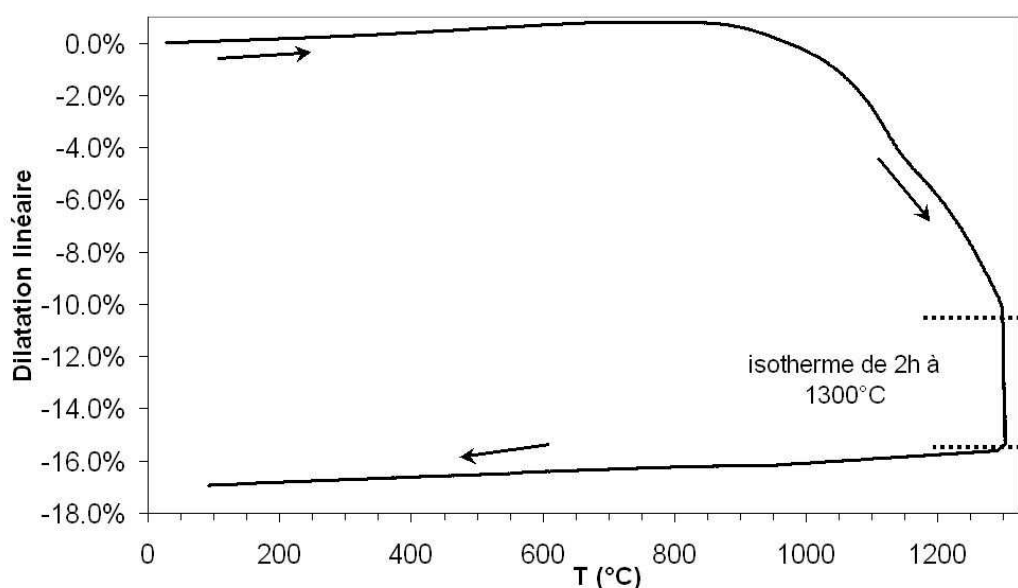


Figure II.12 : Retrait au frittage type pour les membranes synthétisées par voie solide-solide.

Les températures optimales de frittage des différentes formulations varient légèrement en fonction de la teneur en strontium pour atteindre le taux de densification et la microstructure désirés. Les lacunes d'oxygène ont pour effet d'augmenter la diffusion des espèces et donc d'accélérer la densification du matériau avec la température [39]. Par conséquent, plus x (taux de

strontium) est petit dans $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$, plus la température de frittage est élevée. L'étude du frittage a porté principalement sur le contrôle de la microstructure (température et durée du palier) et des cinétiques de densification (dans l'objectif cofritter des membranes denses comme nous le verrons dans le chapitre V), qui sont présentés dans le chapitre III. L'objectif étant d'obtenir des membranes avec des microstructures proches de sorte à comparer leur semi perméation à l'oxygène en s'affranchissant des effets de la microstructure.

II.5.2.2 Frittage des membranes réalisées avec des poudres synthétisées par voie spray pyrolysis

Dans le cadre d'un développement industriel, il est préférable que la densification du matériau soit réalisée par frittage naturel sous air pour des raisons évidentes de facilité de mise en oeuvre et de coût. De plus, la réactivité de la poudre sera ajustée, à l'aide de la granulométrie et de la surface spécifique pour obtenir un matériau dense ($\tau > 95\%$) à une température la plus basse possible.

Les différents essais ont mené à une poudre de diamètre moyen $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ avec une surface spécifique $S_{\text{BET}} = 9,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Les membranes frittées avec cette poudre ont un taux de densification de 99% et un retrait linéaire de 19% (Figure II.13) avec le cycle de frittage présenté en Figure II.14 (1250°C – 2h).

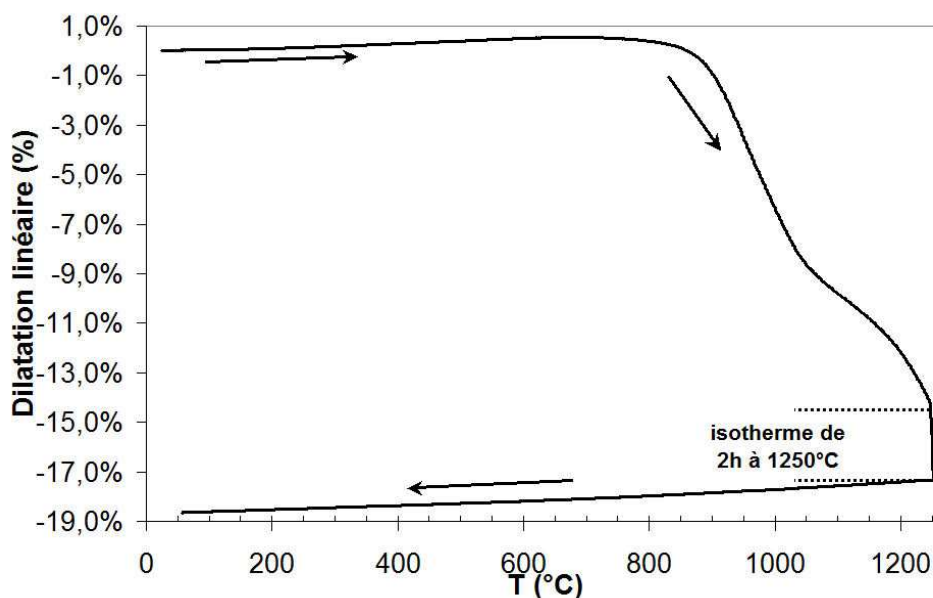


Figure II.13 : Retrait au frittage pour les membranes $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ élaborées à partir de poudre spray pyrolysis ($d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ – $S_{\text{BET}} = 9,5 \mu\text{m}$).

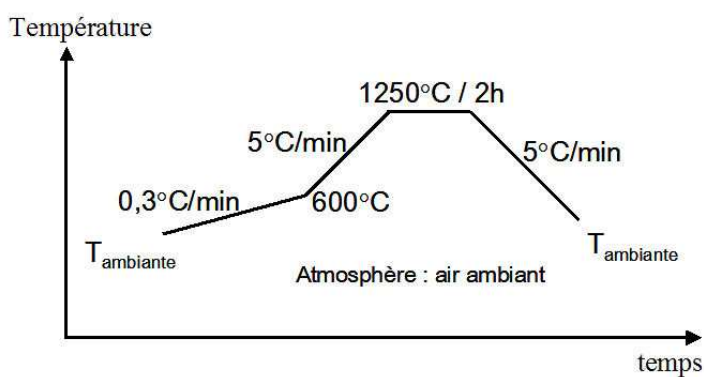


Figure II.14 : Cycle de frittage optimisé de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ synthétisé par spray pyrolyse ($d_{50} = 0,3 \mu\text{m} - S_{\text{BET}} = 9,5 \mu\text{m}$).

II.6 Elaboration de réacteurs bicouches

II.6.1 Introduction sur la sérigraphie

Comme énoncé dans le chapitre I, la synthèse du syngaz par des réacteurs catalytiques membranaires nécessite un catalyseur spécifique pour la conversion du méthane. Dans la technologie des CMR, ce catalyseur est déposé à la surface de la membrane dense. Plusieurs procédés comme le spin coating ou encore le dip coating permettent de réaliser des dépôts sur une membrane dense et plane. Nous avons retenu un troisième procédé, la sérigraphie pour le dépôt de la couche catalytique.

La technique d'impression par sérigraphie est employée dans notre procédé pour déposer une couche catalytique d'une dizaine de microns sur la membrane. Cette technique d'impression est largement utilisée dans de nombreuses industries comme le textile ou l'électronique, et repose sur le dépôt d'une encre sur un substrat, à travers un masque.

II.6.2 Préparation de l'encre et dépôt de la couche catalytique

Suite à des études préliminaires menées par Air Liquide, le matériau $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ a été retenu pour constituer la couche catalytique des réacteurs. $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ est synthétisé par spray pyrolysis par Pharmacie Centrale de France (PCF). Ses caractéristiques granulométriques sont présentées sur la Figure II.15. Comme dans le cas de LSFG_{8273} , cette poudre est constituée d'agglomérats ($d_{50} = 2,3 \mu\text{m} - S_{\text{BET}} = 25 \text{ m}^2/\text{g}$).

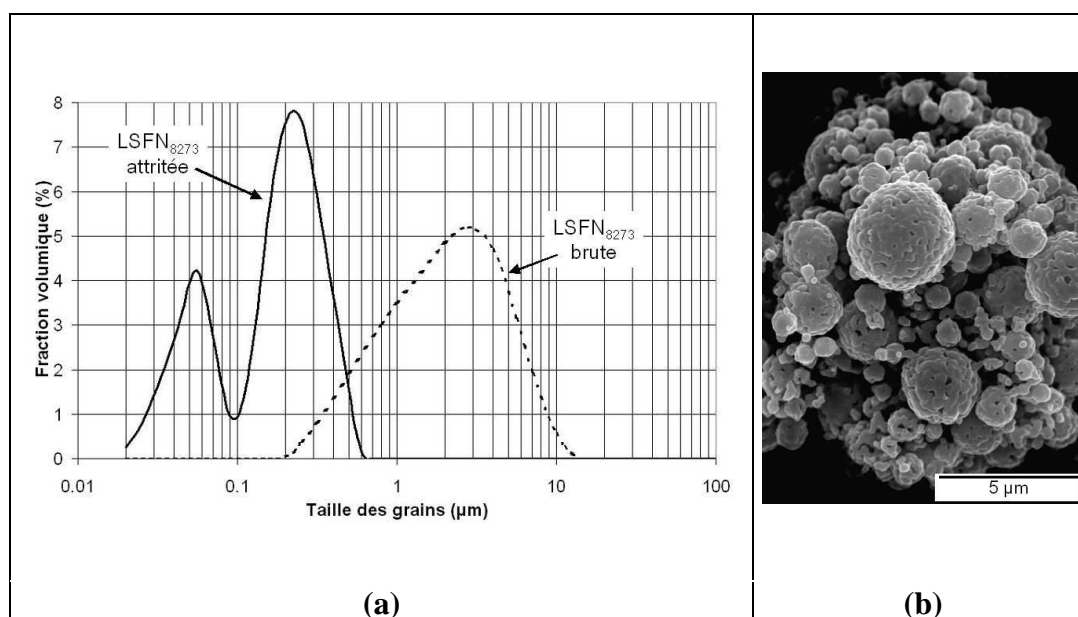


Figure II.15 : Caractéristiques granulométriques de la poudre $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$
 (a) Distributions granulométriques ; (b) Poudre PCF brute.

Comme pour la poudre LSFG_{8273} produite par PCF, la poudre LSFN est préalablement calcinée ($1000^\circ\text{C} - 6\text{h}$) puis attritée ($d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$ et $S_{\text{BET}} = 9,5 \text{ m}^2/\text{g}$) avant son utilisation dans l'encre de sérigraphie. La poudre LSFN ainsi préparée est mélangée à un médium (médium POS - Cérampilote) avec l'aide d'un dispersant selon les proportions décrites dans le Tableau II.6.

| | Nature | Proportions |
|-------------------|---|------------------------|
| Poudre | $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ | 35% _v |
| Dispersant | CP 213 | 1% _m poudre |
| Médium | 3% médium POS - Cérampilote | 65% _v |

Tableau II.6 : Formulation de l'encre de sérigraphie pour la couche catalytique.

L'encre est désagglomérée et homogénéisée à l'aide d'un tricylindre. Cette encre est ensuite déposée sur la membrane dense (via un masque de sérigraphie avec des mailles de $44\mu\text{m}$) à l'aide d'une sérigraphieuse (WELTEK Model 22 screen printer) dont le principe est présenté en Figure II.16.

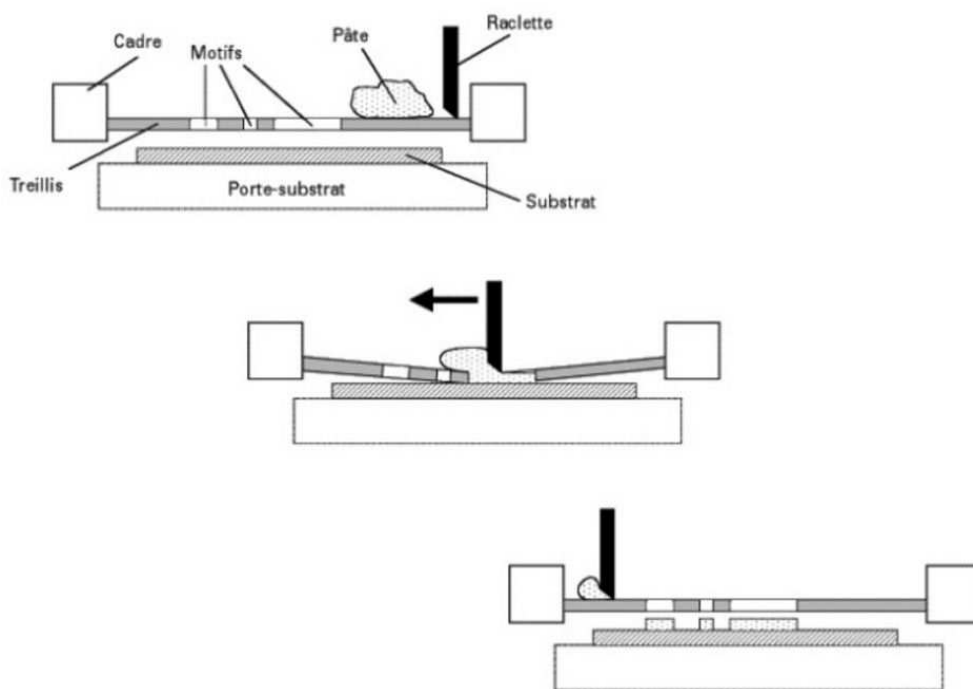


Figure II.16 : Schéma de principe de la sérigraphie.

L'encre sérigraphiée est séchée puis traitée thermiquement à 1000°C pendant 1 heure sous air. L'objet de ce traitement thermique est d'obtenir une couche avec une porosité fine et interconnectée présentant une grande surface d'échange avec le gaz réducteur. La couche catalytique poreuse doit être liée de façon rigide à la surface de la membrane dense et sans délamination. Des agents porogènes peuvent être introduits pour augmenter la porosité de la couche catalytique.

Le procédé de sérigraphie répond parfaitement à ces objectifs comme le montre les micrographies des couches réalisées (Figure II.17).

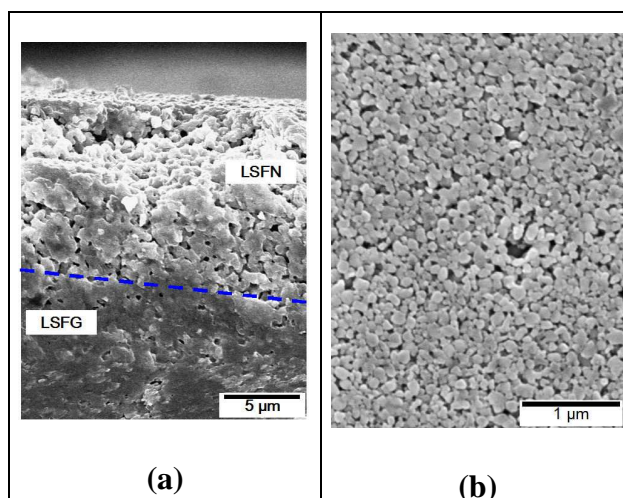


Figure II.17 : Micrographie d'une membrane sérigraphiée (a) fracture ; (b) vue de la surface de la couche sérigraphiée.

II.7 Conclusion

Pour la synthèse des poudres par voie solide-solide, les conditions de calcination ont été adaptées en vue d'obtenir une poudre sans phases secondaires inhérentes à ce procédé. Cependant, le point critique de ce procédé est qu'il requiert de travailler en milieu anhydre avec des poudres sèches pour éviter l'hydratation de précurseurs hygroscopiques comme l'oxyde de lanthane. En effet, ce problème a été identifié comme étant la source majeure d'hétérogénéités et de la présence de phases secondaires lors de la synthèse des poudres par voie solide-solide.

L'ajustement des caractéristiques des poudres (granulométrie, surface spécifique) et la mise au point de suspensions de coulage ont permis d'obtenir des membranes sans défaut densifiées à des taux supérieures à 95%. Les performances de ces membranes denses ont été mesurées en terme de stabilité dimensionnelle et de semi-perméabilité à l'oxygène.

Le chapitre suivant sera consacré à l'évaluation de la stabilité dimensionnelle et des performances, en terme de semi-perméation à l'oxygène, des différents matériaux synthétisés. L'objectif est de déterminer les effets des substitutions cationiques du lanthane par le strontium et du fer par le gallium sur la stabilité dimensionnelle et sur la semi-perméation à l'oxygène des matériaux $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$, dans les conditions d'utilisation.

**CHAPITRE III / ETUDES DES
PERFORMANCES DES MEMBRANES**

III.1 Introduction

Dans les conditions industrielles, les faces de la membrane sont soumises pour l'une à un flux d'air ($p_{O_2} = 0,21$ bar) et pour l'autre à un flux de gaz naturel + eau ($p_{O_2} = 3 \times 10^{-19}$ bar). Comme énoncé dans le chapitre précédent, le matériau de la membrane dense doit donc présenter une grande stabilité chimique et dimensionnelle dans une large gamme de p_{O_2} et à haute température.

Dans ce contexte, ce chapitre traite de la stabilité dimensionnelle et structurale des matériaux $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ avec l'évaluation de l'influence des taux de Sr et de Ga. La dilatation a été étudiée en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le matériau. Dans un premier temps, le taux de substitution du fer par le gallium (y) a été maintenu constant et le taux de strontium (x) a été modifié. Puis, le taux de substitution du lanthane par le strontium (x) a été maintenu constant, avec des taux de gallium y variables.

L'étude dilatométrique n'a pas été réalisée exactement dans les conditions d'utilisation industrielle de la membrane. Les mesures ont été réalisées sous air et azote au lieu de sous air et méthane pour des raisons de sécurité et de compatibilité des équipements. L'objectif de ces mesures est d'appréhender la stabilité du matériau avec la température, sous un gradient de pression partielle en oxygène même si celui-ci est plus faible que dans les conditions opératoires. Le matériau le plus stable et présentant une semi-perméabilité à l'oxygène satisfaisante dans la gamme de formulation étudiée, sera retenu dans la suite de l'étude comme matériau pour la membrane dense.

Par ailleurs, l'influence de la microstructure du matériau sur la semi-perméabilité à l'oxygène a été étudiée. Le matériau retenu pour la couche dense doit en effet présenter une semi-perméabilité à l'oxygène la plus élevée possible. Bien que la semi-perméation à l'oxygène d'une membrane est majoritairement fonction de la concentration en lacunes d'oxygène, elle peut être fortement affectée par des facteurs comme la microstructure.

Enfin, une partie de ce chapitre traitera des mécanismes de transport pouvant limiter le flux d'oxygène traversant la membrane.

III.2 Structure pérovskite et substitutions cationiques

III.2.1 Description de la structure pérovskite

La majeure partie des matériaux étudiés dans la littérature pour leur excellente semi-perméation à l'oxygène ont une structure cristalline de type pérovskite. La structure pérovskite idéale a une symétrie cubique et peut être décrite par la formule générale ABO_3 (où A est un cation de taille plus importante que B). Notons qu'il existe des pérovskites de formule ABX_3 où X peut être un anion fluorure, hydroxyde ou chlorure. Dans ces deux cas, A est un cation alcalino-terreux ou d'un métal de transition et B est un cation de la famille des métaux de transition ou des terres rares. La structure pérovskite est communément décrite comme un empilement d'octaèdres BO_6 liés par leurs sommets (Figure III.1). Les cations B sont localisés aux centres de chaque octaèdre (soit une coordinence 6) et les cations A sont placés aux centres des cavités cuboctaédriques (soit une coordinence 12) [40,41].

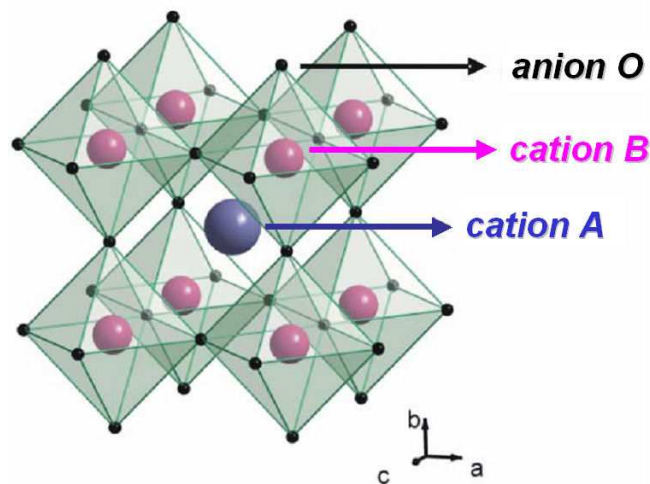


Figure III.1 : Structure idéale d'une pérovskite ABO_3 [42].

La structure pérovskite peut tolérer des substitutions partielles des cations A et B permettant d'obtenir des matériaux avec diverses propriétés (propriétés catalytiques, de conduction ionique et électronique, magnétiques, optiques,...). Il en résulte des déformations du réseau cristallin. La stabilité de la structure pérovskite, suite aux déformations induites par les substitutions cationiques, peut s'exprimer par le facteur de tolérance de Goldschmidt (Équation III.1) [40,43] :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{Équation III.1}$$

où r_A , r_B , et r_O sont respectivement les rayons ioniques des ions A^{m+} , B^{n+} et O^{2-} dans les coordinences appropriées.

Une structure pérovskite est stable lorsque son facteur de tolérance t est compris entre 0,75 et 1,05 ($t = 1$ étant la structure idéale, donc la plus stable). La structure cristalline cubique est d'autant plus déformée que t est éloigné de 1. Le sous réseau anionique doit alors se réarranger par rotation, basculement ou déplacement des cations B de sorte à accommoder les déformations, entraînant ainsi une diminution de la symétrie cristalline [42].

Le second critère de stabilité d'une pérovskite est l'ionicité de la liaison cation-anion. Le caractère ionique d'une liaison est défini comme la demi-somme des différences d'électronégativité entre les cations et l'oxygène (Équation III.2) :

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad \text{Équation III.2}$$

où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont respectivement la différence d'électronégativité entre A et O et B et O.

La structure pérovskite est d'autant plus stable que les liaisons mises en jeu présentent un fort caractère ionique, c'est à dire une différence d'électronégativité (ΔE) élevée.

III.2.2 Substitutions cationiques

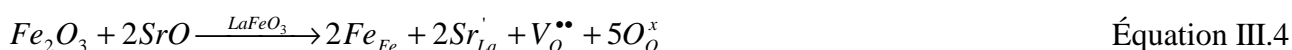
Le matériau recherché pour l'élaboration de la membrane dense doit présenter une conductivité ionique suffisante ainsi qu'une bonne stabilité dans les conditions opératoires.

Il y a plus de vingt ans, Teraoka étudia les cobaltites de lanthane et les ferrocobaltites dopés au strontium qui sont d'excellents conducteurs d'oxygène, mais sont très instables en atmosphère réductrice à haute température [17,44]. Les recherches s'orientent aujourd'hui vers des matériaux plus stables comme les ferrites de lanthane dopés au strontium ($\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$) dans lesquels, le lanthane (cation trivalent La^{3+}) est partiellement substitué par du strontium (cation divalent Sr^{2+}) [45-48]. Cette substitution partielle a pour effet d'augmenter la conductivité ionique du matériau et d'induire une conductivité électronique du fait de la présence de défauts dans le réseau cristallin. Les mécanismes de créations des défauts ponctuels peuvent être décrits de la façon suivante (Équation III.3) en utilisant la notation de Kröger-Vink [49] :



L'excès électronique sur le site A de la structure pérovskite (ABO_3) induit par la substitution du lanthane par le strontium (Sr'_{La}) est neutralisé par la création de trous électroniques (h^{\bullet}) captés par les ions ferriques.

Une autre façon de décrire le dopage de LaFeO_3 par le Sr peut être présentée par l'Équation III.4 :



La création de lacunes d'oxygène induite par le dopage confère au matériau une conductivité ionique (Équation III.4). Les lacunes d'oxygène aléatoirement réparties dans le réseau cristallin permettent la diffusion des ions O^{2-} par "saut" d'un site occupé à un site vide.

Les trous électroniques créés par le dopage entraînent un changement de valence du fer trivalent en fer tétravalent. La présence de Fe^{4+} a notamment été mis en évidence dans le matériau $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$ par Etchegoyen et coll. [32] par spectroscopie Mössbauer du fer.

L'équilibre suivant (Équation III.5) s'établit également sur le site B de la structure pérovskite :



La réaction d'équilibre globale (Équation III.6) est la combinaison des réactions III.2, III.3 et III.4 qui sont fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température auxquelles le matériau est soumis.



L'électroneutralité du matériau (Équation III.7) est garantie par l'équilibre existant entre les principaux défauts ponctuels présents dans la structure : Fe_{Fe}' , Fe_{Fe}^{\bullet} , Sr_{La}' et $V_O^{\bullet\bullet}$.



Bien que les ferrites de lanthane dopés au strontium ($La_{(1-x)}Sr_xFeO_{3-\delta}$) présentent un bon compromis entre stabilité chimique à haute température et une conduction ionique élevée, le changement de valence du fer conduit à une instabilité dimensionnelle du matériau. En effet, le changement de valence du Fe^{4+} ($r_{Fe^{4+}} = 0,585 \text{ \AA}$ en coordinence 6) en Fe^{3+} ($r_{Fe^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ coordinence 6) [50] est accompagné d'une variation du rayon ionique qui peut modifier la symétrie cristalline, en particulier sous de faibles pressions partielles d'oxygène. Pour limiter cet effet, le fer peut être partiellement substitué par un cation trivalent plus stable dans l'environnement électronique du site B de la pérovskite tel que : Cr^{3+} , Ti^{3+} , Al^{3+} ou Ga^{3+} [23,51-53]

Pour cette étude, nous avons choisi de substituer partiellement le fer par du gallium en raison des performances et de la stabilité des matériaux du type $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$. Une étude menée par Karthon et coll. [23] a montré le domaine de solubilité des cations Sr^{2+} et Ga^{3+} dans $LaFeO_3$ (Figure III.2).

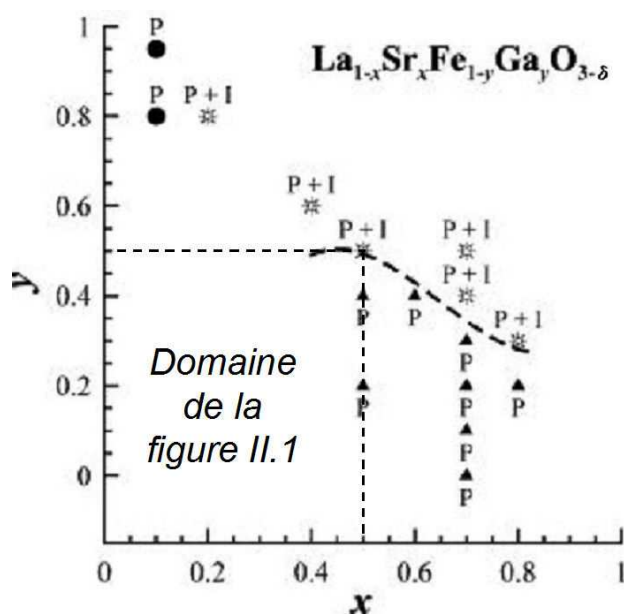


Figure III.2 : Domaine de solubilité des cations Sr^{2+} et Ga^{3+} dans $LaFeO_{3-\delta}$ [23].

« P » : phase pérovskite de type $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ seule ;

« P+I » : phase pérovskite de type $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ + phase secondaire $LaSrGa_3O_7$.

La structure du matériau $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ est de type brownmillérite ($A_2B_2O_5$) pour $0,6 \leq x \leq 0,9$ et $0,2 \leq y \leq 0,5$ [19]. Cette structure est similaire à une pérovskite, mais avec un ordonnancement des lacunes d'oxygène selon le plan (010) qui se traduit par la présence d'une lacune tous les 6 atomes d'oxygène [54,55]. Cette ordonnancement partiel des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin a pour conséquence une diminution importante de la conductivité ionique du matériau. De plus, un taux de substitution trop important du fer par du Ga diminue la conduction électronique du matériau, car les porteurs de charge sont des trous électroniques qui se déplacent dans le réseau de cations Fe.

La substitution partielle des cations dans la structure pérovskite a donc une influence importante sur la symétrie cristalline du matériau mais aussi sur sa stabilité dimensionnelle.

III.3 Stabilité et performance

III.3.1 Protocole expérimentale des mesures dilatométriques

L'évolution de la dilation des différents matériaux a été suivie sous air puis sous balayage d'azote entre l'ambiante et 1050°C avec une rampe de montée en température de $4^\circ\text{C}/\text{min}$. Le dilatomètre utilisé est un Adamel Lhomargy DI-24. Les échantillons frittés dans une atmosphère contenant 10% O_2 et 90% N_2 (cf chapitre II), ont été mis à l'équilibre avec l'air ambiant (21% O_2 -

79% N₂) avant la mesure dilatométrique. Cette étape consiste en une recuisson de l'échantillon à 1100°C pendant 1 heure suivie d'un refroidissement progressif jusqu'à la température ambiante. L'intérêt de cette recuisson est de mettre en équilibre le matériau avec la pression partielle d'oxygène de l'air à haute température. En effet, en l'absence de cette étape, la dilatation du matériau se trouve masquée ou perturbée par une dilatation liée à la reprise d'oxygène [23].

III.3.2 Evolution du CET avec pO₂ et T

Les matériaux étudiés (La_(1-x)Sr_xFe_(1-y)Ga_yO_{3-δ}) présentent un comportement dilatométrique singulier mis en évidence sur la Figure III.3. Plusieurs auteurs font référence au même type de comportement dilatométrique pour des matériaux à structure pérovskite comme La_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-δ}, La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,55}Ti_{0,45}O_{3-x} ou encore Sr_{0,85}Ce_{0,15}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-δ}, ... [24,45,52].

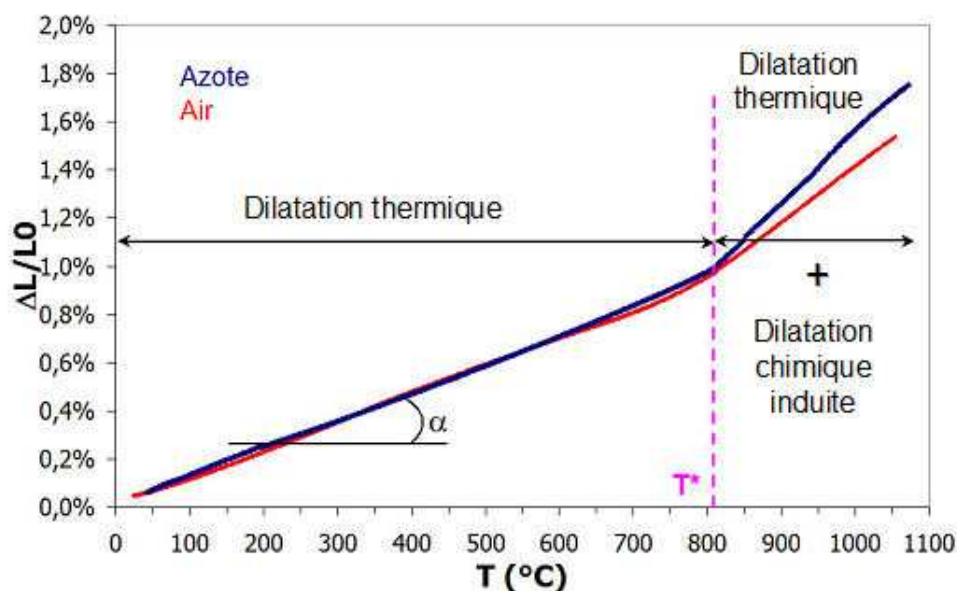


Figure III.3 : Courbes types de l'évolution de la dilatation de matériaux $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ avec la pression partielle d'oxygène.

Le comportement dilatométrique du matériau se caractérise par une augmentation brutale du coefficient de dilatation au delà d'une température nommée T*, comprise entre 750 et 800°C. La dilatation apparente (α), ou Coefficient d'Expansion Thermique (CET), définie par l'Équation III.8, permet de suivre la stabilité dimensionnelle du matériau.

$$\alpha = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta T} \quad \text{Équation III.8}$$

Le CET des matériaux $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ dépend de la température mais aussi de la pression partielle en oxygène. En effet, pour $T < T^*$, les CET calculés sous air et sous azote sont très proches. Mais à haute température ($T > T^*$), les CET calculés sont plus élevés qu'à basse température. Par ailleurs, les CET calculés sous azote ($p\text{O}_{2(\text{azote})} = 5 \times 10^{-6}$ bar) pour $T > T^*$ sont plus élevés que ceux mesurés sous air.

Le comportement dilatométrique du matériau dans ces deux gammes de température peut être attribué à deux contributions différentes.

Pour les températures comprises entre 20 et 700°C ($T < T^*$), la dilatation du matériau est liée à l'augmentation des vibrations du réseau cristallin avec la température. Cette dilatation classique est nommée dilatation thermique : α_T (Figure III.4).

Lorsque la température est supérieure à T^* ($870^\circ\text{C} < T < 1050^\circ\text{C}$), à la dilatation thermique s'ajoute une dilatation induite chimiquement : $\alpha_{p\text{O}_2}$ (Figure III.4). La création de lacunes d'oxygène (Équation III.9) est activée thermiquement et induit une augmentation du volume de la maille cristalline.



Cette dilatation chimique induite dépend non seulement de la température mais aussi de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le matériau [24,45]. L'évolution de la sous stœchiométrie en oxygène avec la température et la pression partielle d'oxygène peut être suivie par analyse thermogravimétrique [32]. La valeur du CET dépend donc de la sous-stœchiométrie en oxygène (δ) du matériau qui est fonction de la température mais aussi de la $p\text{O}_2$ avec laquelle le matériau est équilibré (Figure III.4). La sous-stœchiométrie en oxygène de ces pérovskites augmente avec la température pour une pression partielle d'oxygène fixe. De même, la sous-stœchiométrie augmente quand la $p\text{O}_2$ diminue à une température fixe [24]. Une valeur de δ élevée conduit à de forte variation du CET.

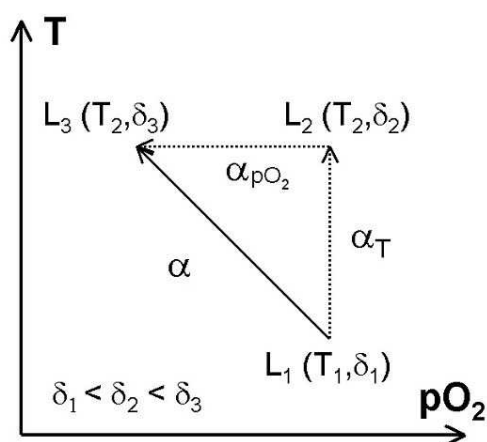


Figure III.4 : Evolution de la sous stœchiométrie (δ) et de la dilatation (α) avec le couple température et pression partielle d'oxygène.

L'évolution du CET de $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ (avec $0,1 < x < 0,4$ et $0,1 < y < 0,4$) a été suivie avec les taux de substitution du lanthane par le strontium et du fer par le gallium (Tableau III.1).

| $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ bar}$ | | | $p\text{O}_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ bar}$ | | |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|
| Compositions | α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 20–600°C | α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 870–1050°C | Compositions | α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 20–600°C | α ($10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) 870–1050°C |
| LSFG ₉₁₉₁ | 10,2 | 13,4 | LSFG ₉₁₉₁ | 10,1 | 13,8 |
| LSFG ₈₂₉₁ | 8,9 | 14,8 | LSFG ₈₂₉₁ | 10,0 | 16,7 |
| LSFG ₇₃₉₁ | 10,8 | 15,8 | LSFG ₇₃₉₁ | 10,8 | 18,0 |
| LSFG ₆₄₉₁ | 11,8 | 23,1 | LSFG ₆₄₉₁ | 11,9 | 32,0 |
| LSFG ₇₃₇₃ | 11,0 | 18,5 | LSFG ₇₃₇₃ | 12,6 | 22,0 |
| LSFG ₈₂₇₃ | 11,9 | 16,1 | LSFG ₈₂₇₃ | 12,3 | 19,0 |
| LSFG ₆₄₇₃ | 11,4 | 20,8 | LSFG ₆₄₇₃ | 11,1 | 22,5 |
| LSFG ₆₄₆₄ | 9,8 | 19,9 | LSFG ₆₄₆₄ | 11,0 | 21,9 |
| LSFG ₆₄₈₂ | 11,7 | 19,2 | LSFG ₆₄₈₂ | 11,5 | 22,5 |

Note : les données sont exprimées avec une précision de $5 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$

Tableau III.1 : Coefficients d'Expansion Thermique des matériaux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0,1 < x < 0,4$ et $0,1 < y < 0,4$) mesurés sous air (air : $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ bar}$) et sous azote ($p\text{O}_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ bar}$).

III.3.3 Effet de la substitution du lanthane par le strontium sur le CET.

Dans un premier temps, les CET ont été mesurés sous air et sous azote avec un taux de gallium constant (Figure III.5), c'est à dire pour les formulations allant de LSFG₆₄₉₁ à LSFG₉₁₉₁ ($\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$).

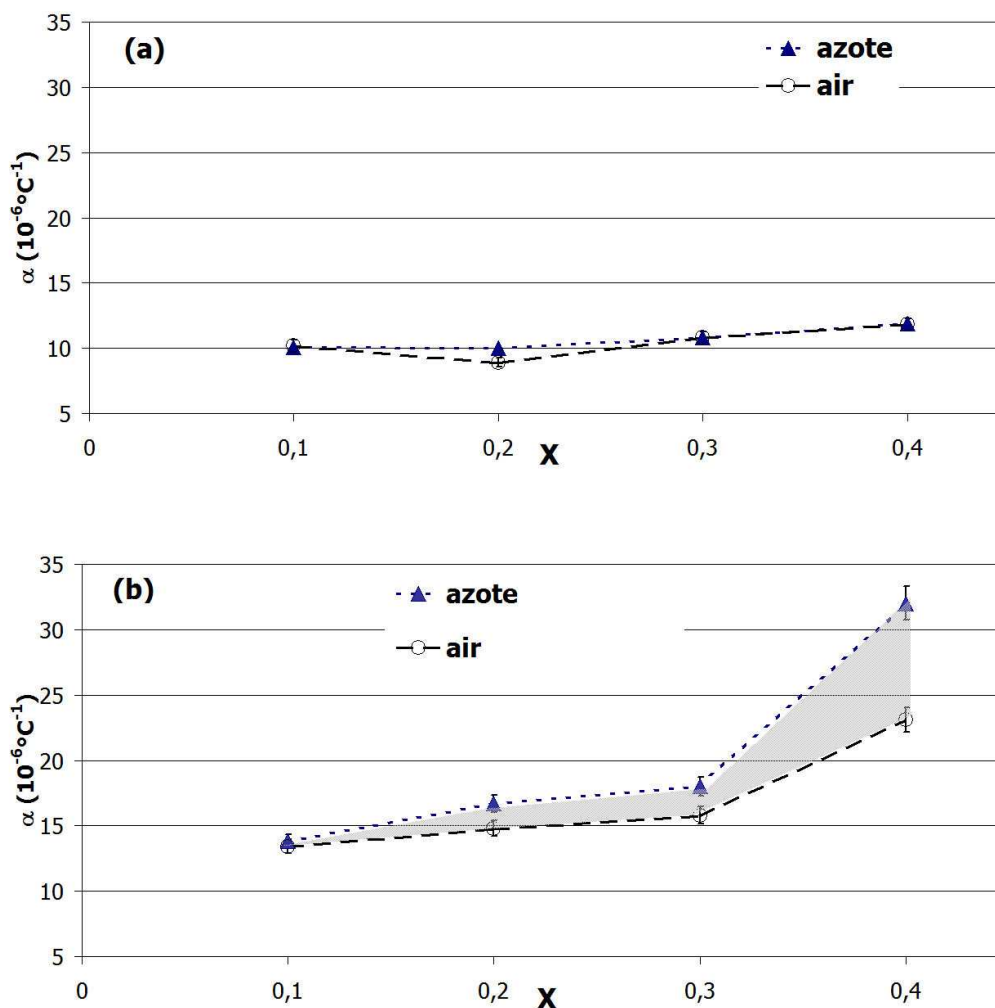


Figure III.5 : Variation du CET de $La_{(1-x)}Sr_xFe_{0,9}Ga_{0,1}O_{3-\delta}$ avec x dans l'air ($pO_2 = 0,21 \text{ bar}$) et dans l'azote ($pO_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ bar}$).
(a) $20 < T < 700 \text{°C}$; (b) $870 < T < 1050 \text{°C}$.

Pour les températures comprises entre 20 et 700°C, l'évolution du taux de strontium de $x = 0,1$ à 0,4 conduit à une variation du CET de $8,9$ à $11,9 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ sous air et sous azote (Tableau III.1). Dans cette gamme de température, l'expansion du matériau est faiblement affectée par le taux de strontium (Figure III.5-a). La dilatation du matériau est essentiellement d'origine thermique.

Aux températures plus élevées ($870 < T < 1050 \text{°C}$), le CET augmente de $13,4$ à $23,1 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ sous air, et de $13,8$ à $32,0 \times 10^{-6} \text{°C}^{-1}$ sous azote (Tableau III.1). L'écart entre les CET calculés sous air et sous azote (Figure III.5-b) augmente avec le taux de strontium (x).

Mizusaki et coll. [46] ont mis en évidence un comportement dilatométrique similaire avec la matériau $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$.

Pour les faibles $p\text{O}_2$, l'Équation III.9 se déplace dans le sens 1, ce qui a pour effet d'augmenter la concentration en lacunes d'oxygène dans la maille pérovskite [23,24,45]. Les lacunes d'oxygène créées entre les cations dans la structure pérovskite, conduisent à une augmentation des répulsions électrostatiques entre les cations qui contribue à l'augmentation du volume de la maille élémentaire pérovskite. De plus, pour les faibles $p\text{O}_2$, l'Équation III.6 montre la création de lacunes d'oxygène et le changement de valence du Fe^{4+} (Fe_{Fe}^{\bullet}) en Fe^{3+} (Fe_{Fe}^{\times}). A faible $p\text{O}_2$, l'expansion volumique de la maille pérovskite est alors due, non seulement à la dilatation induite par la répulsion cationique, mais aussi à l'augmentation du rayon ionique des cations. En effet, la réduction du fer Fe^{4+} ($r_{\text{Fe}}^{4+} = 0,585 \text{ \AA}$ en coordinence 6) en Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}}^{3+} = 0,645 \text{ \AA}$ en coordinence 6) [50] est accompagnée d'une augmentation du rayon ionique provoquant une dilatation de la maille élémentaire.

A partir de $x = 0,3$, une augmentation particulière du CET est observée. Pour le matériau $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ (c'est à dire pour $x = 0,4$), la différence des CET entre l'azote et l'air est de 39%. Les raisons de ce saut brutal du coefficient de dilatation avec la température n'ont pas pu être élucidées. Un matériau présentant une telle évolution dilatométrique ne peut bien sûr pas être retenu comme membrane pour les CMR, car cette différence de dilatation conduira inévitablement à une fissuration de la membrane sous un fort gradient de $p\text{O}_2$.

La présence de lacunes d'oxygène permet d'obtenir un matériau conducteur ionique mais entraîne une dilatation de la maille élémentaire qui peut être importante. Une des causes est le changement de valence de cations fer dans la structure. Pour réduire la dilatation globale du matériau, une solution est alors de substituer partiellement le fer par un cation trivalent plus stable. Le cation gallium Ga^{3+} semble être un bon candidat en raison de sa valence unique et de sa taille ($r_{\text{Ga}}^{3+} = 0,620 \text{ \AA}$ en coordinence 6) en accord avec la taille des cations fer ($r_{\text{Fe}}^{4+} = 0,585 \text{ \AA}$ et $r_{\text{Fe}}^{3+} = 0,645 \text{ \AA}$ en coordinence 6) [23,56,57].

III.3.4 Effet de la substitution du fer par le gallium sur le CET.

En raison du fort écart de CET entre 850 et 1050°C sous air et sous azote, les matériaux $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ ne peuvent pas être retenus pour la membrane dense. Toutefois, cet écart de CET pourrait être réduit par la substitution du fer par le gallium, tout en gardant une bonne semi-perméation à l'oxygène. En effet, les matériaux avec un taux de strontium de $x = 0,4$ devraient

présenter une meilleure semi-perméation à l'oxygène que les matériaux avec $x < 0,4$ de par leurs concentrations en lacunes d'oxygène plus élevées, comme il est mis en évidence dans le paragraphe § III.3.8.

En utilisant la même approche que précédemment, les CET ont été mesurés sous air et sous azote avec un taux de strontium constant et un taux de gallium (y) variant de 0,1 à 0,4, c'est à dire pour les formulations allant de LSFG_{6491} à LSFG_{6464} ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$) (Tableau III.1 et Figure III.6).

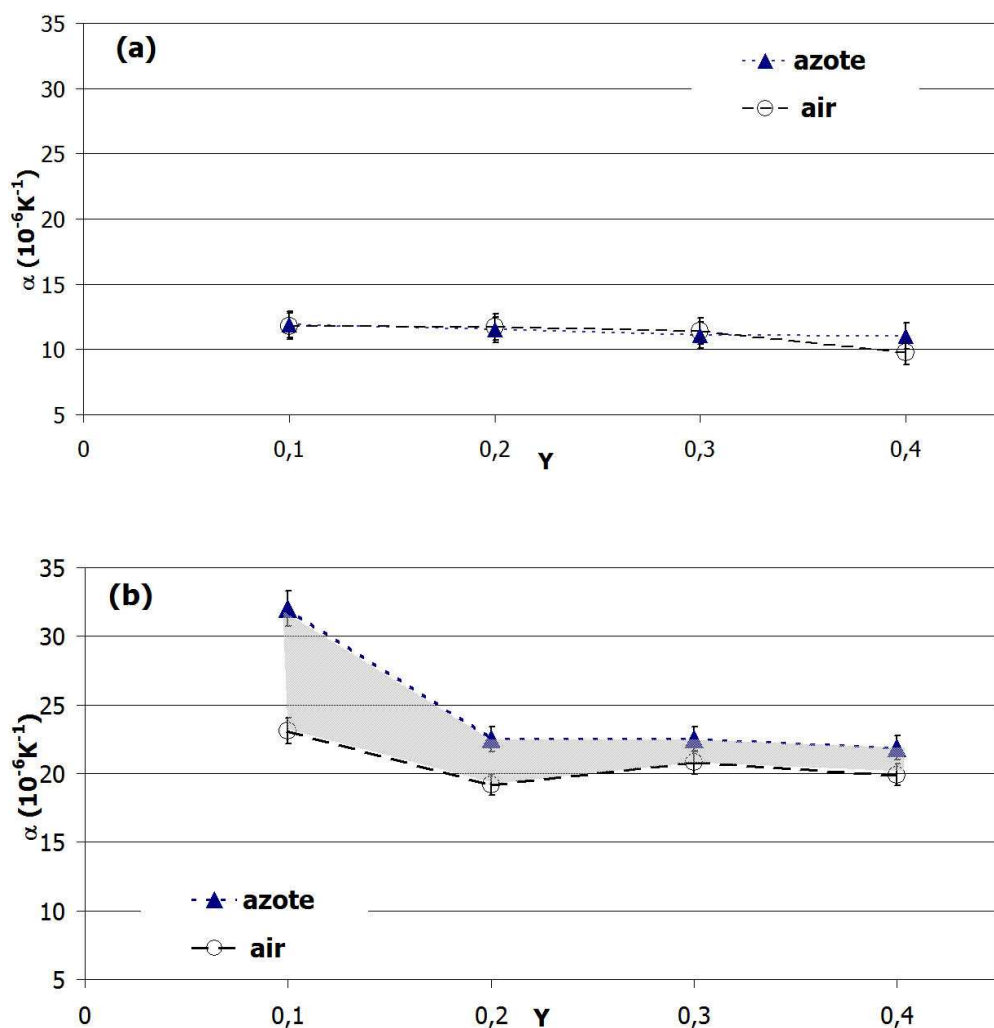


Figure III.6 : Variation du CET de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ avec y dans l'air ($p\text{O}_2 = 0,21$ bar) et dans l'azote ($p\text{O}_2 = 5 \times 10^{-6}$ bar).
(a) $20 < T < 700^\circ\text{C}$; (b) $870 < T < 1050^\circ\text{C}$.

A basse température ($20 < T < 700^\circ\text{C}$), il n'y a pas d'évolution significative du CET avec l'évolution de la substitution du fer par le gallium (Figure III.6-a).

Entre $870 < T < 1050^{\circ}\text{C}$, une diminution significative du CET est observée quand y augmente notamment pour une faible substitution ($y \leq 0,2$) (Figure III.6-b). Ce phénomène est d'autant plus important, que la pression partielle à laquelle est soumise l'échantillon est faible. Un comportement similaire a été observé par Patrakeev et coll. [56] pour les matériaux pérovskites $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{2,65+\delta}$.

Deux hypothèses permettent d'expliquer le rôle du gallium sur la stabilisation dimensionnelle de la structure de $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ en fonction de la température et de la $p\text{O}_2$ (Figure III.6).

La première est que la concentration totale de cation fer, diminuant avec l'augmentation de sa substitution par le gallium, limite l'augmentation de volume causée par la réduction du Fe^{4+} en Fe^{3+} . De plus, la concentration de lacunes d'oxygène en équilibre avec le fer tétravalent diminue également. Ainsi la concentration de lacunes d'oxygène et l'état d'oxydation du fer, qui dépendent du couple ($p\text{O}_2; T$), ont un impact moins important sur l'évolution du volume de la maille élémentaire du matériau.

La seconde hypothèse, est la présence de distorsions locales dans le réseau cristallin induite par la substitution des ions fer par le gallium. En effet, les liaisons Fe-O ont un caractère ionique moins marqué [23] et la liaison Ga-O est plus courte et plus forte que la liaison Fe-O [56]. Ceci contribue à la stabilisation de la maille cristalline élémentaire et par conséquent à la stabilisation du CET liée à la création de lacune d'oxygène à haute température.

Ces deux mécanismes de stabilisation coexistent, mais l'état des connaissances actuelles ne permet pas de déterminer celui qui prédomine par rapport à l'autre.

Pour $T > T^*$, pour y variant de 0,4 à 0,3 l'écart entre les CET sous air et sous azote est faible (Figure III.6-b). Nous pouvons conclure que le taux de gallium $y = 0,3$ correspond à un bon compromis entre propriétés électriques et stabilité dimensionnelle.

III.3.5 Bilan des mesures dilatométriques

Les mesures effectuées avec des taux de strontium et gallium constants (Figure III.5 et Figure III.6) ont mis évidence que les matériaux avec un taux de gallium $y = 0,3$ et des taux de strontium $x = 0,2$ et $x = 0,3$ présentent une bonne stabilité dimensionnelle (Tableau III.1). Les matériaux $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG₈₂₇₃) et $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFG₇₃₇₃) ont donc été étudiés en terme de semi-perméation à l'oxygène dans la suite de notre étude.

III.3.6 Mesure de la semi-perméation à l'oxygène de la membrane dense

III.3.6.1 Principe du transport de l'oxygène à travers une membrane dense

Le transport de l'oxygène (semi-perméation) au travers du réacteur tricouche, et en particulier de la membrane dense, a pour force motrice le gradient de potentiel chimique de l'oxygène induit par le gradient de pression partielle d'oxygène (Figure.III.7).

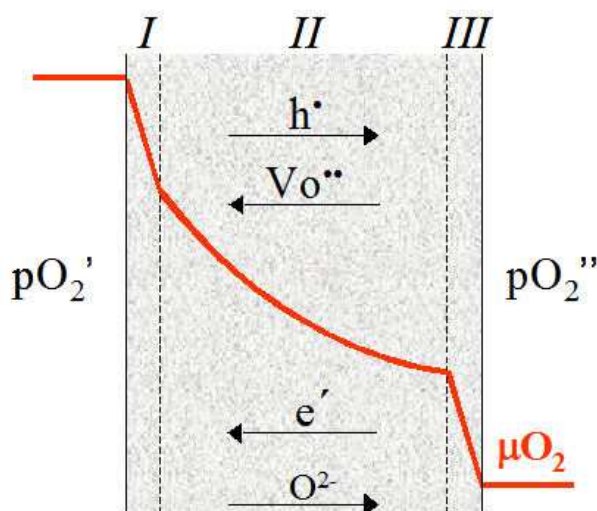


Figure.III.7 : Représentation du profil du potentiel chimique d'oxygène (μ_{O_2}) dans l'épaisseur d'une membrane soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène $pO_2' > pO_2''$. Les zones I et III représentent respectivement les surfaces côté oxydant et réducteur et la zone II le volume.

La base de la théorie de la semi-perméation à l'oxygène des conducteurs mixtes repose sur la diffusion des lacunes d'oxygène et des charges électriques entre les faces opposées de la membrane sous l'effet du gradient de potentiel chimique d'oxygène. Deux mécanismes intervenant dans ce processus (avec des cinétiques différentes) ont été identifiés et peuvent limiter la semi-perméation de l'oxygène [19,58-60] :

- i. la diffusion en volume des porteurs de charges,
- ii. les échanges de surface : à l'interface I (côté oxydant ou forte pO_2 (pO_2')) ; à l'interface III (côté réducteur ou faible pO_2 (pO_2'')).

Le processus du transport de l'oxygène à travers la membrane peut être schématisé par la Figure III.8. L'étape ayant la cinétique la moins rapide va contrôler la semi-perméation globale à l'oxygène à travers la membrane.

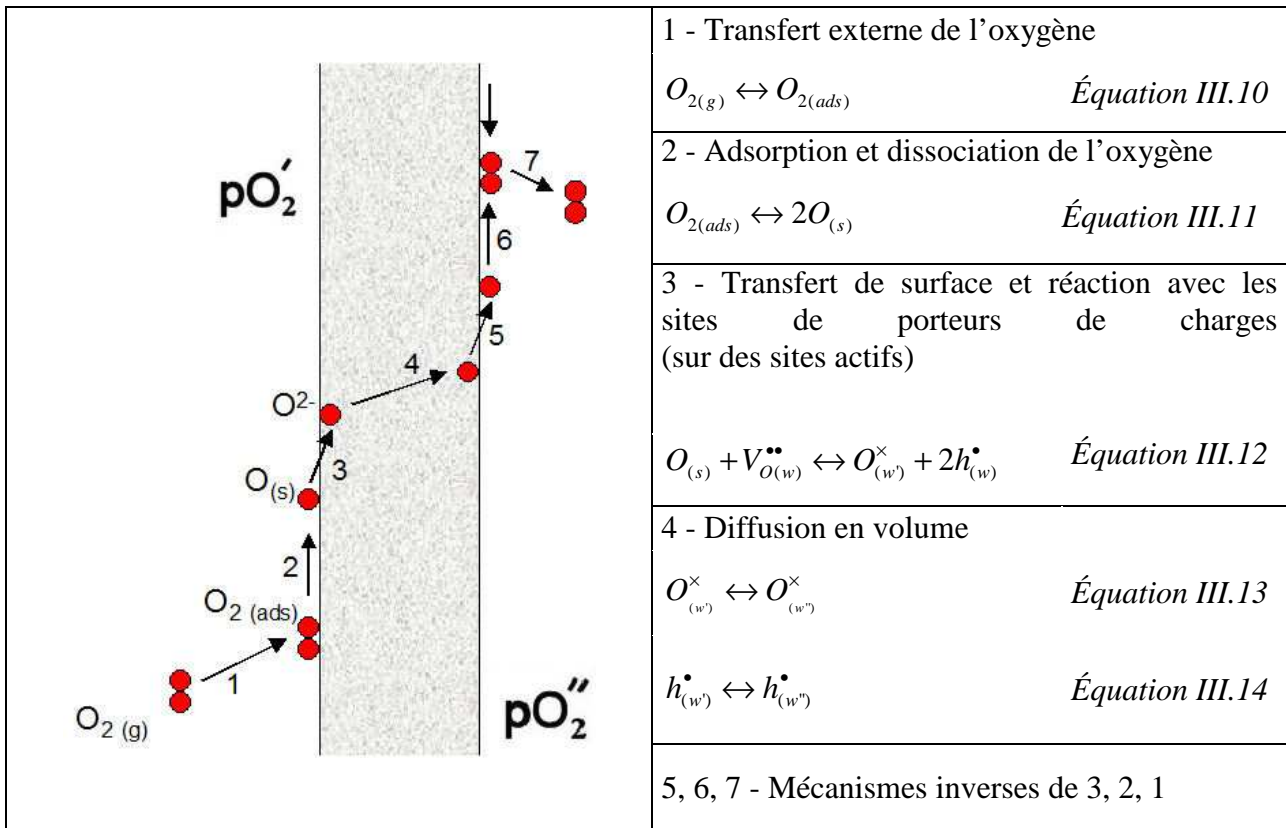


Figure III.8 : Représentation des différentes étapes du transport de l'oxygène à travers une membrane dense d'oxyde conducteur mixte soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène.

III.3.6.2 Diffusion en volume

Le flux d'une espèce (κ) chargée (Z_{κ}) soumise à un gradient de potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_{\kappa}$ peut être décrite par l'Équation III.15 en considérant une diffusion isotherme et en négligeant les interactions avec les autres espèces du milieu [60-62] :

$$j_{\kappa} = \frac{-\sigma_{\kappa}}{Z_{\kappa}^2 F^2} \overrightarrow{\text{grad}} \tilde{\mu}_{\kappa} \quad \text{Équation III.15}$$

avec σ_{κ} la conductivité de l'espèce κ

Le potentiel électrochimique molaire $\tilde{\mu}_{\kappa}$ s'exprime de la façon suivante :

$$\tilde{\mu}_{\kappa} = \mu_{\kappa} + Z_{\kappa} F \varphi \quad \text{Équation III.16}$$

où μ_{κ} est le potentiel chimique de l'espèce κ , φ est le potentiel électrique et F est la constante de Faraday.

Dans les conducteurs mixtes de type LSGM étudiés dans le cadre de cette thèse, les porteurs de charges assurant les conceptions électronique et ionique sont respectivement les trous électroniques

(h^\bullet) et les lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) comme le montrent les réactions quasi-chimiques III.3 à III.6 décrivant les substitutions cationiques dans la structure pérovskite. Il est généralement considéré que les trous électroniques « sautent » d'un site ferrique à un autre, tandis que l'ion oxyde (O^{2-}) transite préférentiellement par diffusion des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin. Les porteurs de charges électronique et ionique doivent se déplacer simultanément pour éviter toute accumulation de charge, préservant ainsi localement la charge du réseau cristallin (Équation III.17).

$$j_{e'} - j_{h^\bullet} = 2j_{V_O^{\bullet\bullet}} \quad \text{Équation III.17}$$

En considérant que $j_{O_2} = -\frac{1}{2}j_{V_O^{\bullet\bullet}}$, le flux d'oxygène traversant la membrane peut s'écrire sous la forme :

$$j_{O_2} = \frac{-1}{4^2 F^2} \frac{\sigma_{el} \cdot \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \overrightarrow{\text{grad}} \mu_{O_2} \quad \text{Équation III.18}$$

où σ_{el} est la conductivité électrique et σ_{ion} la conductivité ionique

$$\sigma_{el} = \sigma_{e'} + \sigma_{h^\bullet} \quad \text{Équation III.19}$$

$$\sigma_{ion} = \sigma_{V_O^{\bullet\bullet}} = \frac{4F^2 C_v \cdot D_v}{RT} \quad \text{Équation III.20}$$

où D_v est le coefficient de diffusion de lacunes d'oxygène dans le matériau (Équation III.21) et C_v la concentration en lacunes d'oxygène (Équation III.22). Ces deux grandeurs dépendent de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$C_v = C_v^0 \exp\left(\frac{-E_a'}{RT}\right) \quad \text{Équation III.21}$$

$$D_v = D_v^0 \exp\left(\frac{-E_a''}{RT}\right) \quad \text{Équation III.22}$$

où c_v^0 est la concentration de lacunes d'oxygène à la pression atmosphérique et à une température infinie, E_a' est l'énergie d'activation de formation de lacune d'oxygène, D_v^0 est le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène une température infinie et E_a'' l'énergie d'activation de la diffusion en volume.

En considérant une membrane d'épaisseur L de matériau conducteur mixte, soumise à un gradient de potentiel chimique d'oxygène (Équation III.23), l'intégration de l'Équation III.18 prend une forme particulière appelée équation de Wagner (Équation III.24).

$$\overrightarrow{\text{grad}}\mu_{O_2} = RT \frac{\partial \ln p_{O_2}}{\partial x} \quad \text{Équation III.23}$$

d'où on tire :

$$j_{O_2} = \frac{-RT}{16F^2 L} \int_{\ln p_{O_2}}^{\ln p_{O_2}''} \frac{\sigma_{el} \cdot \sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} d \ln p_{O_2} \quad \text{Équation III.24}$$

Selon l'équation de Wagner, le flux d'oxygène est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

La conductivité électronique est prédominante par rapport à la conductivité ionique dans les conducteurs mixtes étudiés avec un nombre de transport électronique t_{el} (Équation III.25) proche de 1.

$$t_{el} = \frac{\sigma_{el}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}} \quad \text{Équation III.25}$$

Ainsi, la combinaison des Équation III.20 et III.24 permet d'écrire l'équation de Wagner sous une nouvelle forme (Équation III.26).

$$j_{O_2} = \frac{-Dv}{4L} \int_{\ln p_{O_2}}^{\ln p_{O_2}''} C_v d \ln p_{O_2} \quad \text{Équation III.26}$$

La concentration en lacune d'oxygène C_v varie dans l'épaisseur de la membrane avec le potentiel chimique de l'oxygène μ_{O_2} (Figure.III.7). La valeur de C_v est maximale à la surface balayée par le gaz présentant la plus faible pression partielle d'oxygène. En régime stationnaire, le coefficient de diffusion de lacune d'oxygène Dv est considéré constant sur l'épaisseur de la membrane.

III.3.6.3 Echanges de surface

L'équation de Wagner (Équation III.24) n'est pas applicable dans tous les cas. En effet, la résistance au transport de l'oxygène dans le volume peut devenir très faible en raison d'une augmentation de la conductivité ionique ou électronique ou d'une diminution de l'épaisseur de la membrane. Les réactions d'échanges aux surfaces de la membrane deviennent alors limitantes pour

le transport de l'oxygène à travers la membrane. Les mécanismes d'échanges de surface sont constitués d'une série de réactions élémentaires, chacune pouvant limiter la semi-perméation globale de l'oxygène à travers la membrane. Dou et coll. [59] ont proposé un ensemble de réactions incorporant les échanges aux surfaces et la diffusion en volume (Equations III.10 à III.14) pour la semi-perméation à l'oxygène dans un conducteur mixte (Figure III.8). A la surface en contact avec l'air, comme le montre la Figure III.8, le dioxygène de l'air est adsorbé à la surface de la membrane, puis dissocié en oxygène. Il s'en suit un transfert de charges avant la diffusion de l'oxygène dans le volume de la membrane. Ces mêmes mécanismes ont lieu en sens inverse à la surface soumise au faible p_{O_2} . Il faut préciser que dans le cas d'un gaz réactif comme le gaz naturel, les mécanismes limitants à la surface peuvent être différents de ceux présents avec des gaz comme l'hélium ou l'argon.

Le flux d'oxygène à la surface (interface solide/gaz) peut être exprimé par l'équation d'Onsager (Équation III.27), si on considère des conditions proches de l'équilibre [61,63].

$$j_{O_2} = -j_{ex}^{\circ} \frac{\Delta\mu_{O_2}^{int}}{RT} \quad \text{Équation III.27}$$

où $\Delta\mu_{O_2}^{int}$ est la différence de potentiel chimique à l'interface solide/gaz. j_{ex}° (Équation III.28) est le taux d'échange en l'absence d'un gradient de potentiel chimique d'oxygène, ce facteur est relatif au coefficient d'échange de surface (k_s) accessible à partir de mesures d'échange isotopique ^{18}O - ^{16}O [64-66], et C_o la concentration en volume de O^{2-} à l'équilibre.

$$j_{ex}^{\circ} = \frac{1}{4} k_s C_o \quad \text{Équation III.28}$$

D'autres modèles théoriques et empiriques peuvent être appliqués pour décrire la semi-perméation à l'oxygène comme l'ont décrit Bouwmeester et coll. [67] ou encore Kim et coll. [68] lorsque les échanges de surfaces sont limitants.

En diminuant l'épaisseur de la membrane, les surfaces consomment une grande partie de la force motrice de la diffusion de l'oxygène.

III.3.6.4 Modèle mixte

Dans certaines conditions, la semi-perméation à l'oxygène peut être limitée à la fois par la diffusion en volume et les échanges de surfaces. Comme expliqué précédemment, l'équation de Wagner ne décrit pas toujours la semi-perméation de l'oxygène à travers l'épaisseur de la

membrane, toutefois elle reste toujours vraie dans le volume ou la zone II (Figure.III.7). Aux interfaces solide/gaz, zones I et III, le flux d'oxygène peut s'exprimer à partir de l'Équation III.27. La combinaison des Équation III.24 et III.26, permet une expression globale du flux d'oxygène traversant la membrane ou tenant compte des deux mécanismes (diffusion en volume et échanges de surfaces) dans le cadre d'un modèle mixte (Équation III.29).

$$j_{O_2} = \frac{-1}{1 + \left(1 + \frac{2L_c}{L}\right)} \frac{t_{el} \cdot t_{ion} \cdot \sigma_{total}}{16F^2} \frac{\Delta\mu_{O_2}^{total}}{L} \quad \text{Équation III.29}$$

où L_c (Équation III.30) est une grandeur appelée épaisseur caractéristique, correspondant à l'épaisseur pour laquelle la semi-perméation à l'oxygène est à la fois limitée par la diffusion en volume et les échanges de surface.

$$L_c = \frac{RT}{16F^2} \frac{t_{el} \cdot t_{ion} \cdot \sigma_{total}}{j_{ex}^{\circ}} \quad \text{Équation III.30}$$

où t_{el} et t_{ion} ($t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{el} + \sigma_{ion}}$) sont respectivement les nombres de transport électrique et ionique.

En règle générale, lorsque $L < 2L_c$ le flux d'oxygène est indépendant de l'épaisseur L et les échanges aux surfaces de la membrane sont majoritairement limitants.

III.3.7 Mesure de j_{O_2} en fonction des substitutions cationiques

III.3.7.1 Banc de mesure de la semi-perméation à l'oxygène des membranes

La semi-perméation à l'oxygène des différentes formulations synthétisées a été mesurée sur des membranes denses mises en forme par coulage en bande (comme expliqué dans le chapitre II). Les tests de semi-perméation à l'oxygène ont été réalisés avec un appareillage spécifique mis au point au sein du laboratoire (Figure III.9).

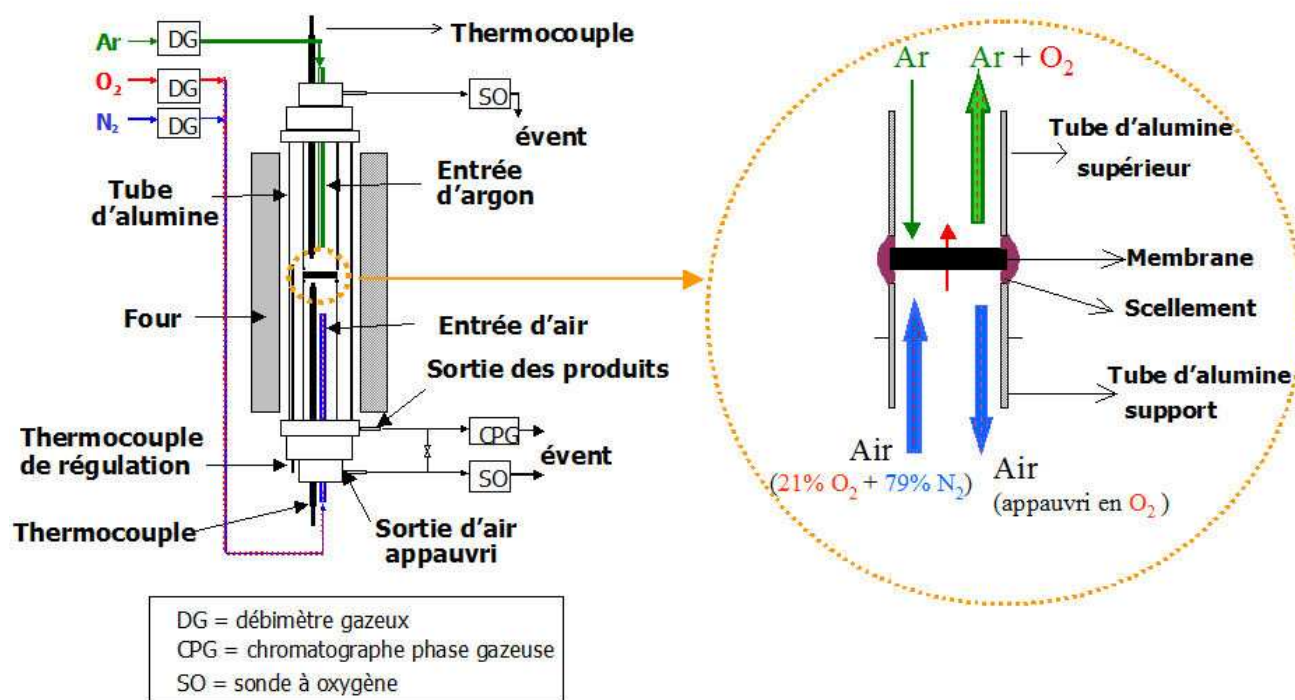


Figure III.9 : Schéma du banc de mesure de semi-perméation à l'oxygène.

Une membrane cylindrique est placée entre deux tubes en alumine. Cet ensemble est inséré dans un four tubulaire, puis porté à 1050°C pendant 30 minutes. Ce traitement thermique permet de faire fondre partiellement les préformes de scellement (anneaux de verre) préalablement placées entre la membrane et les tubes supports d'alumine. Le verre devient moins visqueux et permet de sceller de façon étanche la membrane entre les deux tubes en alumine. Après le scellement, la température du réacteur est redescendue à 900°C. La membrane est alors soumise à un flux d'air reconstitué avec un débit de 100 ml/min sur sa face inférieure et à un flux d'argon de 200 ml/min sur sa face supérieure. La membrane est ainsi soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène sur son épaisseur. Le flux d'oxygène traversant la membrane est calculé à partir de l'Équation III.31 en mesurant la quantité d'oxygène présente dans le flux d'argon avec une sonde à oxygène (Servomex Xentra 4100) ou un chromatographe en phase gazeuse (Varian, CP 3380).

$$j_{O_2} = \frac{C \times F}{S} \times \beta \quad \text{Équation III.31}$$

où j_{O_2} est le flux d'oxygène traversant la membrane (ml(STP)/cm²/min), C la concentration d'oxygène mesurée dans le flux d'argon (ppm), F le débit d'argon (ml/min), S la surface réelle (c'est à dire celle qui n'est pas masquée par le verre) de la membrane en contact avec les deux gaz (cm²), et β un coefficient de normalisation aux conditions normales de pression et de température (STP) (Équation III.32).

$$\beta = \frac{P_{mesurée} \times T_{(STP)}}{P_{(STP)} \times T_{mesurée}} \quad \text{Équation III.32}$$

Les performances de semi-perméation à l'oxygène sont mesurées entre 750 et 1000°C après trois jours de mise à l'équilibre suivant l'application du gradient de pression partielle d'oxygène. G. Etchegoyen [32] a en effet observé, sur le matériau LSGF₆₄₉₁, une période d'activation du flux d'oxygène traversant la membrane d'environ trois jours. Au cours de cette période, le flux d'oxygène traversant évolue de façon importante avant de se stabiliser. L'ensemble des matériaux étudiés dans notre étude présente le même comportement.

Mertins et coll. [69] ainsi que Shao et coll. [70] ont également observé pour des membranes et des réacteurs cette étape d'évolution, puis de stabilisation du flux d'oxygène. Ces auteurs attribuent cette étape à un temps d'activation du catalyseur dans le cas des réacteurs catalytiques et à un temps nécessaire pour la mise en équilibre du matériau qui constitue la membrane dense avec le gradient de pression partielle d'oxygène auquel elle est soumise à la température considérée.

Par nécessité de comparaison des performances des différentes formulations, les mesures ont été effectuées une fois l'état stationnaire atteint. Il en est de même lors des sauts de température effectués au cours des mesures. Les flux ont été suivis en temps réel avec un logiciel et enregistré une fois l'état stationnaire atteint.

La mesure n'est valable que si la membrane sépare de façon étanche les deux milieux gazeux. L'étanchéité du système peut être contrôlée de deux façons : soit en mesurant les débits d'entrée et de sortie des deux compartiments lors d'une mise en surpression de l'un des compartiments ; soit en contrôlant la présence d'azote dans l'argon par chromatographie en phase gazeuse.

III.3.7.2 Le scellement

III.3.7.2.1 Problématique liée à l'étanchéité

Pour séparer les deux milieux gazeux de façon étanche de part et d'autre de la membrane, les scellements utilisés doivent présenter une bonne mouillabilité sur le tube support en alumine et sur le matériau de la membrane céramique, un point de ramollissement supérieur à 1000°C dans le cas de nos mesures ainsi que des coefficients de dilatation intermédiaires entre l'alumine des tubes support (8.10^{-6}°C^{-1}) et la membrane céramique (de 10,0 à $32,0.10^{-6} \text{°C}^{-1}$). Trois voies sont possibles pour obtenir un scellement étanche à haute température entre une membrane céramique et un tube en alumine.

- La première technique consiste à braser ou souder la membrane céramique sur le tube support en utilisant un alliage comme Ti-Au-Cu ou Ni-Ag-Cu [71,72]. Cette méthode est difficilement envisageable dans un laboratoire car le scellement est permanent. De plus, les incompatibilités entre les tensions de surface font que le métal fondu ne mouille pas toujours la membrane, d'où des difficultés à obtenir des montages complètement étanches.

- La seconde voie, est l'utilisation d'un métal mou et inerte : l'or [73-76]. Comme dans la technique précédente, une difficulté est de mouiller à la fois l'alumine et la membrane céramique. L'étanchéité est obtenue en exerçant une pression sur la membrane pour écraser suffisamment l'anneau d'or au-dessus de la température de ramollissement. Il peut alors apparaître des contraintes induites par la compression et la dilatation différentielle entre la membrane, le tube support et le joint métallique pouvant provoquer des fissures durant les cycles thermiques. En outre, l'utilisation d'un métal comme l'or pour le scellement est onéreuse.

- La troisième méthode pour obtenir un ensemble membrane-tube support étanche, et celle utilisée dans cette étude, est décrite par Qi et coll. [77]. Il s'agit d'utiliser un mélange verre - céramique compatible avec la membrane et le tube support. L'avantage de ce mélange est d'avoir un scellement suffisamment fluide à haute température pour mouiller la membrane céramique et le tube support en alumine. Lorsque la température diminue ce type de scellement redevient assez visqueux pour assurer l'étanchéité dans la gamme de température à laquelle les membranes sont testées.

Des préformes annulaires de scellement, réalisées par coulage en bande à partir de poudre verre - céramique, permettent d'obtenir l'étanchéité entre 750 et 1020°C pendant plusieurs jours. La poudre verre - céramique est un mélange ternaire de verre borosilicaté DURAN[®], de céramique LSFG et de NaAlO₂. La poudre céramique améliore les compatibilités chimique et dilatométrique du scellement avec la membrane céramique du même type, tout en favorisant l'adhérence entre le tube support et la membrane. Le composé NaAlO₂ est un fondant qui favorise la mouillabilité ainsi que l'adhérence entre la membrane (du fait de l'affinité du sodium avec la structure pérovskite) et le tube support en alumine [77]. Les trois constituants sont mélangés intimement dans les proportions suivantes : 40m% de LSFG + 50m% de verre borosilicaté DURAN[®] ($\phi_{\text{grains}} < 40 \mu\text{m}$) + 10m% de NaAlO₂.

III.3.7.2.2 Caractérisation du scellement

La fusibilité du scellement peut être caractérisée par la méthode de la goutte sessile (ou goutte posée) [78,79]. Cette méthode de caractérisation, qui permet de suivre les paramètres de mouillage des liquides et des métaux fondus, est ici transposée pour suivre l'évolution de la fusibilité du scellement en fonction de sa composition.

Un plot de poudre du scellement compacté de 4 mm de diamètre et de 6 mm de haut positionné sur un substrat en alumine lisse et horizontal, est placé dans un four. L'évolution de la forme du plot est suivie avec l'augmentation de la température par une caméra CCD reliée à un ordinateur (Figure III.10). Un logiciel permet de suivre le profil de la goutte et de mesurer l'angle de contact de la goutte sur le substrat.

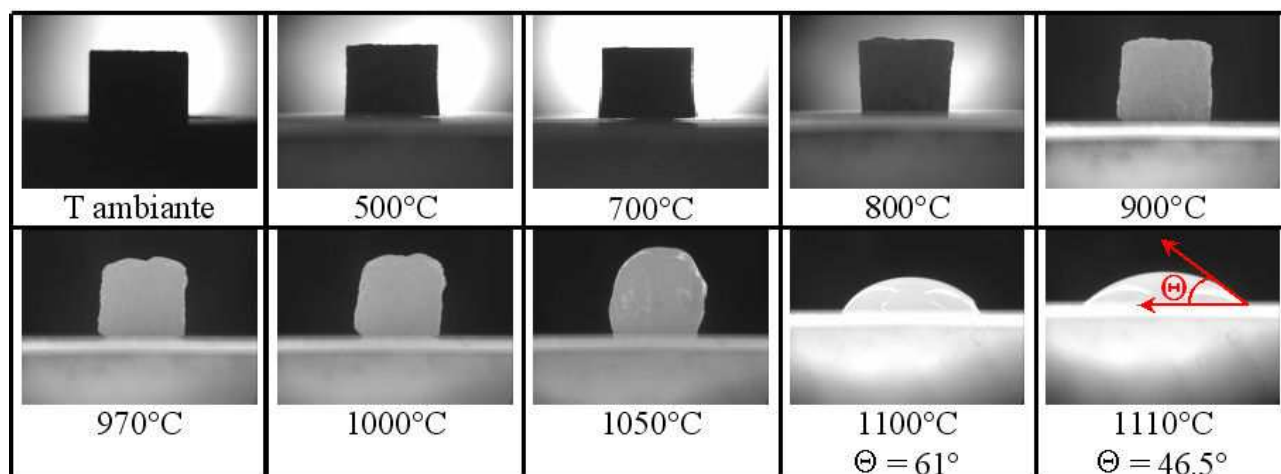


Figure III.10 : Evolution de la mouillabilité de la composition de scellement retenue avec la température.

La température pour sceller la membrane sur le tube support en alumine doit être choisie de sorte que la viscosité du scellement soit suffisante pour que le verre ne soit pas complètement écrasé sous le poids de la membrane. La température retenue pour sceller la membrane est 1050°C avec un palier de 30 minutes, suivi d'un refroidissement lent jusqu'à 900°C.

Ce traitement thermique appliqué, à des préformes annulaires de scellement permet d'obtenir l'étanchéité de chacun des compartiments gazeux et ainsi de mesurer le flux d'oxygène traversant la membrane.

III.3.8 Evolution de la semi-perméation à l'oxygène avec la formulation

Un préalable évident est de « comparer ce qui est comparable », c'est à dire des matériaux avec des microstructures similaires.

Les nombreuses études réalisées sur la semi-perméation à l'oxygène des conducteurs mixtes pour les CMR, montrent que la microstructure a une influence significative sur les performances des membranes. Toutefois, en fonction des auteurs et des matériaux, les conclusions divergent. Pour Karthon et son équipe, les matériaux $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ [80] et $\text{SrCo(Fe,Cu)FeO}_{3-\delta}$ [81] voient leur semi-perméation à l'oxygène augmenter avec la taille des grains de la microstructure de la membrane. Alors que Diethelm et coll. [82], ont observé une diminution de la conductivité ionique avec une augmentation de la taille des grains pour le matériau $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$. Etchegoyen et coll. [32,33], ont abouti à des conclusions similaires en faisant évoluer la microstructure d'une membrane de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$. Dans ce dernier cas, le flux d'oxygène traversant la membrane a été multiplié par 10 à 925°C avec une diminution de la taille moyenne des grains de 3,6 à 1,1 μm . Par conséquent, les mesures de semi-perméation à l'oxygène, seront réalisées à microstructure constante. En plus de la taille des grains, les joints de grains peuvent avoir une influence sur les performances de semi-perméation à l'oxygène. Ils peuvent être des chemins de conduction préférentiel, ou contribuer à la résistance de la diffusion de l'oxygène dans le volume de la membrane [83].

III.3.8.1 Contrôle de la taille des gains

Les conditions de frittage des différentes poudres LSFG étudiées ont été ajustées de sorte à obtenir des membranes présentant un taux de densification d'au moins 95% (déterminé par la méthode de la poussée d'Archimède) et une taille moyenne de grains de l'ordre de 1 μm . Pour avoir un grossissement granulaire, nous avons fait varier dans un premier temps la température du palier de frittage. Dans un second temps, la durée du palier a été contrôlé pour obtenir des grains de 1 μm . Ainsi, des microstructures avec des répartitions granulométriques proches ont été obtenues comme le montrent les Figures III.11 et III.12. Les cycles thermiques retenus pour obtenir ces microstructures sont présentés dans le Tableau III.2.

| Compositions | Température de frittage (°C) | Durée du palier (h) | Taille moyenne des grains (μm) | Densité relative (%) |
|----------------------|------------------------------|---------------------|---|----------------------|
| LSFG ₆₄₉₁ | 1250 | 5 | 0,90 | 98,9 |
| LSFG ₆₄₆₄ | 1300 | 2 | 0,91 | 99,0 |
| LSFG ₉₁₉₁ | 1300 | 6 | 0,80 | 97,8 |
| LSFG ₇₃₇₃ | 1350 | 9 | 1,06 | 99,0 |
| LSFG ₈₂₇₃ | 1350 | 10 | 1,10 | 98,7 |

Tableau III.2 : Taille moyenne des grains et densité relative des membranes LSFG en fonction des conditions de frittage.

Les distributions granulométriques ont été déterminées par analyse d'images MEB (SEM S-2500, Hitachi) traitées avec le logiciel Aphélon (Adcis, France). Pour chaque formulation, l'ensemble des images traitées représente environ 1000 grains. La méthode utilisée pour cette caractérisation est détaillée en annexe 1.

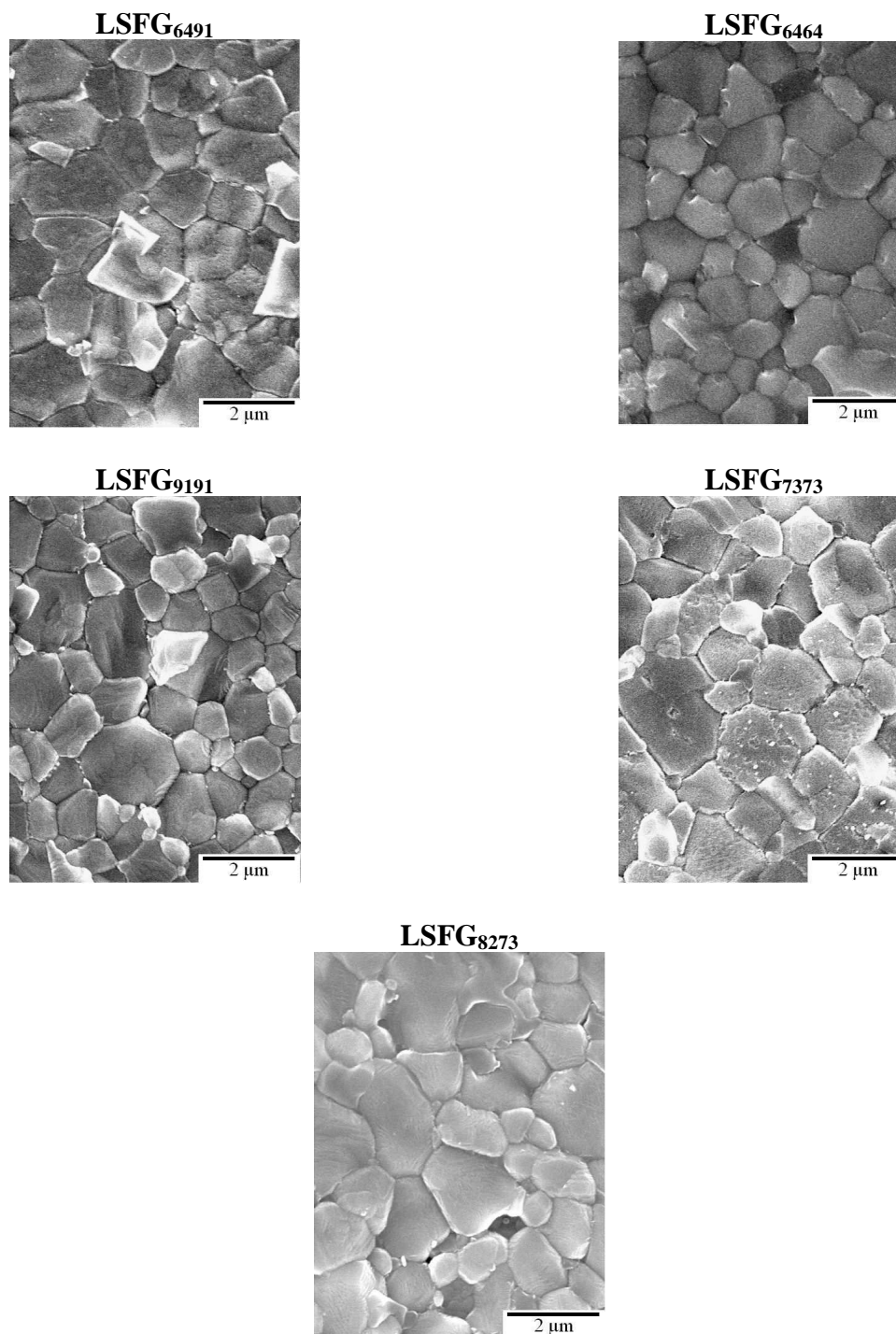


Figure III.11 : Micrographies des membranes LSGF à l'issue d'un frittage dans les conditions données dans le Tableau III.2.

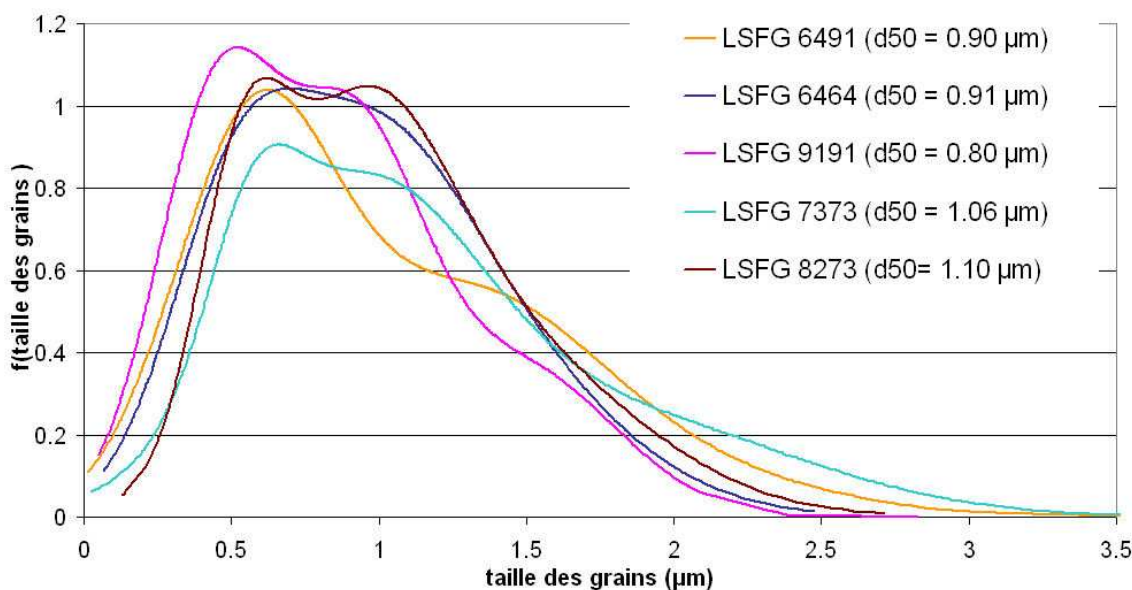


Figure III.12 : Distribution granulométrique des membranes LSFG₆₄₉₁, LSFG₆₄₆₄, LSFG₉₁₉₁, LSFG₇₃₇₃ et LSFG₈₂₇₃ après frittage dans les conditions données dans le Tableau III.2.

III.3.8.2 Mesure du flux d'oxygène

Les flux d'oxygène des matériaux LSFG étudiés ont été mesurés entre 750 et 1000°C sur des membranes denses de 1 mm d'épaisseur (Figure III.13). L'augmentation du flux d'oxygène (j_{O_2}) avec la température est la conséquence de l'augmentation de la concentration et de la mobilité des lacunes d'oxygène [84,85].

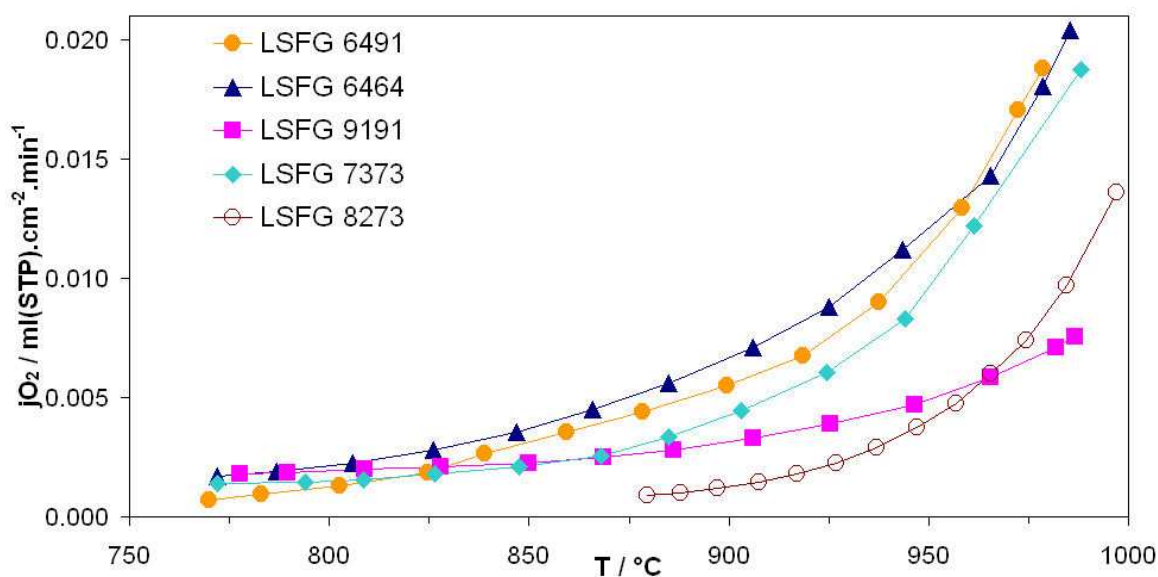


Figure III.13 : Evolution de la semi-perméation au travers des membranes LSFG avec la température et la substitution cationique.

En dessous de 850°C, les flux d'oxygène sont faibles (inférieures à 2.10^{-3} ml(STP).cm⁻².min⁻¹) et équivalents pour toutes les membranes. Au vue des courbes (Figure III.13), on peut considérer que pour les températures les plus basses ($T < 850^\circ\text{C}$) le flux d'oxygène est d'origine physique. A 980°C, la semi-perméation de LSFG₉₁₉₁ est environ 2,5 fois inférieure à celle des membranes LSFG₆₄₉₁ et LSFG₆₄₆₄. La membrane LSFG₇₃₇₃ présente une semi-perméation à l'oxygène intermédiaire par rapport aux autres formulations LSFG. Ces résultats confirment que la substitution du La par Sr augmente la diffusion de l'oxygène dans le matériau et ainsi la semi-perméation à l'oxygène à travers la membrane, ce qui peut être attribué à la création de lacunes d'oxygène.

III.3.9 Evolution des énergies d'activation en fonction de la substitution cationique et de la température

La diffusion de l'oxygène à travers une membrane dense est un phénomène thermiquement activé. Le flux d'oxygène peut alors être représenté sur un diagramme $\log(jO_2)=f(T)$, appelé diagramme d'Arrhenius. L'énergie d'activation du ou des mécanismes limitant le flux est accessible par la pente de la ou des droites, à partir de l'Équation III.33 :

$$\log(jO_2) = A + \frac{-E_a}{R \times \ln(10)} \times 1000/T \quad \text{Équation III.33}$$

où jO_2 est le flux d'oxygène mesuré (mol.cm⁻².s⁻¹), A une constante, E_a l'énergie d'activation du flux d'oxygène (kJ.mol⁻¹), R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314510$ J.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température (K⁻¹).

De nombreux conducteurs mixtes présentent un diagramme d'Arrhenius de leur flux d'oxygène ($\log(jO_2) = f(1/T)$) avec deux pentes différentes entre 700 et 1000°C. C'est le cas des matériaux comme La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3- δ} [82] ou (La_{0,9}Sr_{0,1})(Ga_{1-x}Ni_x)_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-y} avec $x = 0,25$ et $0,3$ [86]. Chaque pente est associée à une énergie d'activation qui correspond à un mécanisme gouvernant le flux d'oxygène traversant la membrane dans une gamme de température.

Pour toutes les membranes LSFG testées, deux pentes peuvent être observées, comme le montre la Figure III.14, à l'exception de LSFG₈₂₇₃. Le flux d'oxygène mesuré pour $T < 850^\circ\text{C}$ étant d'origine physique, il n'est pas activé thermiquement. Le changement de pente à haute température (vers 950°C), pourrait être attribué à une évolution du mécanisme contrôlant le flux d'oxygène en fonction de la température. Nous supposons que ce mécanisme limitant est associé soit aux échanges de surface, soit à la diffusion en volume de l'oxygène en fonction la température du réacteur [84,87].

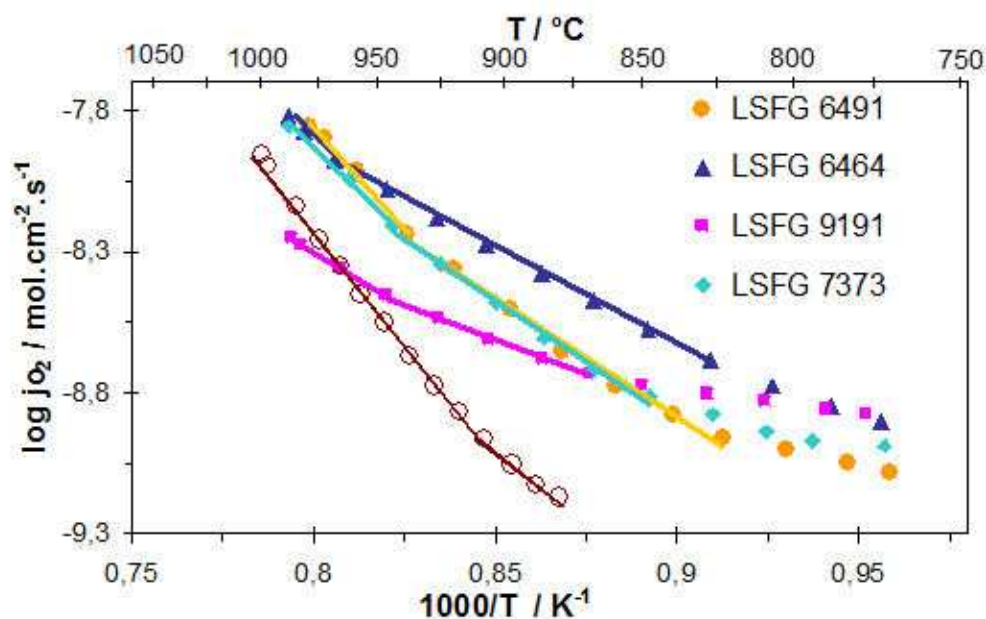


Figure III.14 : Diagramme d'Arrhenius du flux d'oxygène traversant les membranes LSGF.

L'évolution des énergies d'activation calculées à partir de l'Équation III.33 ne semble suivre aucune tendance en fonction de la nature et du taux de substitution cationique (Tableau III.3). Pour les matériaux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (avec $0,1 < x < 0,4$), Ten Elshof et coll. [88] ont calculé des énergies d'activation du flux d'oxygène variant de 170 à 210 kJmol^{-1} entre 850 et 1050°C. Ces énergies sont du même ordre de grandeur que les énergies E_{a1} et E_{a2} calculées pour les matériaux LSGF dans notre étude. Les énergies d'activation calculées pour les matériaux LSGF (Tableau III.3) ne sont données qu'à titre indicatif en raison de la gamme de mesure réduite.

| Compositions | E_a (kJ.mol^{-1}) | |
|----------------------------|--------------------------------|----------|
| | E_{a1} | E_{a2} |
| LSFG₆₄₉₁ | 161 | 279 |
| LSFG₆₄₆₄ | 135 | 230 |
| LSFG₉₁₉₁ | 102 | 151 |
| LSFG₇₃₇₃ | 170 | 255 |
| LSFG₈₂₇₃ | - | 308 |

Tableau III.3 : Energies d'activation des différentes compositions LSGF étudiées en fonction de la température calculées à titre indicatif.

III.3.10 Discussion

Lee et coll. [84], ont mesuré à 900°C sous un gradient air / hélium ($p_{O_2}'' \sim 10^{-6}$ atm) des flux d'oxygène de l'ordre de $0,025 \text{ ml(STP).cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ pour une membrane de type $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{3-\delta}$ et $0,15 \text{ ml(STP).cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ pour une membrane de type $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) avec une épaisseur de 1,7 mm. Un flux d'oxygène de $1,1 \text{ ml(STP).cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ a été mesuré par Teraoka pour le matériau $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ avec une membrane de 1 mm d'épaisseur à 900°C sous un gradient air / hélium ($p_{O_2}'' \sim 10^{-6}$ atm) [89].

Il est nécessaire de préciser l'épaisseur de la membrane, car elle est un paramètre important sur les performances de la membrane (Équation III.24) [80,90]. Le flux d'oxygène peut être normalisé sur l'épaisseur de la membrane ($j_{O_2} \times L$). On parle alors de flux spécifique d'oxygène.

Nos matériaux ($\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$) avec $0 < x \leq 0,4$ et $0 < y \leq 0,4$, présentent à 900°C des flux d'oxygène compris entre $0,003$ et $0,007 \text{ ml(STP).cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ avec des membranes de 1 mm d'épaisseur sous un gradient air / argon ($p_{O_2}'' \sim 10^{-5}$ bar). Les flux mesurés pour nos matériaux LSFG sont inférieurs d'au moins un ordre de grandeur par rapport à ceux présentés ci-dessus en gardant en mémoire la différence de gradient de p_{O_2} . Cependant, les pérovskites de types LSCF présentent une stabilité chimique plus faible que nos matériaux sous atmosphère réductrice. La nature et la concentration des cations substituant le lanthane et le fer conditionnent non seulement les performances en terme de flux mais aussi la stabilité dimensionnelle et chimique de la structure cristalline. Rappelons, qu'il nous faut trouver le meilleur compromis entre performances (flux d'oxygène) et stabilité de la membrane.

Dans le cas des conducteurs mixtes, trois modèles sont généralement utilisés pour décrire la semi-perméation à l'oxygène (Figure III.15). Dans le modèle classique, il n'y a qu'un mécanisme qui commande le flux d'oxygène avec une seule pente dans le digramme d'Arrhenius (Figure III.15(a)).

Dans le cas de nos matériaux LSFG, les changements de pente sur le diagramme d'Arrhenius (Figure III.14) mettent en évidence différents mécanismes de transport intervenant dans la semi-perméation de l'oxygène à travers la membrane dense en fonction de la température.

Dans la littérature, deux cas sont considérés :

- les mécanismes fonctionnant en série (Figure III.15-(a et b))
- les mécanismes fonctionnant en parallèle (Figure III.15-(c))

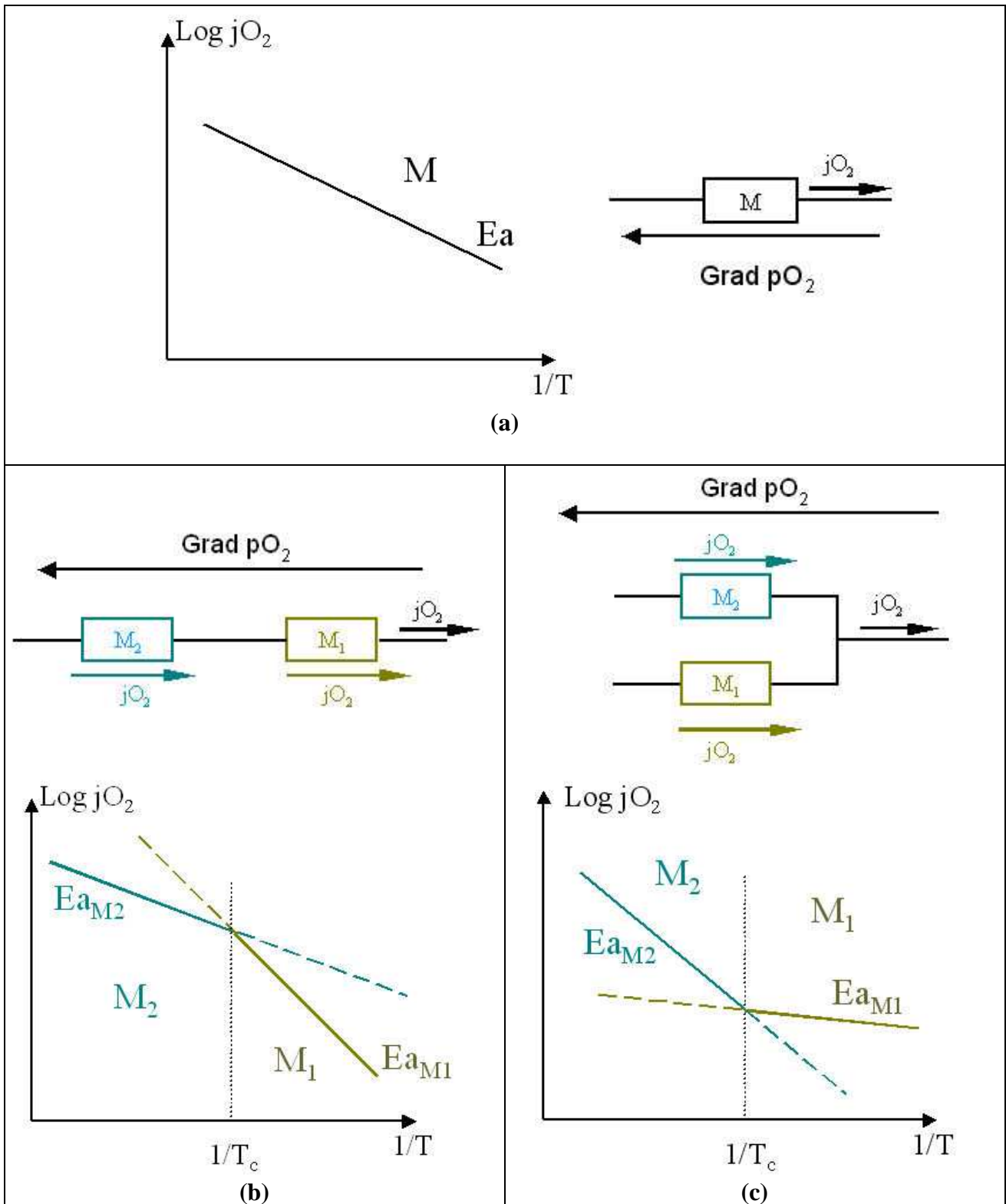


Figure III.15 : Modélisation des mécanismes limitants le flux d'oxygène avec la température
 (a) un mécanisme limitant ; (b) deux mécanismes limitants en série;
 (c) deux mécanismes limitants en parallèle.

Dans un modèle en série, le mécanisme avec la cinétique la plus lente limite le flux d'oxygène. Dans ce cas, à basse température, le flux d'oxygène est contrôlé par le mécanisme

possédant l'énergie d'activation la plus élevée, comme l'illustre la Figure III.15-(a et b). Pour $T < T_c$ (température de changement de mécanisme), M_1 est prédominant sur M_2 , alors que pour $T > T_c$, le flux d'oxygène traversant la membrane dense est gouverné par le mécanisme M_2 . C'est le cas des matériaux comme $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{Ga}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [86] ou encore $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (Figure III.16) [84].

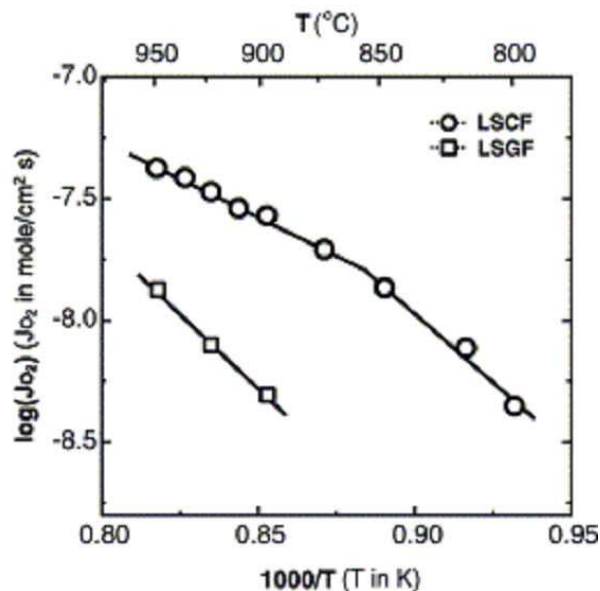


Figure III.16 : Droite d'Arrhenius du flux d'oxygène des membranes (épaisseur = 1,7 mm) $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) et $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGF) sous un gradient air / hélium d'après Lee et coll. [84].

Dans le modèle en parallèle, le mécanisme avec la cinétique la plus rapide contrôle la semi-perméation à l'oxygène à travers la membrane. Dans cette configuration, le flux d'oxygène est contrôlé par le mécanisme possédant l'énergie d'activation la plus faible à basse température (Figure III.15-(c)). Pour $T < T_c$, le mécanisme M_1 contrôle le flux d'oxygène, et pour $T > T_c$, M_2 est le mécanisme de transport dominant par rapport à M_1 .

Les flux d'oxygène à travers nos matériaux LSGF correspondraient alors à deux mécanismes de transport fonctionnant en parallèle (Figure III.14), comme c'est le cas du matériau $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}(\text{Ga}_{0,7}\text{Cr}_{0,3})_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ [86].

L'identification des différents mécanismes limitant le flux d'oxygène en fonction de la température, nécessite des analyses complémentaires en vue de dissocier les phénomènes d'échange de surface et de diffusion en volume de la membrane.

La première technique est de modifier les surfaces par une couche catalytique de manière à accroître les cinétiques d'échange de surface et déterminer les gammes de températures pour lesquelles les échanges de surface et la diffusion en volumes sont prédominants. Le dépôt d'une couche catalytique sur une ou les deux surfaces de la membrane permettra de comparer les énergies d'activation à celles calculées pour une membrane dense seule. Si une diminution d'énergie d'activation est observée par rapport à celles de la membrane dense, on pourra conclure que l'on a agit sur le mécanisme limitant qui doit être de surface.

La deuxième technique est d'utiliser une électrode en zircone et une électrode d'or en contact avec la surface pour évaluer la contribution des échanges de surface et de la diffusion en volume avec la température, comme décrit par Guillodo et Fouletier [62,91,92] en utilisant le montage décrit en Figure III.17. Le principe de cette technique est proche de celui décrit pour la semi-perméation à l'oxygène (§ III.3.7.2).

L'activité de l'oxygène à la surface de la membrane est évaluée en mesurant la différence de potentiel entre l'électrode d'or et l'électrode munie d'une pointe en zircone. La pointe zircone est en équilibre avec le potentiel électrochimique du gaz à proximité de la surface de la membrane, tandis que la pointe d'or est en contact avec la membrane et en équilibre avec le potentiel électrochimique à la surface de la membrane. La différence de potentiel entre ces deux électrodes correspond donc à la différence d'activité de l'oxygène liée aux échanges de surface de la membrane.

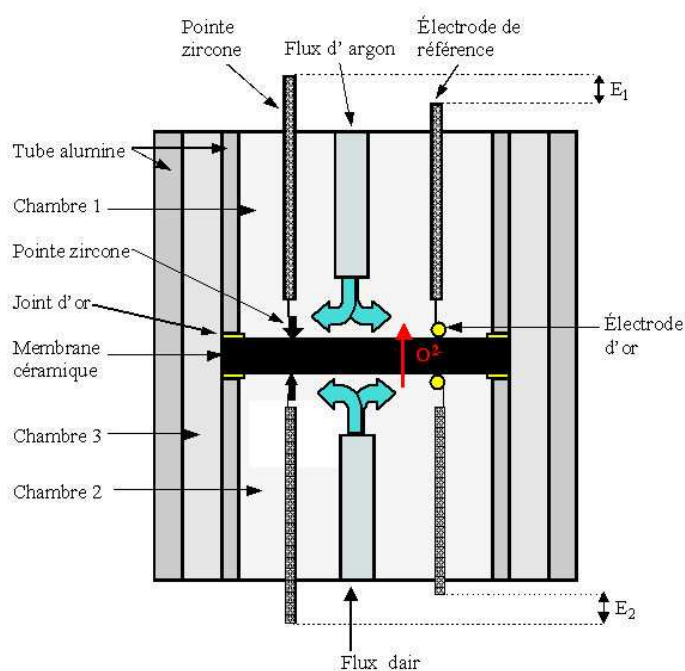


Figure III.17 : Schéma du banc de mesure de l'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane.

III.3.11 Choix d'une composition

Les membranes pour les CMR sont perméables à l'oxygène avec une sélectivité totale du fait de la présence de lacunes d'oxygène (conductivité ionique) au sein de leur structure. Au cours de leur utilisation, elles sont soumises à un gradient de pression partielle d'oxygène. Ce gradient de pO_2 est à l'origine de la création de contraintes mécaniques dans l'épaisseur de la membrane du fait

de la différence de dilatation thermique et particulièrement de la dilatation chimique existant entre la face soumise au flux d'air et celle balayée par un gaz de plus faible pO_2 (gaz naturel).

L'amplitude de ces dilatations entre les deux faces génère des contraintes pouvant créer des fissures dans la membrane, et mener à sa destruction (Figure III.18). De plus, l'étanchéité du système est nécessaire pour la synthèse de syngas. Une fissuration de la membrane entraînerait la combustion du gaz naturel suite à son mélange avec l'air à haute température. Ces considérations conditionnent le choix du matériau qui doit impérativement présenter une faible dilatation induite chimiquement avec la pression partielle d'oxygène.

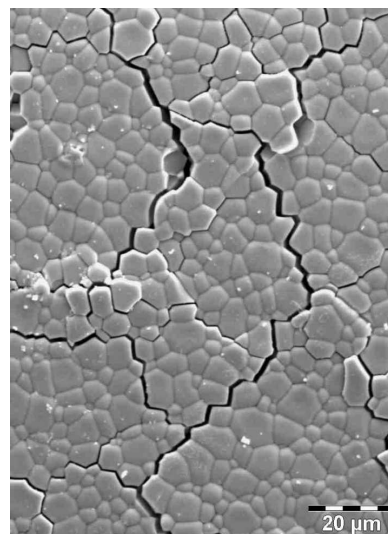


Figure III.18 : Fissures dans une membrane LSGF générés par la différence de dilatation chimique induite par le gradient de pO_2 .

Parmi les formulations des matériaux synthétisés dans notre étude, $La_{0,7}Sr_{0,3}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ (LSFG₇₃₇₃) et plus particulièrement $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ (LSFG₈₂₇₃) semblent être de bons candidats pour la réalisation de la membrane dense. Bien que les performances de LSFG₈₂₇₃ en terme de flux à l'oxygène soient inférieures à celles d'autres matériaux étudiés (LSFG₆₄₉₁, LSFG₆₄₆₄ ... (Figure III.13)), ce dernier matériau a été retenu en raison de sa stabilité dimensionnelle (plus particulièrement entre 870 et 1000°C) pour la réalisation de la membrane dense d'un réacteur tricouche.

III.4 Conclusion

L'étude dilatométrique menée sur les matériaux $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ avec l'évolution des taux de substitution du cation La^{3+} par Sr^{2+} et des cations fer par le Ga^{3+} a permis de mettre en évidence les rôles des différents cations sur la stabilité dimensionnelle du matériau en fonction du couple (T ; $p\text{O}_2$). Des résultats obtenus, deux matériaux : LSFG_{7373} et LSFG_{8273} se distinguent en raison de leurs bonnes stabilités dimensionnelles en température sous gradient de O_2 . Le matériau LSFG_{8273} a été retenu plutôt que LSFG_{7373} pour la réalisation de la membrane dense en raison de sa stabilité dimensionnelle et de son taux de lanthane qui est favorable à une bonne stabilité chimique sous un flux de méthane.

La comparaison des flux d'oxygène des matériaux $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ a montré que les performances sont d'autant plus importantes que le taux de substitution du lanthane par le strontium est élevé. Par contre, la stabilité dimensionnelle diminue lorsque que le taux de strontium (x) augmente.

Deux mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane ont été mis en évidence en fonction de la température à partir des diagrammes d'Arrhénius. Mais ces mécanismes n'ont pas été clairement identifiés. Des analyses complémentaires, comme la mesure de l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane, devraient permettre d'identifier les domaines de température pour lequel le flux d'oxygène est limiter par les échanges de surface ou la diffusion en volume.

Le chapitre suivant, est consacré à l'étude approfondie des performances et de la stabilité du matériau retenu pour la membrane dense : LSFG_{8273} .

**CHAPITRE IV / CARACTERISATIONS DE LA
COMPOSITION RETENUE ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$)
POUR L'ELABORATION DE LA MEMBRANE
DENSE**

IV.1 Introduction

Le matériau LSFG₈₂₇₃ a été synthétisé en grande quantité par spray pyrolysis par Pharmacie Centrale de France comme indiqué dans le chapitre II, en vue de réaliser des membranes tubulaires pour des tests sur des pilotes de démonstration.

L'objectif de ce chapitre est d'établir un corpus de données sur ce matériau de référence, qui servira à optimiser l'architecture et les performances du réacteur catalytique membranaire.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur le comportement dilatométrique et la stabilité chimique du matériau sous air et sous azote.

Dans un second temps, l'étude traite de l'influence de la microstructure du matériau sur ses performances de semi-perméation à l'oxygène.

Le dernier point de cette étude présente les performances des différentes architectures de réacteur en vue d'améliorer les rendements de production de syngas à partir du méthane.

IV.2 Evolution structurale de LSFG₈₂₇₃ avec la température et la pression partielle d'oxygène.

La structure du matériau LSFG₈₂₇₃ a été étudiée par diffraction des rayons X en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température afin d'évaluer sa stabilité structurale sous conditions opératoires.

IV.2.1 Technique expérimentale

L'étude de LSFG₈₂₇₃ par diffraction des rayons X à haute température a été réalisée* sur un échantillon pulvérulent calciné à 1250°C pendant deux heures sous air. Le diffractomètre utilisé pour mener cette étude est un Bruker D8 équipé d'une cellule haute température HTK 1200N et d'un détecteur Vantec. Les diffractogrammes ont été réalisés en utilisant la radiation K α du cuivre dans une gamme d'angle $20^\circ < 2\theta < 100^\circ$ avec un pas de $0,0148^\circ$. L'étude a été menée entre la température ambiante et 900°C avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5°C/min. Les diffractogrammes ont été acquis entre l'ambiante et 900°C tous les 100°C avec un palier de stabilisation de 15 minutes avant chaque acquisition. A 900°C, un palier de 10h a été effectué et des mesures ont été réalisées toute les heures sous air et sous azote.

Les diffractogrammes ont été traités avec le logiciel Fullprof pour déterminer les paramètres de maille et le groupe d'espace de LSFG₈₂₇₃.

IV.2.2 Résultats de la diffraction des rayons X en température

La structure cristalline de LSFG₈₂₇₃ évolue avec la température et la pression partielle d'oxygène comme le montre la Figure IV.1.

* grâce à l'aimable contribution de Madame Caroline PIROVANO, Maître de Conférences au laboratoire "Unité de Catalyse et de Chimie du Solide" (Lille).

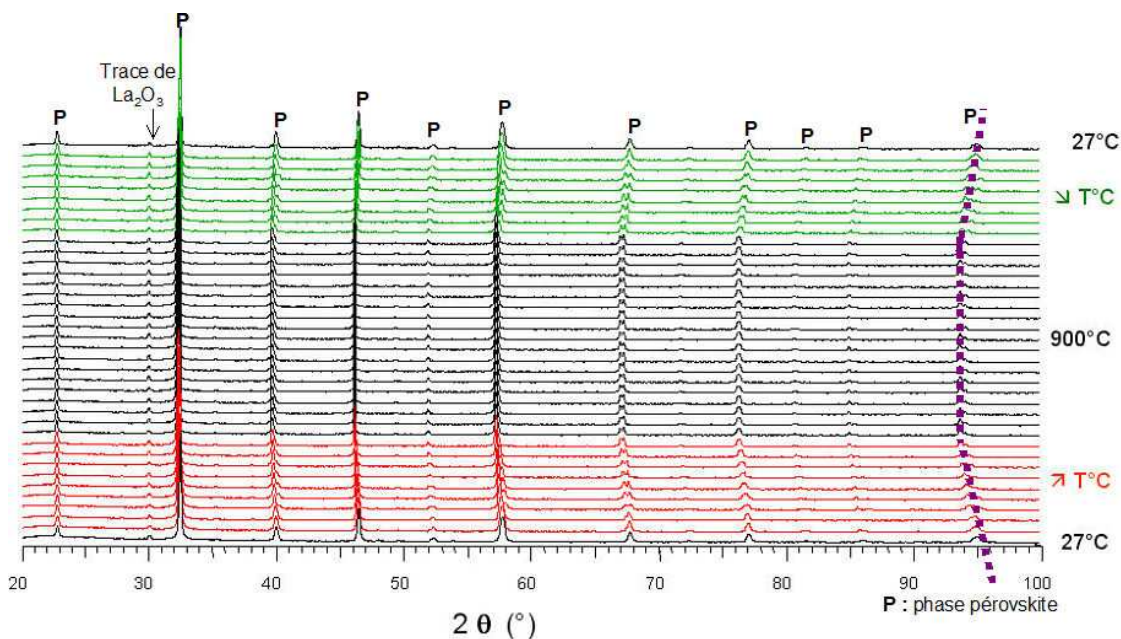


Figure IV.1 : Exemple d'évolution des diffractogrammes de $LSFG_{8273}$ sous air avec la température.

Au cours de la montée en température, les pics se déplacent vers les petits angles, montrant ainsi une dilatation de la maille cristalline avec la température (Figure IV.1). La superposition des diffractogrammes à température ambiante avant et après le cycle thermique sous air indique que cette dilatation est réversible. Sous azote, $LSFG_{8273}$ a un comportement similaire mais avec une amplitude de déplacement plus importante. Après la descente en température sous azote, une légère hystérèse à l'ambiante subsiste (Figure IV.2).

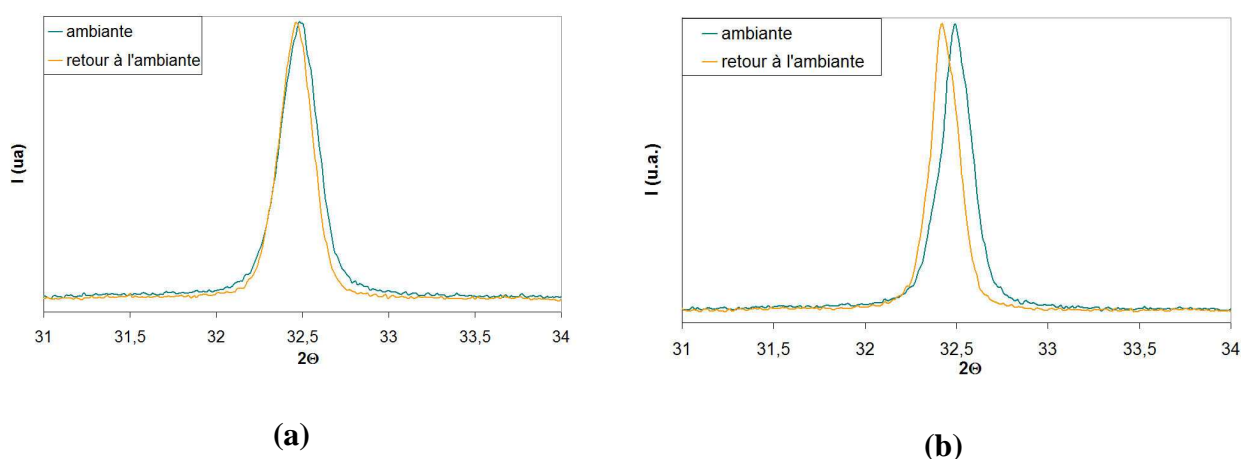


Figure IV.2 : Comparaison du pic (020) de $LSFG_{8273}$ à température ambiante avant et après le cycle thermique sous (a) air (détail de la Figure IV.1) et (b) sous azote.

Au-delà de 300°C, des dédoublements des pics diffractant à $2\theta \sim 40^\circ$, 57° (Figure IV.3) et 67° sont observés. Ces dédoublements mettent en évidence une évolution de la phase pérovskite LSFG_{8273} , qui toutefois est réversible avec la température et indépendante de la $p\text{O}_2$. En effet, ce phénomène a lieu à la fois sous air et sous azote.

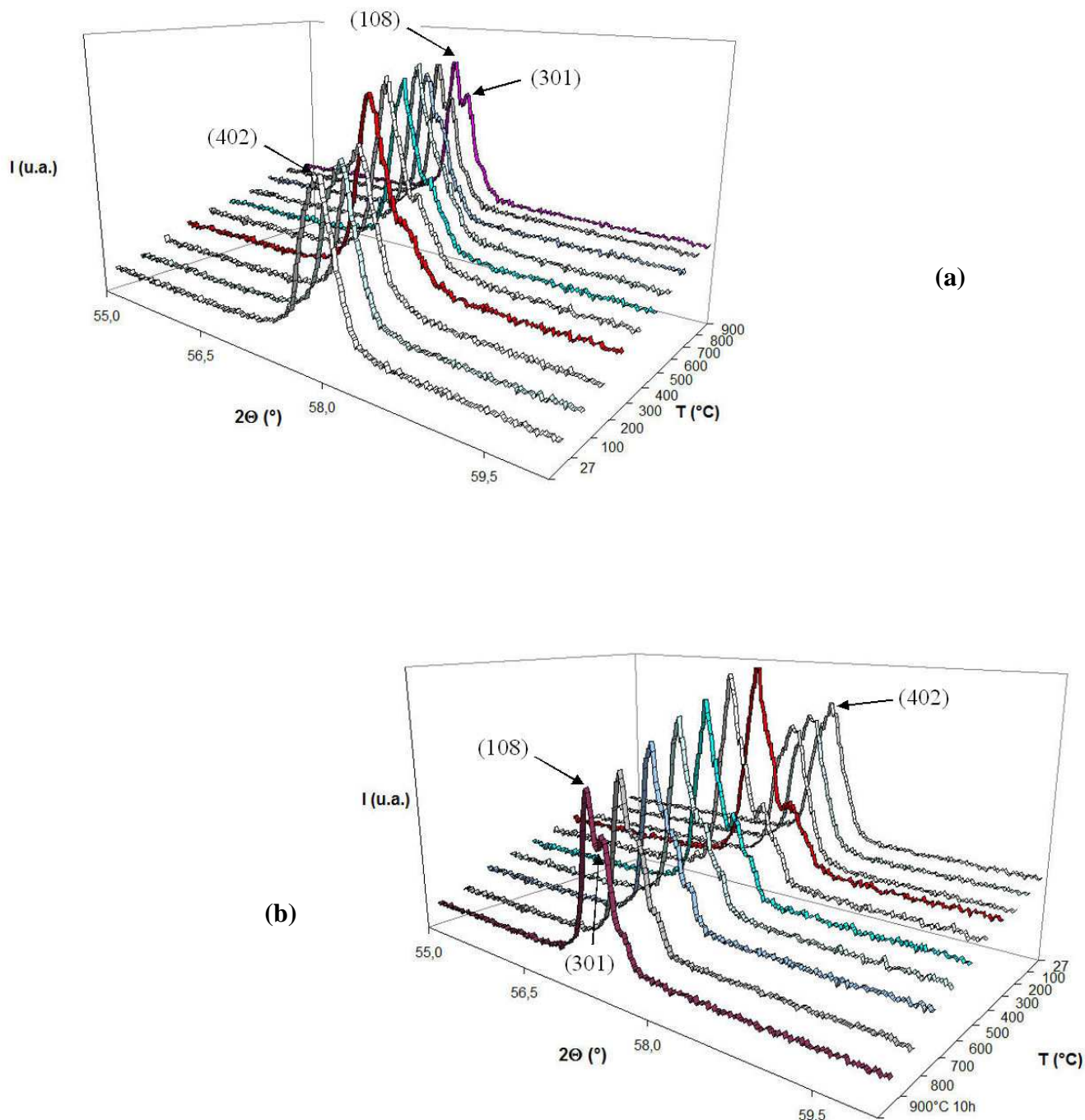


Figure IV.3 : Exemple de dédoublement d'un pic diffracté de LSFG_{8273} sous azote au cours de (a) la montée et (b) de la descente en température .

Sous air et sous azote, LSFG_{8273} a une symétrie cristalline monoclinique (groupe d'espace P2/c) de l'ambiante à environ 250°C. Entre 200 et 300°C la maille élémentaire devient rhomboédrique (groupe d'espace R-3c) (Figure IV.4). Au cours de la transition de phase sous air et sous azote, les paramètres de maille évoluent de façon anisotrope. Le paramètre de maille a diminue de façon particulièrement importante (entre 200°C et 300°C) alors que b et c augmentent avec la température (Figure IV.5).

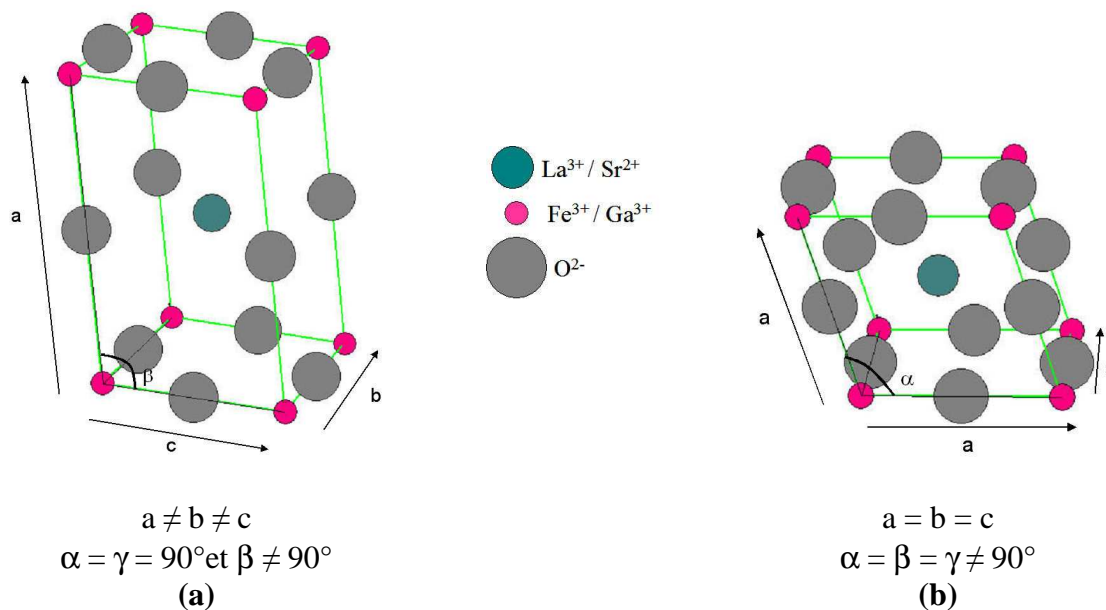


Figure IV.4 : Distorsion monoclinique \rightarrow rhomboédrique de LSFG_{8273} à 250°C.

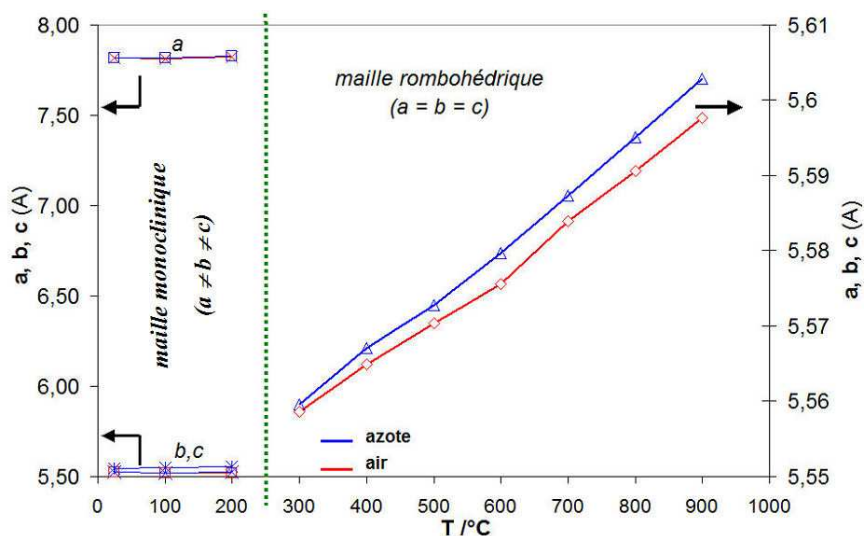


Figure IV.5 : Evolution des paramètres de maille (a , b , c) de LSFG_{8273} avec la montée en température sous air et sous azote.

IV.2.3 Discussion

L'évolution de la symétrie cristalline est vraisemblablement induite par la réduction du Fe^{4+} en Fe^{3+} . Des investigations par spectroscopie Mossbauer (qui n'ont pas pu être réalisées dans le cas de cette étude) permettraient de suivre l'évolution des cations fer.

Lorsque la température augmente, à partir de 250°C la structure cristalline passe d'une symétrie monoclinique à une symétrie rhomboédrique. De plus, l'évolution de la symétrie cristalline n'est pas sans effet sur la rigidité des liaisons du sous réseau cationique du Fe et du Ga, ce qui aura une influence notable sur les propriétés mécaniques de LSFG_{8273} . Julian et coll. [29] ont mis en évidence une évolution du module d'Young avec la température, et en particulier lors du changement de structure cristalline monoclinique \rightarrow rhomboédrique, pour le matériau LSFG_{8273} .

D'autres études montrent une évolution de la maille élémentaire des matériaux de type $\text{La}_{(1-X)}\text{Sr}_X\text{Fe}_{(1-Y)}\text{Ga}_Y\text{O}_{3-\delta}$ avec la température. Koutcheiko et coll. [93] ont observé le changement structural d'une maille rhomboédrique à cubique vers 600°C pour le matériau $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$. Les auteurs attribuent ce changement de symétrie, associé à une augmentation de volume, à la réduction des cations Fe (Fe^{4+} ; Fe^{3+} ; Fe^{2+}) avec la température. McIntosh et coll. [94] ont observé une influence de la température et de la $p\text{O}_2$ sur la symétrie de la maille élémentaire du matériau $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Ce matériau présente une symétrie cubique avec un groupe d'espace Pm-3m dans l'air à température ambiante. Sous azote, la symétrie cristalline de ce matériau évolue entre 300 et 700°C vers une maille orthorhombique, associée à la formation d'une structure brownmillerite. Entre 700 et 800°C , ce même matériau retrouve sa structure cubique de départ. Des comportements similaires ont été observés par Wang et coll. [95] pour les matériaux $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Pour ces auteurs, les transitions de phases réversibles observées entre 30 et 1000°C sont induites par le changement de valence des cations et par la formation de lacunes d'oxygène.

Les phénomènes observés au cours de l'étude par diffraction des rayons X en température et sous atmosphère ont été confirmés par des mesures dilatométriques.

IV.2.4 Comportement dilatométrique de LSFG_{8273}

Les mesures dilatométriques du matériau LSFG_{8273} synthétisé par voie pyrosol, en fonction de la $p\text{O}_2$, montrent un comportement comparable sous air et sous azote (Figure IV.6) jusqu'à environ 700°C .

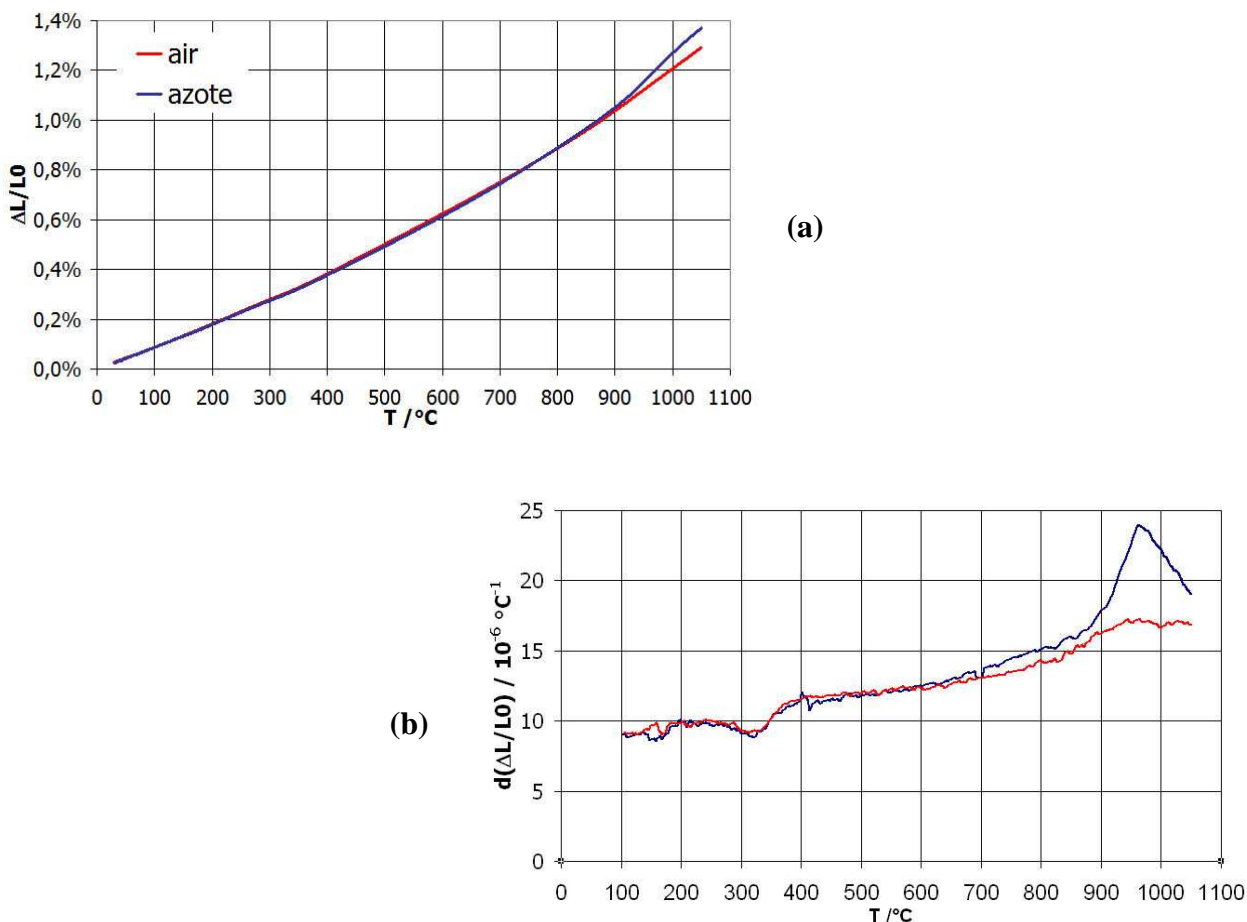


Figure IV.6 : Comportement dilatométrique de LSGF₈₂₇₃ (synthétisée par voie pyrosol) sous air et sous azote (a) courbe dilatométrique ; (b) dérivé de la courbe de dilatation.

La dérivée de la courbe de dilatation, qui correspond au coefficient d'expansion thermique (CET) en tout point (Figure IV.6 (b)), montre la présence d'un pic débutant vers 250°C et terminant à 400°C. La dilatation calculée à partir du volume de la maille cristalline (Équation IV.1) est en accord avec les mesures au dilatomètre sur des échantillons massifs entre 300 et 900°C (Tableau IV.1). Cependant, ces valeurs entre 600 et 900°C sous azote sont quelques peu différentes. Cet écart peut être vraisemblablement imputé à une différence de sous stœchiométrie entre les échantillons utilisés pour la diffraction des rayons X et la dilatométrie. En effet, les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur de la poudre qui a une surface d'échange plus importante que le matériau massif utilisé en dilatométrie.

$$CET_{DRX} = \frac{(V - V_{300^{\circ}C}) / V_{300^{\circ}C}}{\Delta T} \quad \text{Équation IV.1}$$

où V est le volume de la maille à la température T et $V_{300^{\circ}C}$ le volume à 300°C, la température prise comme température de référence.

| CET (10^{-6}°C) | 300 - 600°C | | 600 - 900°C | |
|--|-------------|-------|-------------|-------|
| | air | azote | air | azote |
| Calculée à partir du volume de la maille rhomboédrique entre 300-900°C | 11,7 | 13,0 | 16,1 | 17,0 |
| Mesure dilatométrique | 11,9 | 12,4 | 16,0 | 19,0 |

Tableau IV.1 : Comparaison des coefficients de dilatation mesurés au dilatomètre et calculés à partir de l'évolution du volume de maille par diffraction des rayons X en température et sous atmosphère contrôlée.

La dilatation induite par le changement de phase pour $T < 300^{\circ}\text{C}$ peut être préjudiciable dans le cadre d'une application industrielle. Une variation importante de la dilatation peut engendrer des contraintes mécaniques lors d'une montée et descente en température du réacteur, ce qui est défavorable à la stabilité dimensionnelle du matériau et à la durée de vie du réacteur.

Un second pic avec une intensité plus importante est observé à partir de 900°C avec un maximum à 950°C , notamment sous azote. Ces températures sont typiquement les températures industrielles pour le fonctionnement des CMR. Par contre à ces températures, le matériau est moins rigide et plus apte à accommoder les différences de coefficients de dilatation, et ainsi les contraintes qui en découlent.

IV.2.5 Evolution de la semi-perméation à l'oxygène avec la microstructure

L'objectif de cette partie est de mieux comprendre l'évolution de la semi-perméation à l'oxygène du matériau LSFG_{8273} en fonction de sa microstructure. Selon les matériaux, la semi-perméation à l'oxygène évolue de façon différente en fonction de la taille des grains [33,80,82,96]. Le grossissement des grains a été contrôlé en jouant sur les paramètres de frittage (température et durée du palier) comme illustré dans le Tableau IV.2.

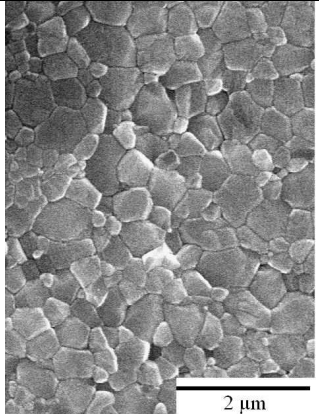
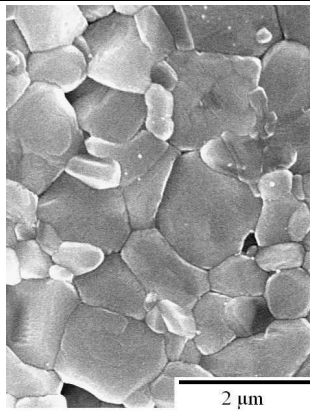
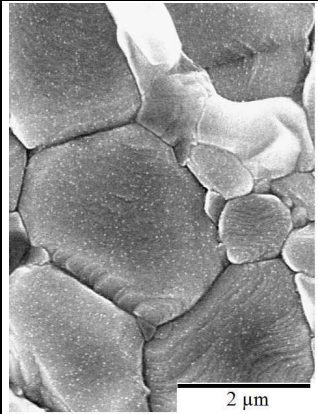
| Condition de frittage | 1250°C / 2h | 1350°C / 10h | 1400°C / 10h |
|--------------------------------|---|--|---|
| Densité relative | 99 % | 98 % | 96 % |
| Taille moyenne des grains (µm) | 0,47 | 0,95 | 1,70 |
| Micrographie |  |  |  |

Tableau IV.2 : Conditions de frittage et microstructures correspondantes de membranes LSFG₈₂₇₃.

Les membranes obtenues à l'issue de ces trois traitements thermiques présentent des microstructures denses et homogènes avec des répartitions granulométriques différentes (Figure IV.7). Les tailles moyennes des grains des microstructures obtenues sont : 0,47 ; 0,95 et 1,70 µm.

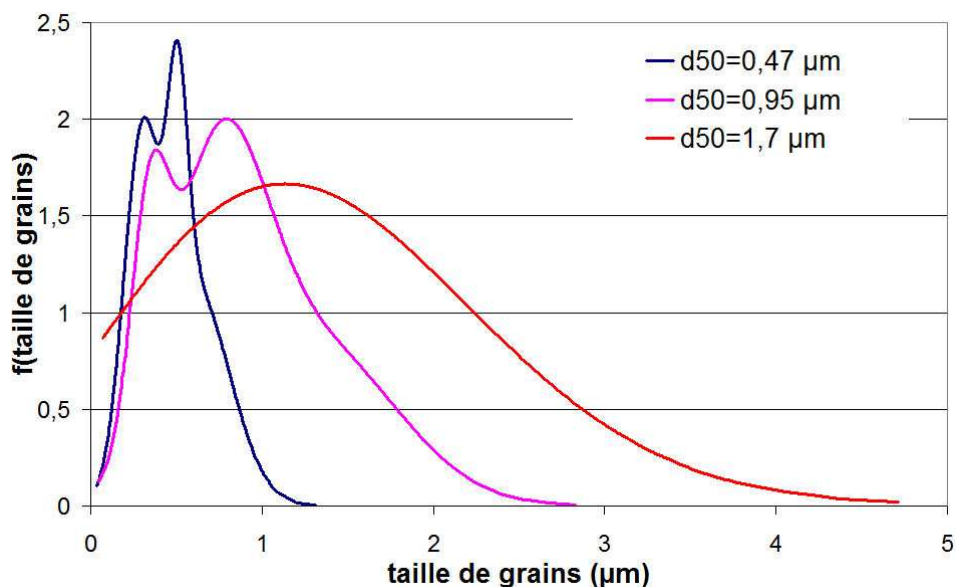


Figure IV.7 : Distributions granulométriques de membranes LSFG₈₂₇₃ en fonction des conditions de frittage présentées dans le Tableau IV.2.

Les mesures de semi-perméation à l'oxygène réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites dans le § III.3.7.1, montrent que le flux d'oxygène (j_{O_2}) est plus élevé pour la membrane présentant la microstructure la plus fine (Figure IV.8-(a)).

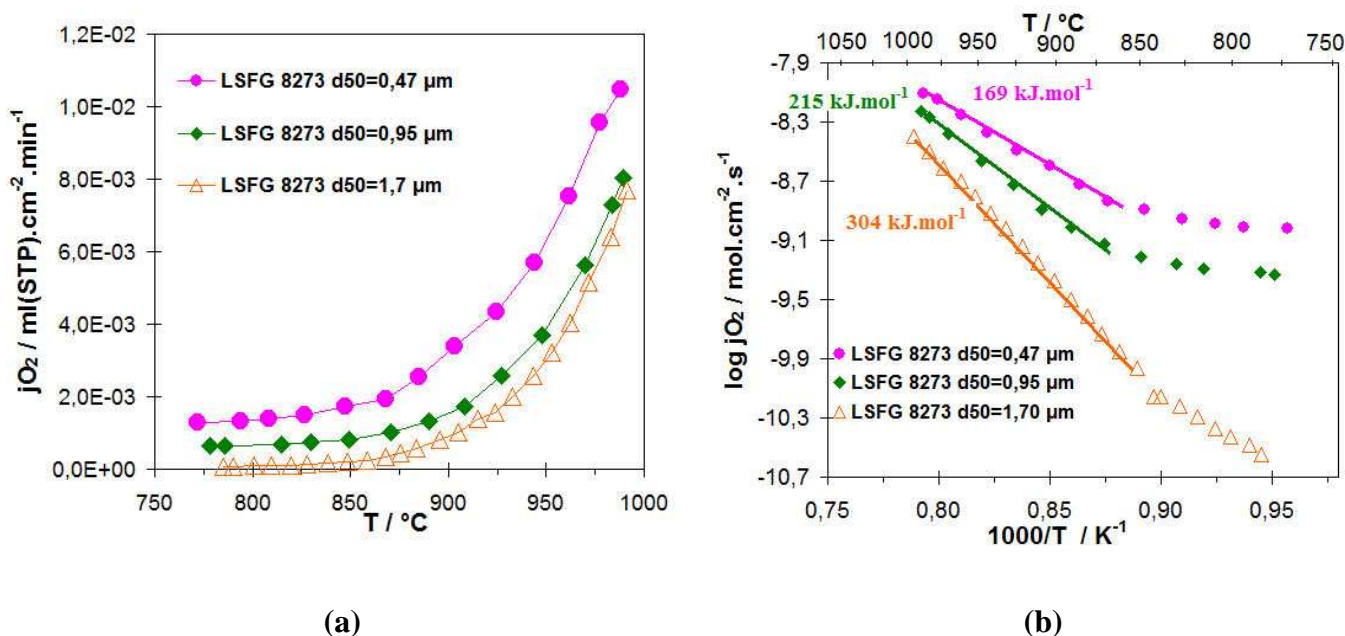


Figure IV.8 : Influence de la microstructure sur la semi-perméation à l'oxygène de LSFG₈₂₇₃ - Evolution du (a) flux d'oxygène et (b) des énergies d'activation avec la température et la microstructure.

Les énergies d'activation, calculées à partir des flux d'oxygène, évoluent pour chacune des trois membranes LSFG₈₂₇₃ dans la gamme de température étudiée (Figure IV.8-(b)). Ces résultats suggèrent que le mécanisme contrôlant la semi-perméation de l'oxygène évolue avec la taille des grains de la membrane dense.

A plus haute température (entre 875 et 1000 $^{\circ}\text{C}$), les énergies d'activation calculées augmentent avec la taille des grains.

La compréhension de l'effet de la microstructure sur la semi-perméation à l'oxygène nécessite d'écarter l'hypothèse de la présence de phases secondaires précipitant aux joints de grains lors du frittage des membranes. Les analyses par diffraction des rayons X réalisées sur la poudre de départ et les pastilles frittées ne mettent pas en évidence la présence de phases secondaires hormis l'apparition de traces de La_2O_3 après frittage (Figure IV.1). De plus, une observation plus poussée par Microscopie Electronique en Transmission, ne met pas en évidence des phases secondaires aux joints de grains (Figure IV.9), quel que soit le cycle de frittage. Des inclusions (cristaux blancs), identifiées comme des phases riches en gallium, sont présentes uniquement aux points triples, sans

qu'il y ait percolation et dans des proportions identiques quelle que soit la température de frittage. Ainsi, les évolutions de j_{O_2} et des énergies d'activation ne peuvent être imputées à ces inclusions.

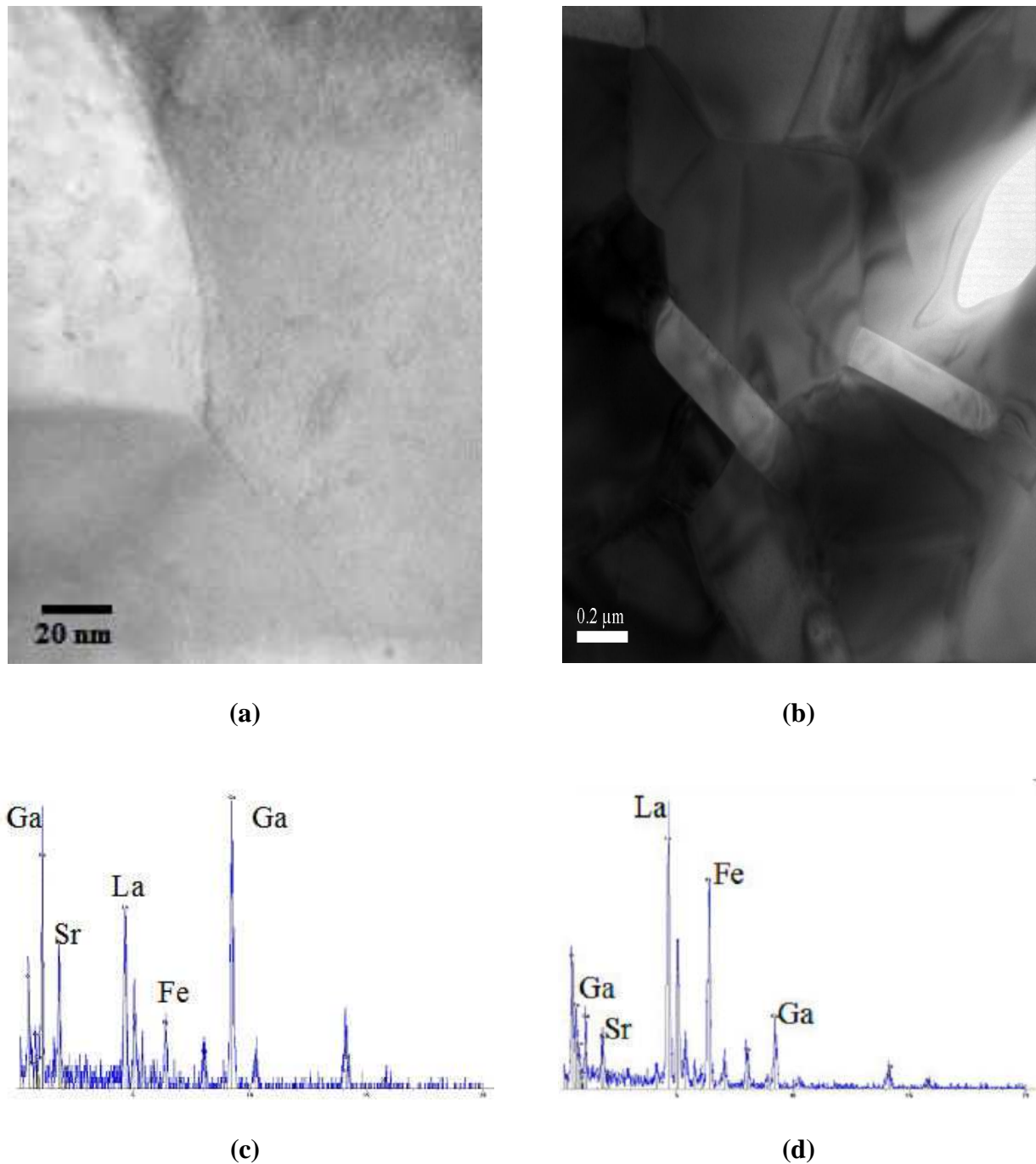


Figure IV.9 : Images de Microscopie en Electronique en Transmission de membranes LSGF₈₂₇₃ frittées à (a) 1250°C / 2h et (b) 1400°C / 10h. Spectres EDS des cristaux (c) clairs et (d) sombres des photos MET.

La variation de la densité de joints de grains à la surface de la membrane peut expliquer l'effet de la taille des grains sur la semi-perméation à l'oxygène. Les joints de grains sont des zones très

perturbées et riches en défauts cristallins. Ces défauts constituent des sites potentiels favorisant les cinétiques d'échanges de surface avec l'oxygène de la phase gazeuse. Les joints de grains peuvent aussi être des chemins de conduction préférentiels de l'oxygène à travers la membrane.

Nous allons maintenant évaluer l'influence de l'épaisseur de la membrane sur ses performances en terme de semi-perméation à l'oxygène.

IV.3 Effet de l'épaisseur de la membrane LSFG₈₂₇₃ sur la semi-perméation à l'oxygène

La variation de l'épaisseur de la membrane dense de 1,0 à 1,7 mm ne conduit pas à une évolution significative du flux d'oxygène la traversant pour les températures comprises entre 875 et 1000°C, comme l'illustre la Figure IV.10 (a).

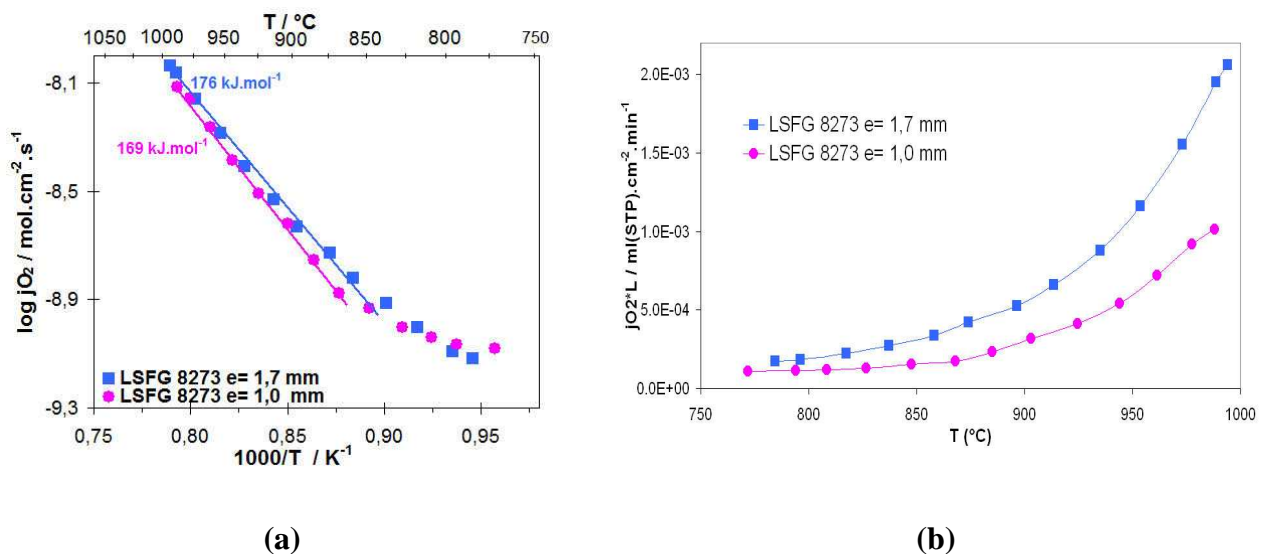


Figure IV.10 : Evolution (a) de l'énergie d'activation et (b) du flux spécifique ($jO_2 \times L$) d'oxygène à travers LSFG₈₂₇₃ avec la température et l'épaisseur de la membrane.

A haute température (entre 875-1000°C) les énergies d'activation sont identiques, et sont de l'ordre de 170 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Dans les deux cas, la taille des grains mesurée par analyse d'images est de 0,47 μm soit une même densité de joints de grains de 5,5 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$. Les interfaces solide/gaz étant identiques pour les deux épaisseurs de membranes, les échanges aux surfaces peuvent être considérés comme identiques

d'une membrane à l'autre. Il semblerait que les échanges aux surfaces soient alors le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane à haute température.

De plus, le flux spécifique d'oxygène traversant la membrane (c'est à dire le flux normalisé sur l'épaisseur de la membrane : $j_{O_2} \times L$) varie avec l'épaisseur de la membrane. Le flux spécifique de la membrane de 1,7 mm est plus important que celui d'une membrane de 1 mm (Figure IV.10 (b)). L'équation de Wagner (équation III.25) n'est donc pas vérifiée dans ce cas, surtout à haute température. Ceci suppose donc que la diffusion en volume n'est pas un mécanisme limitant dans le cas de cette membrane et que les échanges de surface semblent limiter également le transfert d'oxygène à travers la membrane dense à haute température.

Le mécanisme intervenant à basse température n'a pas pu être éclairci.

Une solution pour augmenter la semi-perméation à l'oxygène de la membrane semble donc d'ajouter un catalyseur à la surface de la membrane de manière à favoriser les échanges de surface.

IV.4 Effet de l'ajout d'une couche catalytique

IV.4.1 Choix du catalyseur

Le nickel est connu pour ses propriétés catalytiques de reformage du méthane. De nombreux systèmes à base nickel, comme par exemple Ni/Al₂O₃, sont largement décrits dans la littérature [69,75,97-99]. Les catalyseurs à base de nickel sont d'autant plus actifs que les sites Ni métalliques sont petits (quelques nanomètres), nombreux et homogènement répartis sur le support.

L'objectif de ce projet est d'utiliser pour l'ensemble des couches de la membrane multicouche des matériaux de compositions chimiques voisines d'une couche à l'autre. La continuité chimique et structurale de deux couches successives devrait alors permettre de fritter l'ensemble du multicouche en une seule étape (co-frittage) réduisant ainsi le risque de contraintes résiduelles, déformations ou fissurations.

A partir de ces considérations, le matériau de structure pérovskite La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ} (référéncé LSFN) a été retenu pour l'élaboration de la couche catalytique. Ce matériau, LSFN, a été choisi suite à une étude de Air Liquide en raison de sa compatibilité chimique avec la membrane dense. De plus, LSFN présente à la fois des propriétés catalytique (pour une quantité minimale de nickel) et de conduction mixte ce qui devraient augmenter les performances du CMR [32].

IV.4.2 Effet de la couche catalytique

L'influence de la couche catalytique de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ sur le flux d'oxygène traversant la membrane dense a été étudiée avec différentes architectures de réacteur dans les mêmes conditions que précédemment. Les différentes architectures étudiées sont schématisées Figure IV.11 :

- membrane dense
- une couche de LSFN sérigraphiée sur la face de la membrane dense en contact avec les faibles $p\text{O}_2$.
- une couche de LSFN sérigraphiée sur la face de la membrane dense en contact avec les fortes $p\text{O}_2$. Le rôle de cette couche est d'augmenter la surface d'échange entre le gaz à forte $p\text{O}_2$ et le conducteur mixte.
- une couche de LSFN sérigraphiée sur chaque face de la membrane dense.

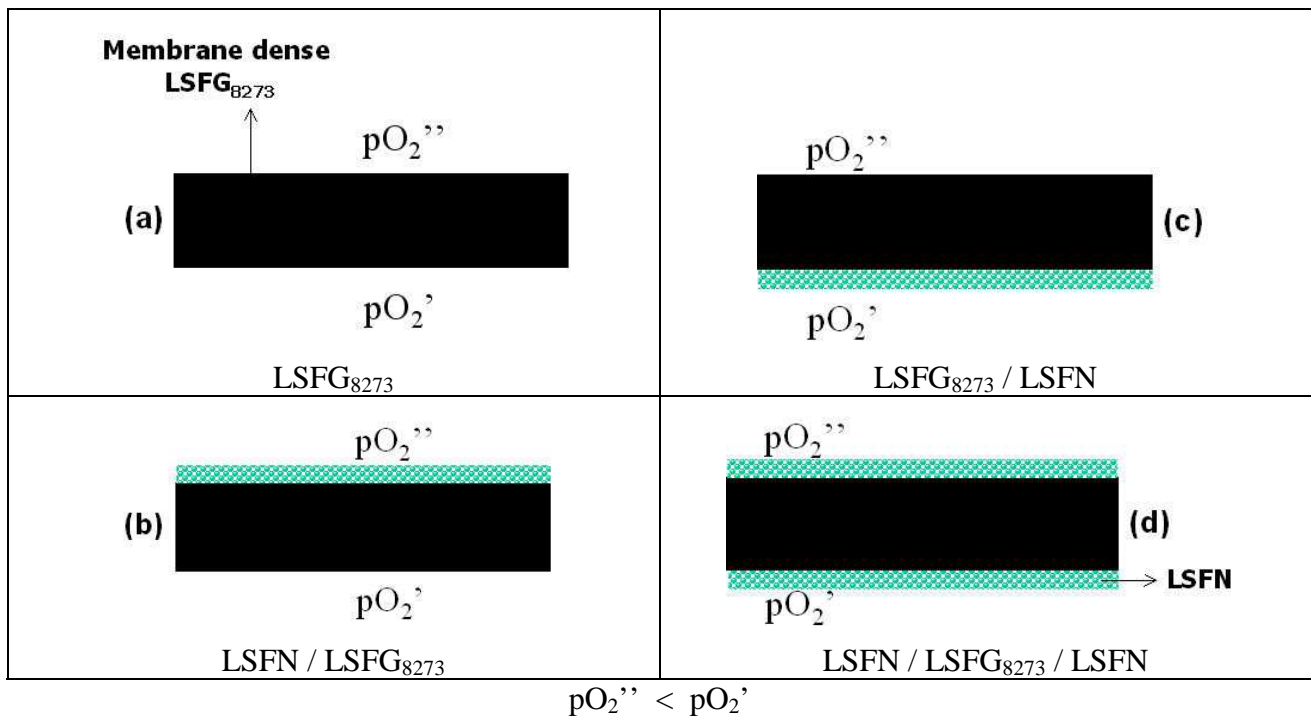


Figure IV.11 : Architectures des réacteurs étudiées ($\text{LSFG}_{8273} = 1 \text{ mm}$ et $\text{LSFN} \sim 15 \mu\text{m}$).

LSFN a été sérigraphié sur l'une ou l'autre ou les deux surfaces de la membrane LSFG_{8273} , puis traité thermiquement selon le protocole décrit dans le chapitre II. Dans la gamme de température étudiée, les flux d'oxygène ($j\text{O}_2$) mesurés avec les membranes recouvertes d'un catalyseur sont supérieurs à celui mesuré pour la membrane dense LSFG_{8273} sans couche catalytique (Figure IV.12 (a)).

Le dépôt d'une couche catalytique de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ a pour conséquence une augmentation du flux d'oxygène traversant la membrane. Cette évolution peut être expliquée par deux facteurs :

- un effet catalytique de LSFN sur la désorption et/ou la recombinaison de l'oxygène du côté réducteur [84],
- une augmentation de la surface d'échange de la membrane du côté de la faible $p\text{O}_2$ et du côté oxydant en raison de la porosité de la couche LSFN (cf chapitre II).

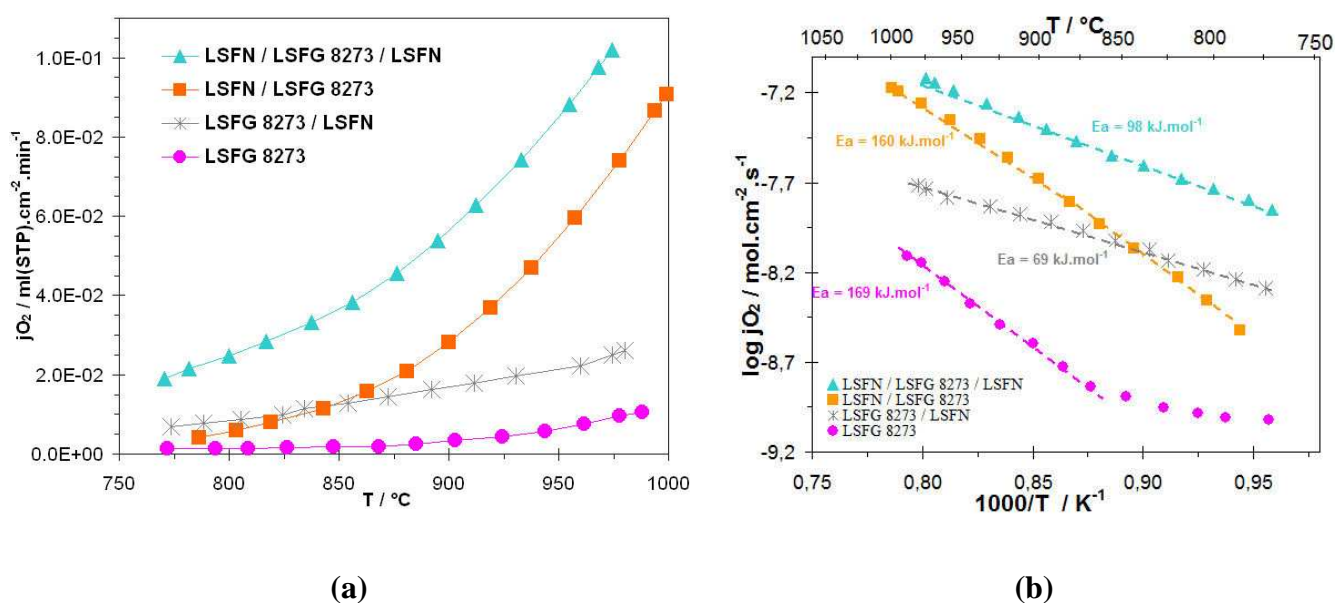


Figure IV.12 : Evolution (a) du flux d'oxygène et (b) des énergies d'activation avec l'architecture du réacteur.

L'architecture LSFN / LSFG₈₂₇₃ (Figure IV.11) permet d'augmenter le flux d'oxygène d'un facteur 3 à 780°C par rapport à la membrane dense LSFG₈₂₇₃ ($1,3 \cdot 10^{-3}$ à $4,1 \cdot 10^{-3}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹) et d'un facteur 7 à 980°C ($9,6 \cdot 10^{-3}$ à $7,4 \cdot 10^{-2}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹). Pour les mêmes températures, mais pour l'architecture LSFG₈₂₇₃ / LSFN côté oxydant (Figure IV.11), le flux d'oxygène augmente d'un facteur 6 à 780°C ($1,3 \cdot 10^{-3}$ à $7,8 \cdot 10^{-3}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹) et d'un facteur 2,5 à 980°C ($9,6 \cdot 10^{-3}$ à $2,5 \cdot 10^{-3}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹).

Dans le cas de l'architecture LSFN / LSFG₈₂₇₃ / LSFN (Figure IV.11), qui est l'addition des deux précédentes, à 780°C, le flux est multiplié par 16 par rapport à la membrane dense LSFG₈₂₇₃ (de $1,3 \cdot 10^{-3}$ à $2,14 \cdot 10^{-2}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹) et par 10 à 980°C ($9,3 \cdot 10^{-3}$ à $9,8 \cdot 10^{-2}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹).

Dans les architectures LSFG₈₂₇₃ / LSFN et LSFN / LSFG₈₂₇₃ / LSFN, le matériau La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ} est utilisé comme conducteur mixte avec une microstructure présentant une grande surface d'échange avec l'air. Il faut préciser que le matériau La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ} n'est pas utilisé dans les deux architectures précédentes du côté oxydant comme un catalyseur de dissociation de l'oxygène. En règle générale, les cobaltites (La_(1-x)Sr_xFe_(1-y)Co_yO_{3-δ}) et manganites (La_(1-x)Sr_xFe_(1-y)Mn_yO_{3-δ}) sont préférées aux autres catalyseurs pour la dissociation de l'oxygène de l'air. Ces matériaux sont notamment cités dans un grand nombre d'études sur les cathodes des SOFC [19,100-103]. Toutefois, La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-δ} sérigraphié du côté oxydant, a un effet sur la semi-perméation de l'oxygène à travers la membrane dense. Il est plus vraisemblable que l'augmentation du flux soit le fait d'une augmentation de la surface d'échange avec l'air. Pour vérifier cette hypothèse, le flux d'oxygène obtenu avec l'architecture LSFG₈₂₇₃ / LSFN pourrait être comparé à celui qui serait obtenu pour une membrane dense de 1 mm où une couche poreuse de La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-δ} présentant la même microstructure que LSFN (dans l'architecture LSFG₈₂₇₃ / LSFN) serait déposée sur la surface côté oxydant.

Ces résultats mettent en évidence l'intérêt d'une grande surface d'échange côté oxydant et côté réducteur. L'ajout d'un vrai catalyseur de dissociation de l'oxygène tel que le cobalt, ou le manganèse pourrait être introduit dans l'élaboration du support poreux du côté air [104]. Les investigations sur les catalyseurs de dissociation de l'oxygène n'ont pas été approfondies dans le cadre de cette thèse car l'élaboration du support poreux ne rentre pas dans les objectifs de cette étude.

IV.4.3 Bilan et Discussion sur les mécanismes limitants

Les mesures de flux des différentes architectures testées (Figure IV.10 et IV.12), montrent que la nature des mécanismes limitant la semi-perméation de l'oxygène évolue avec la température et l'architecture du réacteur.

Pour la membrane dense, la diffusion en volume ne semble pas limitante, car l'équation de Wagner n'est pas vérifiée avec la modification de l'épaisseur de la membrane (Figure IV.10).

L'ensemble des résultats obtenus suggère que le flux d'oxygène pour une membrane LSFG₈₂₇₃ de l'ordre de 1 mm d'épaisseur est contrôlé par les échanges aux deux surfaces. En effet, l'architecture LSFN / LSFG₈₂₇₃ permet une semi-perméation de l'oxygène supérieure à celle mesurée pour la membrane dense LSFG₈₂₇₃. De plus, l'augmentation du flux d'oxygène avec le dépôt d'une couche poreuse de conducteur mixte sur la surface en contact avec l'air (LSFG₈₂₇₃ / LSFN) montre que les

échanges de surfaces côté oxydant sont également limitants. Les étapes 1 à 3 (Equations III.10 à III.12) du mécanisme de transport de l'oxygène décrit en figure III.8, semblent contrôler le flux d'oxygène traversant la membrane dans notre cas.

Aux basses températures (750 – 875°C), l'écart observé entre les droites d'Arrhénius du flux d'oxygène des architectures LSFN / LSFG₈₂₇₃ et LSFG₈₂₇₃ / LSFN, par rapport à LSFG₈₂₇₃, suggèrent que le flux d'oxygène traversant le réacteur est limité principalement par les échanges de surfaces du côté oxydant (pO_2'). Alors qu'à haute température (875 - 1000°C), le flux d'oxygène traversant le réacteur serait limité principalement par les échanges de surface du côté faible pO_2 (pO_2'').

Avec l'architecture LSFN / LSFG₈₂₇₃ / LSFN, l'énergie d'activation calculée ($E_a = 98 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ne correspond pas à une énergie d'activation de diffusion en volume. Les mécanismes limitants seraient donc des mécanismes de surface, ce qui suggère que nos couches de surfaces (LSFN) ne sont pas optimales.

L'utilisation d'un catalyseur de dissociation de l'oxygène à base de cobalt ou de manganèse par exemple, avec une grande surface d'échange sur la surface côté air, avec une couche LSFN côté pO_2'' sur une membrane LSFG₈₂₇₃ devrait permettre de répondre à cette hypothèse.

Les architectures présentées ci-dessus ont été réalisées avec des dépôts de LSFN de 15 μm avec une porosité fine ($d_{50} \sim 0,2 \mu\text{m} - 27\%$ de porosité) liée au sous frittage du catalyseur. Nous supposons que l'optimisation de cette couche, en termes de porosité et d'épaisseur, permettrait d'augmenter encore les performances de la membrane.

Dans ce cadre, l'étude qui suit, présente les principaux résultats obtenus en modifiant l'épaisseur de la couche catalytique.

IV.4.4 Effet de l'épaisseur de la couche catalytique côté réducteur

L'évolution du flux d'oxygène traversant la membrane a été suivie en fonction de l'épaisseur de la couche catalytique du côté réducteur (Figure IV.13). L'ensemble des membranes a subi le même cycle thermique de sous frittage à 1100°C pendant 1h induisant ainsi une microstructure fine de la couche catalytique, dont la Figure IV.14 est un exemple. Ce cycle thermique a pour unique but de ponter les grains de LSFN entre eux, et d'assurer l'adhésion de la couche de LSFN sur LSFG₈₂₇₃, de sorte à favoriser un nombre de points triples important entre le gaz, les sites catalytiques et l'oxygène.

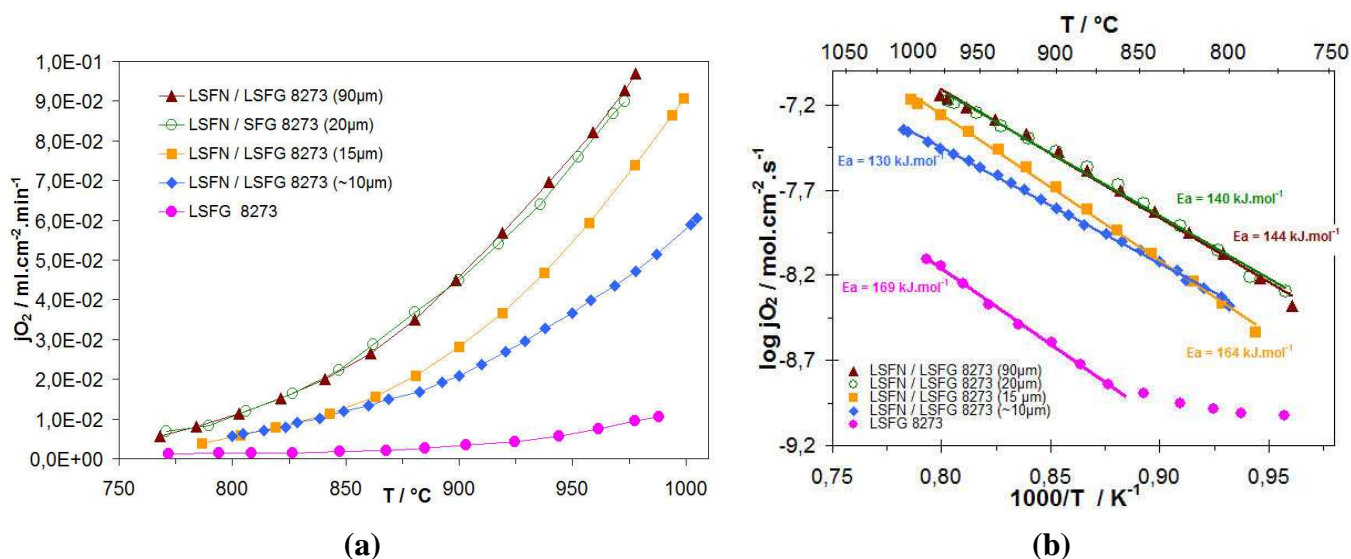


Figure IV.13 : Evolution de (a) de la semi-perméation à l'oxygène et (b) du diagramme d'Arrhénius avec l'épaisseur de la couche catalytique LSFN.

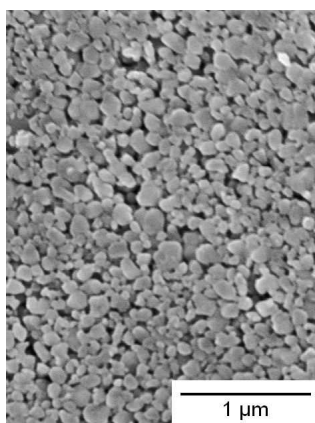


Figure IV.14 : Microstructure de LSFN traité à 1100°C / 1h (surface).

Le flux d'oxygène augmente avec l'épaisseur de la couche catalytique entre 10 et 20 μm . Pour les épaisseurs de 20 et 90 μm , les valeurs de j_{O_2} mesurées sont très proches. Il existe donc une épaisseur minimale de LSFN (i.e. 20 μm) avec la microstructure présentée en Figure IV.14 au-dessus de laquelle j_{O_2} cesse d'augmenter.

Une hypothèse est que le mécanisme limitant devienne les échanges en surface côté air lorsque l'on augmente les cinétiques d'échanges côté pO_2 . Ceci pourrait expliquer, qu'au-delà d'une certaine épaisseur, le flux d'oxygène n'est plus limité par les échanges de surface côté réducteur.

Une seconde hypothèse est que l'augmentation de l'épaisseur de la couche catalytique pourrait entraîner une résistance liée la diffusion en volume dans la couche de LSFN et par conséquent limiter le flux d'oxygène. Le nombre de point triple (O^{2-} , Ar, LSFN) augmente avec l'épaisseur.

Toutefois, le renouvellement de l'atmosphère dans la porosité n'est peut être pas aisé en raison de la faible taille des pores et à partir d'une épaisseur de la couche de LSFN trop importante.

La multiplication de la surface d'échange en augmentant la porosité (taille et taux de porosité) et l'épaisseur de la couche de LSFN devraient permettre d'accroître le flux d'oxygène traversant le réacteur.

L'étude suivante traite de l'influence de la surface d'échange sur la semi-perméation de la membrane.

IV.4.5 Effet de la surface développée par la couche catalytique

Pour augmenter les échanges de surface du côté des faibles pO_2 , une solution consiste à augmenter la porosité dans la couche catalytique par ajout d'un agent porogène.

IV.4.5.1 Choix du porogène

L'épaisseur de la couche de LSFN est de l'ordre d'une vingtaine de microns. L'agent porogène employé doit par conséquent présenter un diamètre de grain de quelques microns tout en imposant que les pores soient thermodynamiquement stables lors du traitement thermique. Deux agents porogènes ont été testés (Figure IV.15) : l'amidon de riz (Rémy Industries) qui présente des particules élémentaires avec un diamètre de l'ordre de 5 μm et une cire de polyéthylène (Céraflour 991, BYK) dont la taille moyenne des particules est de l'ordre de 3 μm .

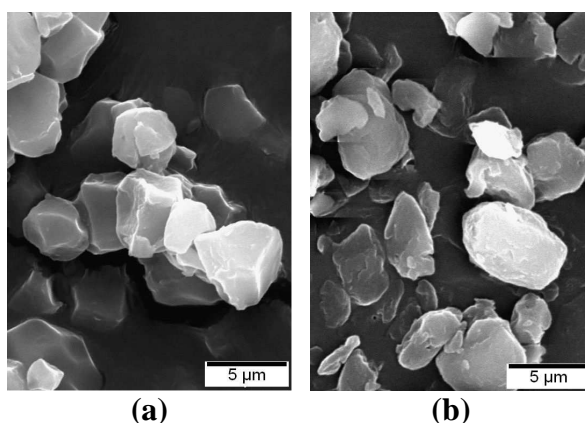


Figure IV.15 : Agents porogènes utilisés dans la couche LSFN
(a) amidon de riz ; (b) : cire de polyéthylène.

Des encres de sérigraphie ont été préparées avec ces deux agents porogènes. A l'issue du traitement thermique d'accroche, les encres contenant 50%_v d'agent porogène (par rapport à la

quantité de LSFN), pour un taux de charge en poudre (LSFN + agent porogène) de 35%_v, conduisent aux microstructures données au Tableau IV.3.

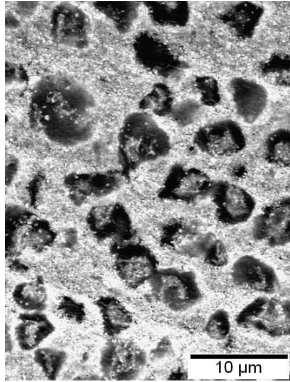
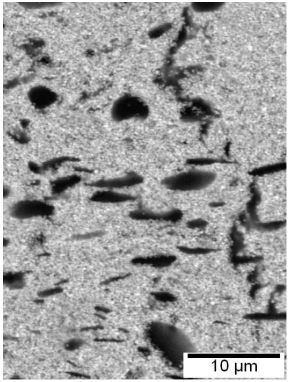
| | Amidon de riz | cire de polyéthylène |
|--|---|--|
| Quantité agent porogène par rapport à la quantité de LSFN (%_v) | 50 | |
| Microstructure |  |  |
| Taux de porosité après traitement thermique (%) | 35 | 16 |

Tableau IV.3 : Caractéristiques des couches catalytiques en fonction du porogène.

La porosité introduite par les agents porogènes se résorbe en partie suite au traitement thermique en raison de la faible taille des particules de porogène. Toutefois, avec l'amidon de riz, il subsiste 35% de porosité. L'utilisation de la cire de polyéthylène conduit à des pores avec une forme de lentilles orientées perpendiculairement au sens d'arrivée du gaz, ce qui est défavorable à une bonne perméation au gaz de la couche catalytique. De plus, le taux de porosité avec la cire de polyéthylène n'est que de 16%.

Pour augmenter le taux de porosité, la tortuosité et l'interconnection entre les pores dans la couche catalytique, le taux d'amidon de riz a été augmenté à 60%_v_{poudre}. Une couche catalytique avec un taux de porosité de 50% pour une encre chargée à 35%_v a été obtenue (microstructures données en Figure IV.16).

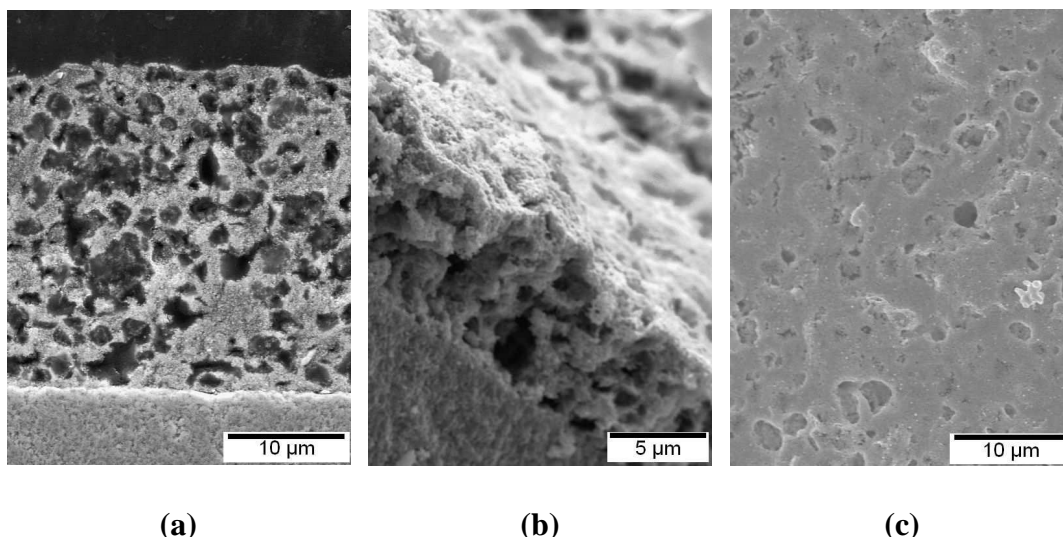


Figure IV.16 : Micrographies de la couche LSFN + agent porogène (60% amidon de riz) vue en (a) coupe polie ; (b) fracture ; (c) surface. Membrane référencée p LSFN / LSFG₈₂₇₃.

IV.4.5.2 Résultats

Le flux obtenu sous un gradient air/argon avec une membrane de LSFG₈₂₇₃ sur laquelle est sérigraphiée une couche poreuse LSFN de 25 µm d'épaisseur, avec une porosité de 50% ($d_{50 \text{ pore}} \sim 4 \mu\text{m}$) (architecture référencée p LSFN / LSFG₈₂₇₃ - Figure IV.16) est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour une membrane avec une couche catalytique sans agent porogène (LSFN / LSFG₈₂₇₃ : $d_{50 \text{ pore}} \sim 0,2 \mu\text{m}$, 27% de porosité – Figures IV.17 et IV.14). L'énergie d'activation calculée pour la membrane p LSFN / LSFG₈₂₇₃ ($125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est légèrement inférieure à celle calculée pour la membrane LSFN / LSFG₈₂₇₃ ($140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Dans le cas d'un gradient air/argon, l'influence de la porosité de la couche catalytique ne semble pas très significative sur les performances de la membrane. Comme nous l'avons noté précédemment, les mécanismes limitants peuvent évoluer en fonction de la nature du gaz. Sous un gradient air/CH₄, une porosité importante, qui correspond à une surface d'échange importante, pourrait s'avérer déterminante pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

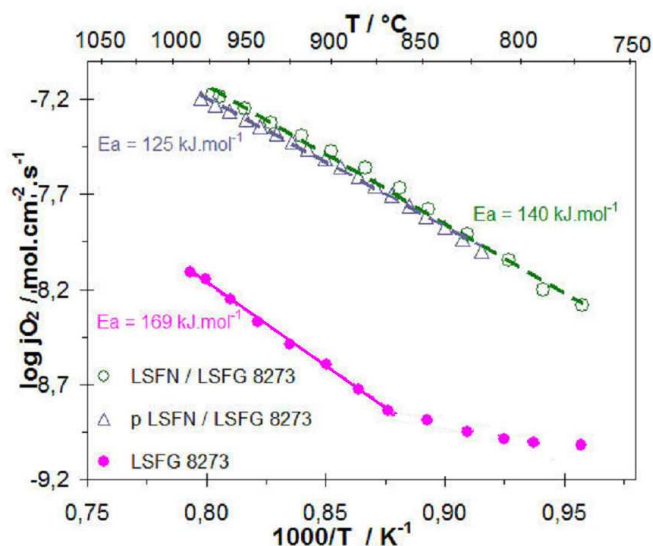


Figure IV.17 : Comparaison des performances de LSGF₈₂₇₃ avec la microstructure de la couche catalytique.

IV.5 Tests de conversion du méthane

Les tests d'oxydation partielle du méthane ont été réalisés sur trois architectures différentes de réacteur qui sont décrites de la façon suivante (Figure IV.18) :

- membrane dense
- membrane dense + catalyseur (d_{50} pore $\sim 0,2 \mu\text{m}$; 27%)
- membrane dense + (catalyseur + porogène (d_{50} pore $\sim 4 \mu\text{m}$; 50%))

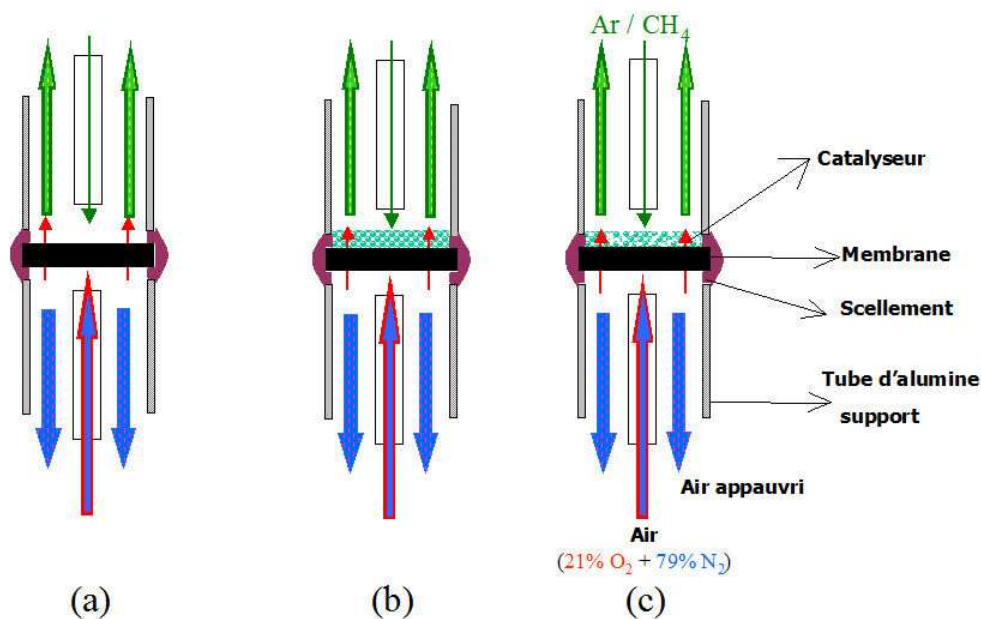


Figure IV.18 : Architectures étudiées pour l'oxydation partielle du méthane
 (a) membrane dense (LSFG₈₂₇₃) ; (b) membrane dense + catalyseur (LSFN / LSFG₈₂₇₃)
 (c) membrane dense + (catalyseur + porogène) (p-LSFN / LSFG₈₂₇₃).

IV.5.1 Protocole des tests d'oxydation partielle du méthane

Les tests d'oxydation partielle du méthane ont été réalisés sur le micropilote présenté sur la figure III.9. Le scellement a été réalisé suivant le protocole établi dans le paragraphe § III.3.7.2.2. Le mélange Ar / CH₄ a été introduit après trois jours de stabilisation du flux d'oxygène sous un gradient air / Ar.

Comme le montre la Figure IV.19, les produits suivant : CH₄, O₂, N₂, H₂, H₂O, CO, CO₂ et C_(s) peuvent être présents à la sortie du réacteur.

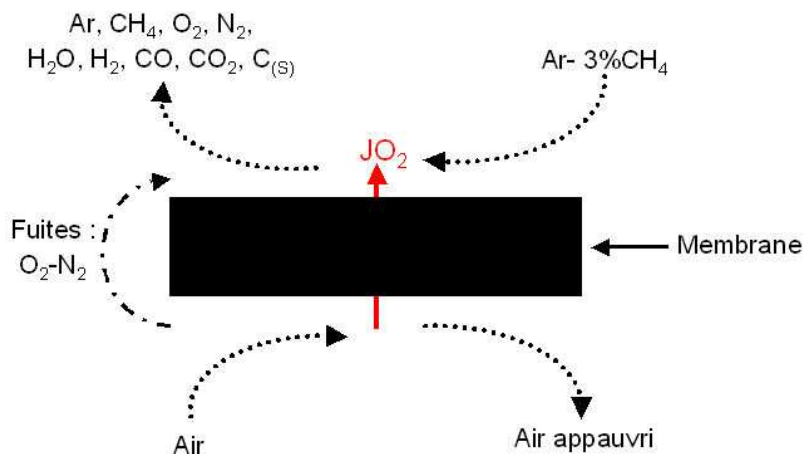


Figure IV.19 : Schéma des différents gaz présents dans le réacteur.

Les produits de la réaction avec le méthane sont analysés en sortie du réacteur par un chromatographe en phase gazeuse (VARIAN CP-3380) équipé d'une colonne (CHROMPACK) à tamis moléculaire de 5 Å permettant de séparer les gaz suivants : CH₄, O₂, N₂, H₂ et CO. La présence d'azote dans les produits de réaction est l'indicateur d'étanchéité du réacteur. Le taux de conversion du méthane (X_{CH_4}), et les sélectivités de la membrane au monoxyde de carbone (S_{CO}) et à l'hydrogène (S_{H_2}) sont calculés respectivement à partir des Equations IV.2, IV.3 et IV.4.

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4\text{entrée}} - F_{CH_4\text{sortie}}}{F_{CH_4\text{entrée}}} \quad \text{Équation IV.2}$$

$$S_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4\text{entrée}} - F_{CH_4\text{sortie}}} \quad \text{Équation IV.3}$$

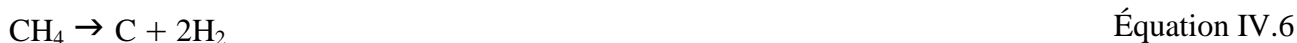
$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2\text{formé}}}{F_{H_2\text{Théorique}}} = \frac{F_{H_2\text{formé}}}{2 \times (F_{CH_4\text{entrée}} - F_{CH_4\text{sortie}})} \quad \text{Équation IV.4}$$

où F_i est la quantité en ppm d'espèce i pour un débit gazeux donné.

L'architecture (b) conduit à des taux de conversion du méthane (X_{CH_4}) de l'ordre de 8,2 à 13,3% pour des températures comprises entre 850 et 1020°C après 15h de test (Tableau IV.4). Le bullage du flux gazeux des produits de réaction dans de l'eau de chaux met en évidence la présence de dioxyde de carbone, alors qu'aucune trace de monoxyde de carbone n'est détectée par le chromatographe. A l'issue de ce test, un dépôt de carbone a été observé sur les pièces en alumine du micropilote situées du côté du gaz réducteur. La présence de dioxyde de carbone et de carbone suppose respectivement la combustion (Équation IV.5) et le craquage (Équation IV.6) du méthane dans les conditions de test.

| T (°C) | 850 | 920 | 1020 |
|-------------------------------------|-----|-----|------|
| X_{CH_4} (%) | 8,2 | 8,9 | 13,3 |
| quantité H₂ (ppm) | 119 | 332 | 832 |
| quantité CO (ppm) | - | - | - |

Tableau IV.4 : Performances obtenues avec l'architecture (b)(ie LSFN / LSG₈₂₇₃) de réacteur catalytique avec un flux de 200 ml/min de Ar-3%vCH₄.
- : non détecté



La dissociation du méthane est réalisée sur les sites métalliques du nickel, noté Ni⁰ suivant le mécanisme proposé par Jin et coll. [105] décrit par les équations IV.7 à IV.10.



Ni ...C est une espèce carbonée active à la surface du catalyseur.



Ni^{δ+} ...O^{δ-} est une espèce oxygénée mobile à la surface du catalyseur.



La réaction entre les espèces Ni ...C et Ni^{δ+} ...O^{δ-} (Équation IV.10), formant le monoxyde de carbone, peut s'avérer lente par rapport à l'Équation IV.5, et est par conséquent la réaction limitante dans l'oxydation partielle du méthane.

Il semble nécessaire d'activer le catalyseur LSFN₈₂₇₃, de sorte à faire apparaître des sites nickel métalliques (Ni⁰) en surface de la couche catalytique pour permettre l'oxydation partielle du méthane.

Le mélange gazeux Ar-3%vCH₄ ne semble pas suffisamment réducteur pour activer la couche catalytique à 900°C. La couche LSFN₈₂₇₃ a par conséquent été traitée avec un mélange Ar-3%vH₂ à 940°C pendant 15h dans le réacteur sous conditions de perméation (cf § III.3.7.1). Au cours de ce traitement, il y a semi-perméation de l'oxygène à travers la membrane. L'hydrogène réagit avec l'oxygène issue de la semi-perméation à travers la membrane dense pour former de l'eau (Équation IV.11).



En raison de la perméation de l'oxygène à travers la membrane, il doit se former un équilibre entre la réduction du nickel sous l'effet de l'hydrogène et son oxydation sous l'effet de l'oxygène. Ces résultats supposent que le nickel peut se réduire ou s'oxyder à la surface du matériau en fonction de la pO₂, qui dépend essentiellement des cinétiques d'échange de surface et du gaz côté réducteur.

IV.5.2 Résultats des tests d'oxydation partielle du méthane

La Figure IV.20 montre que l'architecture (b) (ie LSFN / LSFG₈₂₇₃) du réacteur permet de transformer environ 60% de méthane après avoir activé le catalyseur. Les produits de cette transformation sont l'hydrogène avec une sélectivité (S_{H₂}) voisine de 9%, des traces de monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone dont la présence a été mise en évidence par un test à l'eau de chaux.

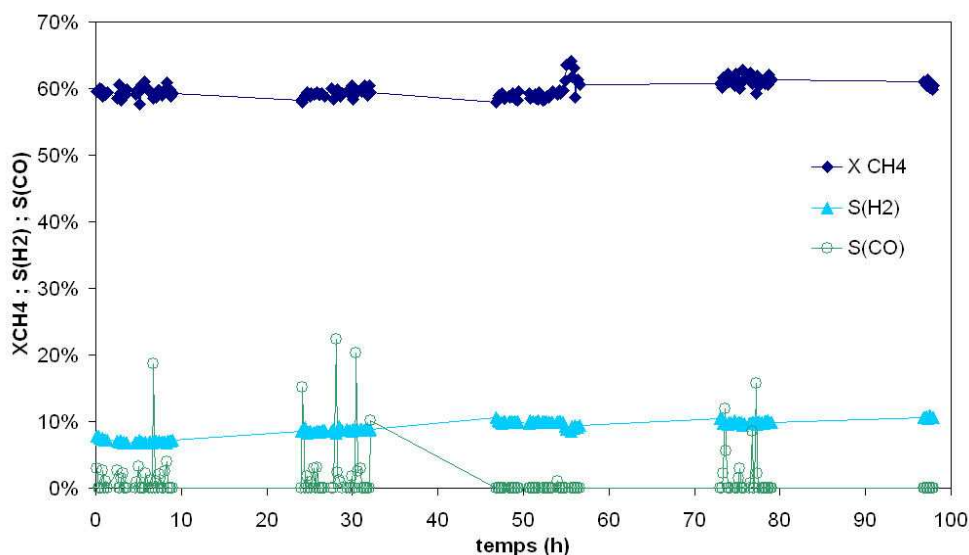


Figure IV.20 : Conversion du méthane, sélectivités à l'hydrogène et au monoxyde carbone de la membrane dense + couche catalytique (architecture (b)) à 940°C activé pendant 15h à 940°C sous Ar - 3%vH₂.

La sélectivité au monoxyde de carbone est quasiment nulle tout au long du test dans ces conditions de réaction. Aucun dépôt de carbone n'a été observé à l'issue du test. Le taux de conversion du méthane et les sélectivités à l'hydrogène et au monoxyde de carbone suggèrent que la combustion du méthane est la réaction majoritaire. L'hydrogène observé peut être le produit de réactions minoritaires comme l'oxydation partielle (Equation I.3) et/ou le vapo-réformage du méthane (Equation I.2).

La mesure de blanc effectuée (Figure IV.21) avec une membrane dense sans catalyseur (architecture (a) ie $LSFG_{8273}$) montre un taux de conversion du méthane de l'ordre de 35% et une sélectivité à l'hydrogène d'environ 27%, évoluant peu au cours du temps. Comme dans le cas précédent, du CO_2 et des pics de CO ont été détectés au cours du temps. Toutefois, le taux de CO peut être considéré comme nul au cours de la réaction. Le méthane doit vraisemblablement réagir avec l'oxygène en formant principalement du CO_2 (combustion), bien qu'il n'y ait pas de catalyseur dans cette architecture, la réaction IV.5 doit être prédominante. Le H_2 formé pouvant provenir comme pour l'architecture précédente des réactions de vapo-réformage et/ou d'oxydation partielle du méthane.

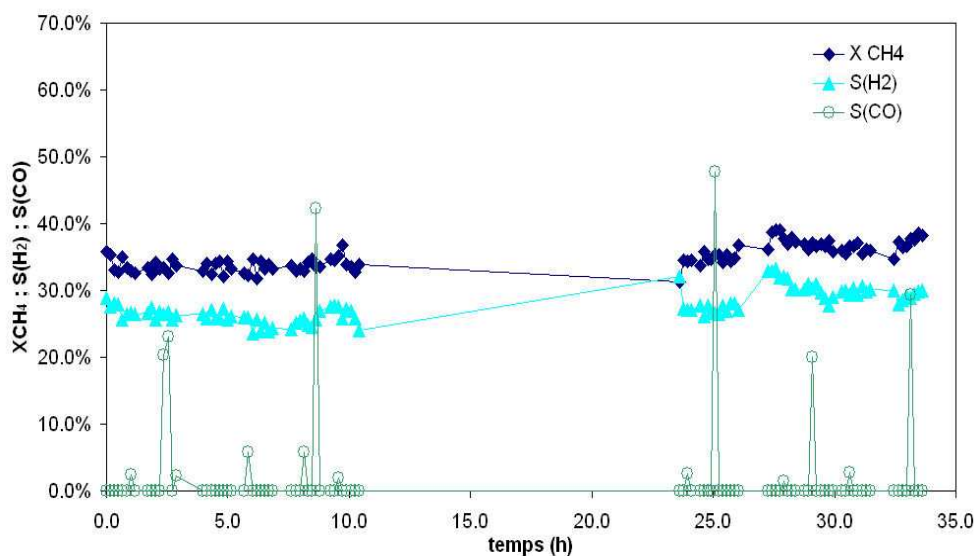


Figure IV.21 : Conversion du méthane, sélectivités à l'hydrogène et au monoxyde carbone de la membrane dense $LSFG_{8273}$ (architecture (a)) à $940^{\circ}C$ activé pendant 15h à $940^{\circ}C$ sous $Ar - 3\%vH_2$.

La troisième architecture testée (architecture (c) ie $p LSFN / LSFG$ - Figure IV.18), montre un taux de conversion du méthane de 25% (Figure IV.22). La sélectivité à l'hydrogène de cette architecture est d'environ 33% au cours des 90h de réaction. Bien que cette architecture présente un taux de conversion du méthane (X_{CH_4}) et une sélectivité à l'hydrogène (S_{H_2}) inférieures aux

architectures précédentes (Figures IV.20 et IV.21), elle permet de synthétiser CO contrairement aux architectures (a) et (b) et H₂ avec un rapport moyen H₂/CO = 2,4. Ce ratio H₂/CO est proche de la valeur idéale de H₂/CO = 2 pour la fabrication de carburant liquide par le procédé Fischer – Tropsch [8,11]. Les valeurs de sélectivité au monoxyde de carbone sont très dispersées et l'état stationnaire n'est pas atteint au cours du temps. Du dioxyde de carbone a aussi été mis en évidence au cours de ce test.

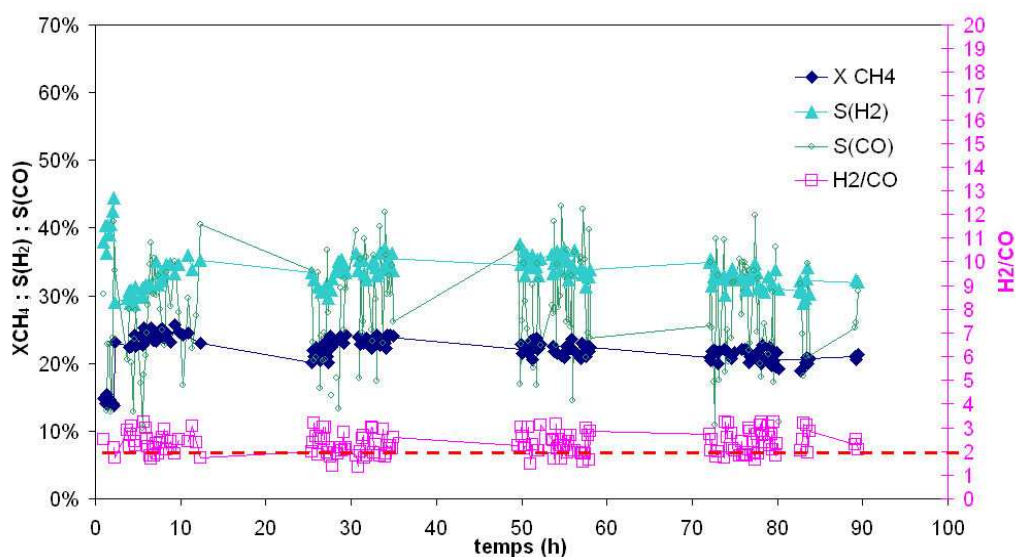


Figure IV.22 : Conversion du méthane, sélectivités à l'hydrogène et au monoxyde carbone de la membrane dense + (couche catalytique + porogène) (architecture (c)) à 940°C activé pendant 15h à 940°C sous Ar - 3%vH₂.

Des trois architectures de réacteurs testées, l'architecture avec une couche catalytique élaborée avec un porogène (*p* LSFN/LSFG) est la seule permettant de synthétiser du monoxyde carbone et donc de réaliser l'oxydation partielle du méthane. Toutefois, dans ces conditions opératoires il y a aussi de la combustion du méthane, bien que cette réaction ne semble pas majoritaire.

En plus de ces performances en termes de taux de conversion du méthane, de sélectivité au monoxyde de carbone et à l'hydrogène, on cherche à élaborer une membrane stable chimiquement à haute température sous un flux de méthane. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant.

IV.5.3 Etude de la stabilité chimique des membranes

A l'issue des tests sous Ar-3%vCH₄ (940°C – 90h), l'analyse par diffraction des rayons X du matériau de membrane dense montre peu d'évolution (Figure IV.23). Après avoir enlevé la couche

catalytique LSFN₈₂₇₃, les phases secondaires observées sur les deux faces de la membrane LSFG₈₂₇₃ testée sont identiques. On remarque la présence de traces de LSFN₈₂₇₃ résiduelles sur la surface exposée au gaz réducteur. Toutefois, la surface exposée au flux d'air semble être plus riche en oxyde de lanthane. Cependant, aucune ségrégation d'espèces n'a été observée à l'issue du test d'oxydation partielle du méthane de 90h (Figure IV.24).

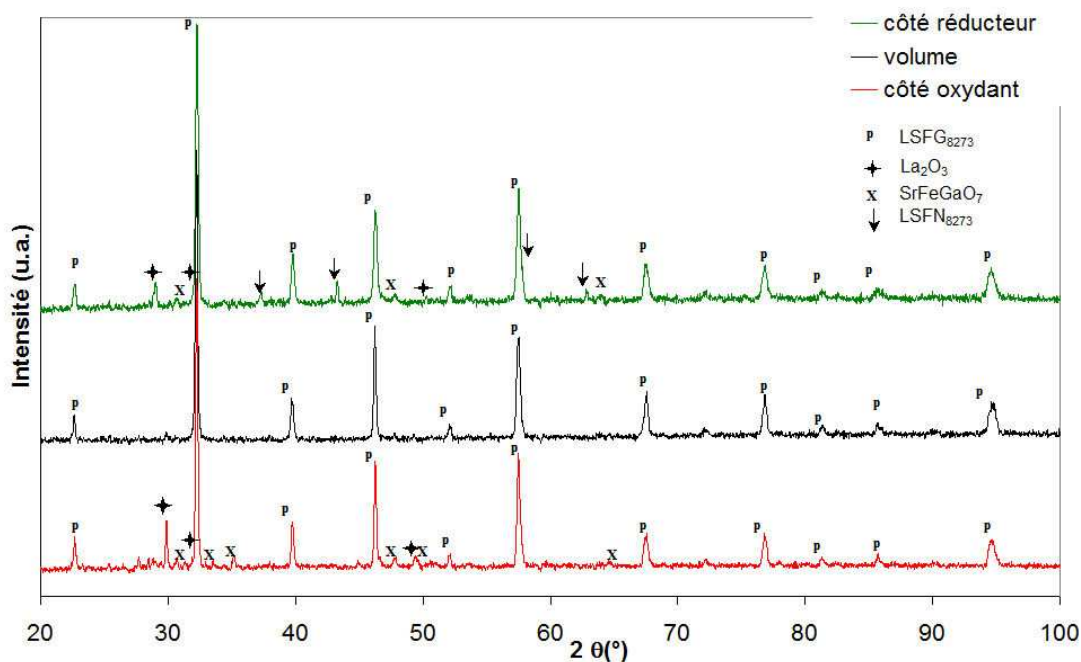


Figure IV.23 : Evolution éventuelle des phases présentes sur les surfaces des membranes denses (architecture (c)) après le test 90 h sous un flux de Ar-3%vCH₄ à 940°C.

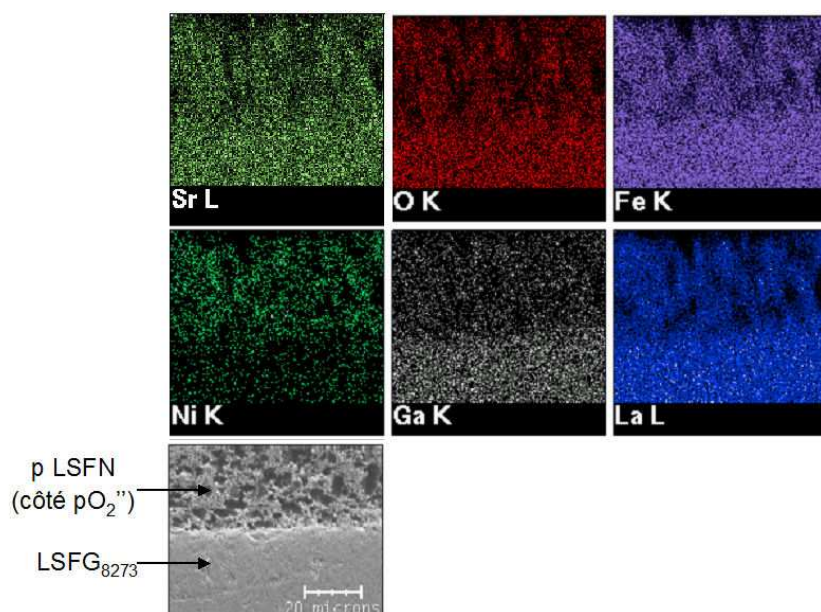


Figure IV.24 : Cartographie de la surface côté réducteur (pO_2'') du réacteur p LSFN / LSFG₈₂₇₃ (architecture (c)) après le test de 90 h sous un flux de Ar-3%vCH₄ à 940 C.

IV.5.4 Discussion sur l'oxydation partielle du méthane

La mise à l'équilibre des trois réacteurs testés est beaucoup plus courte (de quelques heures à une dizaine d'heure en fonction des réacteurs) sous un gradient air / Ar-3%vCH₄ par rapport à ce qui a été observé sous un gradient air / Ar. Les conditions dans lesquelles l'étude de l'oxydation partielle du méthane par la membrane LSFN/LSFG₈₂₇₃ ont été réalisées conduisent à la formation d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau mais aussi de carbone. Selon la littérature, le nickel est à la fois un catalyseur de combustion et d'oxydation partielle du méthane. La formation de carbone a lieu principalement sur les sites oxydés du nickel (NiO) [106-108]. Le carbone empêche le méthane d'accéder aux sites métalliques, limitant ainsi la réaction d'oxydation partielle du méthane. La formation du carbone dans le réacteur peut être limitée en injectant de la vapeur d'eau avec le gaz réducteur (Ar-3%vCH₄). Le réformage du carbone a alors lieu (Équation IV.12) [7,109,110].



Les produits gazeux issus du réacteur contiennent du méthane qui n'a pas été consommé. Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'une grande quantité du méthane injecté n'entre pas en contact avec la membrane et par conséquent ne réagit pas. Par contre, l'oxygène est absent des produits de réaction. La totalité de l'oxygène issue de la semi-perméation de la membrane est donc consommée par le méthane. Ainsi, les performances en termes de taux de conversion du méthane et de formation de monoxyde de carbone peut s'expliquer par une semi-perméation insuffisante de la membrane. L'augmentation du gradient du potentiel chimique de l'oxygène (μO_2), en travaillant avec des gaz réducteurs plus riches en méthane, devrait permettre d'améliorer les performances du réacteur en augmentant la force motrice de la semi-perméation à l'oxygène à travers la membrane dense. Les performances obtenues peuvent aussi s'expliquer par des conditions de réactions qui favorisent la combustion du méthane par rapport à son oxydation partielle. En effet, l'architecture permettant d'obtenir le plus de monoxyde de carbone est celle qui présente une couche catalytique avec une grande surface d'échange avec le gaz réducteur (architecture (c), Figure IV.18). Cette architecture est donc celle qui présente le plus grand nombre de sites métalliques Ni⁰ en contact avec le flux de gaz réducteur, après activation du catalyseur sous un flux de gaz hydrogéné.

Le ratio H₂/CO obtenu avec l'architecture (c) (*p* LSFN/LSFG₈₂₇₃) est supérieur au ratio théorique obtenu avec la réaction d'oxydation partielle du méthane. L'excès d'hydrogène peut être attribué à des réactions secondaires qui ont lieu dans le réacteur. L'hydrogène excédentaire pourrait venir de la réaction de SMR (équation I.2). L'eau nécessaire à cette réaction peut provenir de la réaction de

combustion du méthane (Équation IV.5), prouvée par la présence de CO₂ dans les produits de réaction du micro-pilote.

L'amélioration des performances obtenues sous gradient air/Ar-3%vCH₄ passera par une augmentation de la semi-perméation à l'oxygène de la membrane dense. Pour cela, une meilleure compréhension des mécanismes limitant le flux d'oxygène est nécessaire. Une seconde voie d'amélioration des performances du réacteur est de favoriser l'oxydation partielle du méthane, c'est à dire augmenter la sélectivité du réacteur au CO. L'augmentation du nombre de sites actifs au niveau de la couche catalytique, ainsi que l'injection de vapeur d'eau avec le méthane devraient conduire à l'amélioration des performances du réacteur. L'optimisation du micro-pilote et des conditions opératoires, notamment l'injection des différents gaz (débit, régime plus turbulent par incorporation de charges poreuses tel que des billes ou des mousses, ...) pourraient être aussi une voie d'amélioration des performances du réacteur.

Certaines de ces approches sont dépendantes les unes des autres et sont difficilement dissociables. Par exemple le flux de semi-perméation à l'oxygène et le gradient de pression partielle auquel est soumis la membrane c'est à dire la nature des gaz injectées, sont liés. Il est vraisemblable qu'un compromis devra être trouvé entre ces différentes voies d'amélioration pour augmenter les performances du réacteur catalytique membranaire.

IV.6 Conclusion

LSFG₈₂₇₃ a été retenu comme matériau de membrane dense en raison de ses performances et de sa stabilité dimensionnelle lorsqu'il est soumis à un gradient de pO₂ à haute température.

Néanmoins, l'étude de LSFG₈₂₇₃ synthétisé par spray pyrolysis a montré que ce matériau présente un comportement structural particulier. En effet, entre 250 et 400°C, la symétrie cristalline de LSFG₈₂₇₃ évolue d'une maille monoclinique vers une maille rhomboédrique. Cette transition de phase est à l'origine d'une variation brutale du volume de la maille matériau. Cette singularité dans le comportement du matériau est visible macroscopiquement par dilatométrie. Pour une exploitation industrielle, lors de la mise en route du réacteur, la montée en température devra donc être effectuée lentement dans la gamme de température 250 – 400°C de sorte à limiter les conséquences mécaniques dues à la variation brutale du volume de la maille cristalline induite par le changement de structure cristalline. Il devra en être de même pour les arrêts, tout au moins si ceux ci peuvent être maîtrisés.

L'étude de la microstructure du matériau LSFG₈₂₇₃ a montré que les performances de semi-perméation de l'oxygène sont améliorées par une petite taille de grains de la membrane. La semi-perméation de l'oxygène est limitée par les échanges de surfaces, à la fois côté air et côté réducteur en fonction de la gamme de température. Le dépôt d'une couche poreuse de LSFN (qui peut évoluer avec des conditions de fonctionnement), dont le rôle principal est de favoriser l'oxydation partielle du méthane, a pour conséquence d'augmenter le flux d'oxygène d'un facteur 4 à 16 en fonction de la température et de l'architecture du réacteur. La couche catalytique LSFN permet alors d'augmenter le flux d'oxygène en diminuant la résistance due aux échanges de surface. Ainsi à 900°C, le flux d'oxygène a été augmenté de $3,4 \cdot 10^{-3}$ à $5,4 \cdot 10^{-2}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹ (sous un gradient air / argon), entre la membrane dense et la membrane recouverte d'une couche de LSFN sur ses deux surfaces.

L'augmentation de la surface d'échange dans la couche catalytique, entre le gaz et le réacteur, par ajout d'agent porogène, favorise l'oxydation partielle du méthane. L'augmentation de la surface d'échange entraîne une augmentation du nombre de site métallique Ni⁰ en contact avec le gaz réducteur et une amélioration des performances de conversion du méthane. Ainsi, avec cette architecture, 25% du méthane a pu être converti et le ratio H₂/CO est de 2,4. Des réactions non désirées comme la combustion du méthane, et le Steam Methane Reforming peuvent expliquer un ratio différent de celui théorique de la réaction d'oxydation partielle du méthane. Le rendement réactionnel du réacteur pourrait être accrue par l'augmentation de la surface d'échange exposée à

l'air, ainsi que par l'ajout d'un catalyseur de dissociation de l'oxygène de ce côté. La géométrie du micro-pilote et le mode d'injection des différents gaz pourraient être une voie d'amélioration du rendement réactionnel en optimisant l'écoulement du flux gazeux en contact avec la membrane.

L'injection de vapeur d'eau avec le méthane devrait permettre de contrôler les réactions non désirées. Toutefois, ce dernier point posera la question de la stabilité du réacteur dans une atmosphère corrosive.

Ce chapitre a eu pour sujet principal les pistes d'amélioration de la semi-perméation de l'oxygène à travers la membrane dense ainsi que l'amélioration du réacteur pour l'oxydation partielle du méthane. Rappelons qu'un autre des objectifs principaux est la stabilité dimensionnelle du réacteur. Le chapitre suivant est consacré à la réalisation d'une membrane dense avec une architecture d'un nouveau type pour l'amélioration de la stabilité dimensionnelle dans les conditions d'utilisation.

**CHAPITRE V / ARCHITECTURE AVEC
MEMBRANES A GRADIENT DE LACUNES
D'OXYGENE**

V.1 Introduction

L'objectif ici est d'améliorer la stabilité dimensionnelle de la membrane dense. Cette stabilité dimensionnelle est principalement liée à la concentration de lacunes d'oxygène ($v_o^{\bullet\bullet}$) dans l'épaisseur de la membrane.

La solution envisagée est de créer un second gradient de lacunes d'oxygène dans la direction opposée au gradient de lacunes d'oxygène résultant du gradient de pO_2 à travers la membrane. Ce second gradient de lacunes d'oxygène devra permettre d'obtenir une concentration élevée de lacunes d'oxygène du côté oxydant et diminuer la concentration de lacunes d'oxygène côté réducteur de la membrane.

Deux approches ont été utilisées pour créer ce second gradient de concentration de lacunes d'oxygène dans l'épaisseur de la membrane dense. La première a été basée sur la diffusion du strontium dans la membrane dense à partir de poudre de carbonate de strontium. La deuxième approche a consisté à cofritter des couches avec des concentrations différentes en Sr. Le cofrittage de ces membranes nous a conduit à adapter le retrait des différentes couches en vue d'obtenir des membranes multicouches planes et sans fissures.

Avec ces deux méthodes, le gradient de concentration de lacunes d'oxygène se traduit d'une part, par une augmentation du taux de strontium du côté oxydant où la pression partielle d'oxygène est défavorable à la création de lacunes d'oxygène et, d'autre part, par une diminution du taux de strontium du côté réducteur qui est favorable à une bonne stabilité du matériau.

Dans un second temps, les performances de semi-perméation à l'oxygène des membranes présentant un gradient de lacunes d'oxygène sur leur épaisseur ont été mesurées, et comparées aux membranes monocouches.

V.2 Elaboration des membranes à gradient de lacunes d'oxygène

La Figure V.1 présente le principe d'une membrane à gradient de lacunes d'oxygène dans un gradient de potentiel chimique. L'évolution des concentrations de strontium et de lacunes d'oxygène que l'on se propose de créer dans l'épaisseur est représentée ici.

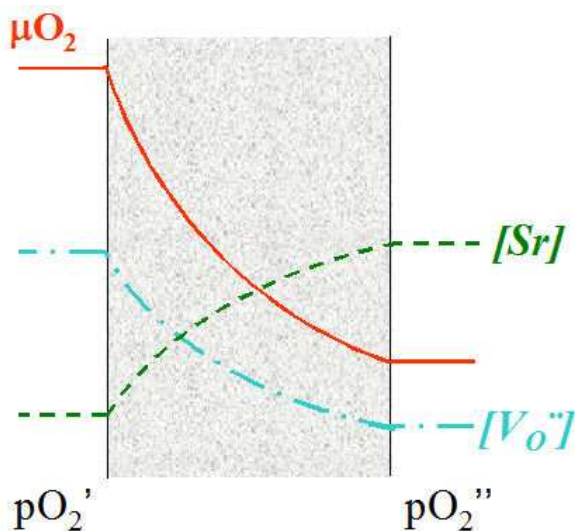


Figure V.1 : Schéma de principe d'une membrane à gradient de strontium dans un gradient de potentiel d'oxygène (μ_{O_2}).
($pO_2' > pO_2''$)

V.2.1 Diffusion du strontium dans une membrane dense

Dans la première des deux voies étudiées pour créer un gradient de lacunes d'oxygène dans l'épaisseur de la membrane dense, il s'agit de faire diffuser du strontium dans la structure pérovskite du matériau LSFG₈₂₇₃ pour créer un gradient de lacunes d'oxygène continu sur l'épaisseur de la membrane.

Le création de lacunes d'oxygène par diffusion de strontium consiste en un traitement thermique d'une membrane dense recouverte de poudre de SrCO₃. Une membrane de formulation LSFG₈₂₇₃ de 1 mm d'épaisseur, a été ainsi traitée suivant le cycle thermique présenté en Figure V.2 sous un lit de poudre de SrCO₃.

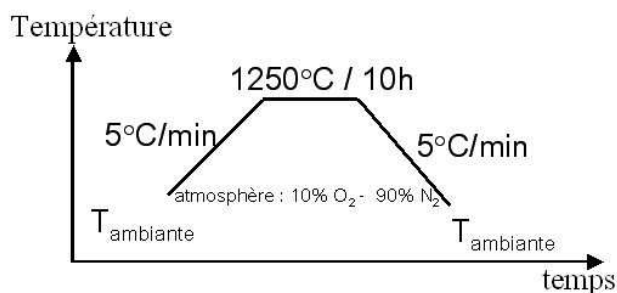


Figure V.2 : Traitement thermique utilisé pour la diffusion de SrCO₃ dans le réseau de LSGF₈₂₇₃.

Le traitement de diffusion a été choisi en fonction du cycle de frittage de la membrane de référence LSGF₈₂₇₃ (1250°C/2h).

A l'issue du traitement thermique présenté en Figure V.2, la caractérisation de la membrane LSGF₈₂₇₃ par cartographie EDS (Figure V.3) montre que le strontium a diffusé sur 5 à 10 µm, de façon inhomogène, de la surface vers le centre de la membrane.

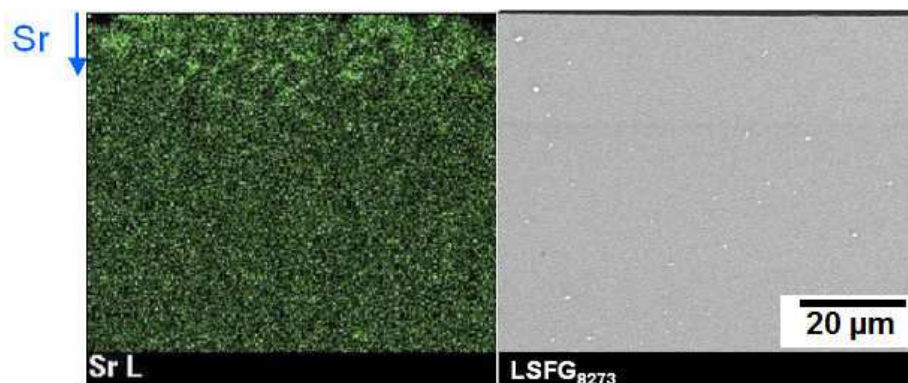


Figure V.3 : Cartographie du strontium dans LSGF₈₂₇₃ après le traitement thermique pour la diffusion du strontium.

Ce procédé nécessite un traitement de la membrane dense à des températures supérieures ou égales à sa température de frittage ce qui est favorable à un grossissement granulaire. Or, il a été mis en évidence dans le chapitre III, que la semi-perméation à l'oxygène à travers une membrane dense LSGF₈₂₇₃ diminue avec l'augmentation de la taille des grains.

Le recuit des membranes denses LSGF₈₂₇₃ à 1250°C / 10h ne permet pas la diffusion du strontium sur une grande distance. De plus, l'augmentation de la température et du temps de palier du cycle de recuisson conduit à un accroissement de la taille des grains et donc à une diminution de la semi-perméation à l'oxygène de la membrane comme il a été mis en évidence dans le chapitre

précédent. En outre, l'analyse par diffraction des rayons X de la surface de la membrane sur laquelle le SrCO_3 a été déposé (Figure V.4) montre la présence de phases secondaires riches en strontium.

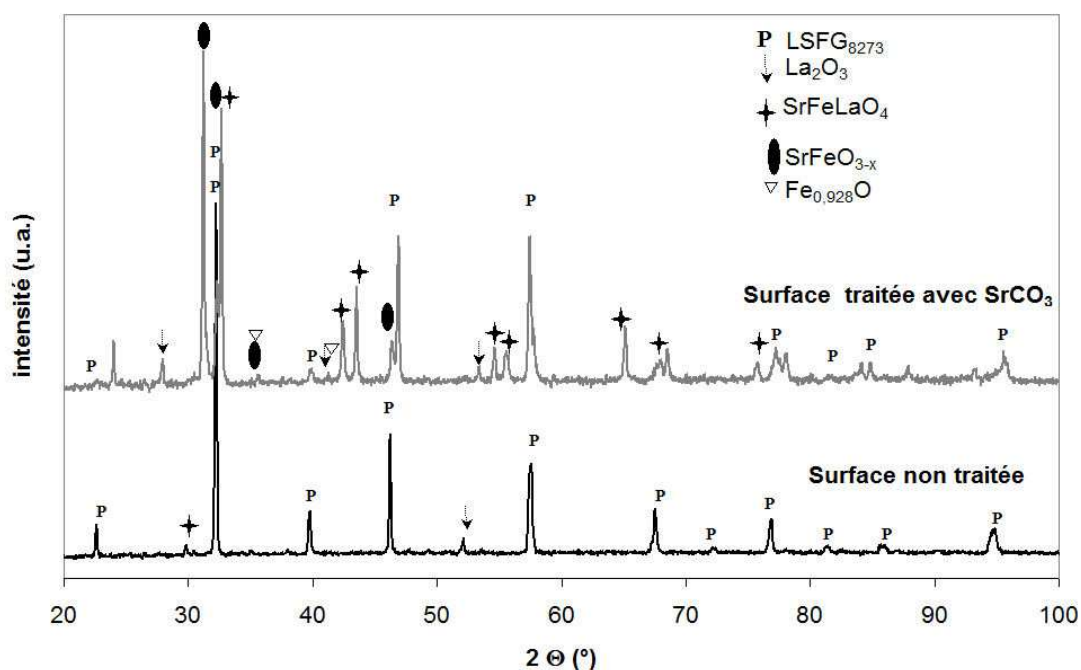


Figure V.4 : Diffractogrammes des surfaces des membranes avant et après traitement.

L'incorporation de strontium dans le réseau de la maille pérovskite doit se traduire par une augmentation du volume de la maille liée à la présence des lacunes d'oxygène. Aucun décalage des pics vers les petits angles sur les diffractogrammes n'a été observé, ce qui suggère que la formation de phase secondaire est plus favorable que la création de lacunes dans la membrane. Le procédé de diffusion du Sr n'est donc pas adapté pour créer un gradient de strontium à travers la membrane et des lacunes d'oxygène. Cette voie a par conséquent été abandonnée.

V.2.2 Membranes à gradient discontinu de lacunes d'oxygène

Pour augmenter la stabilité de la membrane dense à sa surface soumise aux faibles $p\text{O}_2$, il est possible de créer un gradient discontinu de lacunes d'oxygène en protégeant cette surface par un matériau qui présente une meilleure stabilité sous faible $p\text{O}_2$.

V.2.2.1 Intérêt d'un gradient discontinu de lacunes d'oxygène à travers une membrane dense.

Le but de la membrane dense bicouche (Figure V.5) est d'utiliser une couche plus stable sous une faible pression partielle d'oxygène (pO_2'') pour « protéger » la deuxième couche présentant une forte perméabilité à l'oxygène mais avec une plus faible stabilité sous pO_2'' [69,111]. Le gradient de potentiel chimique d'oxygène dans le cas d'une membrane bicouche est illustré par la Figure V.5. En déposant une couche d'épaisseur L_2 d'un matériau M_2 de conductivité ionique moins importante que le matériau M_1 , une partie du gradient de potentiel chimique de l'oxygène est « consommée » par le transport de l'oxygène dans la couche de matériau M_2 . Le gradient de potentiel, à travers la couche M_2 permet d'obtenir, à l'interface i entre les deux matériaux, un potentiel chimique d'oxygène $\mu_{O_2}^i$ correspondant à une pression partielle d'oxygène équivalente (pO_2^i) qui est supérieure à la pO_2 critique à laquelle le matériau M_1 commence à être instable.

La pression partielle d'oxygène équivalente à l'interface des deux matériaux (pO_2^i) est fonction de l'épaisseur des deux couches (L_1, L_2), et bien sûr de la conductivité ionique à l'oxygène de M_1 et M_2 . L'activité de l'oxygène à l'interface des deux matériaux ne peut pas être mesurée, elle n'est accessible que par la modélisation [112].

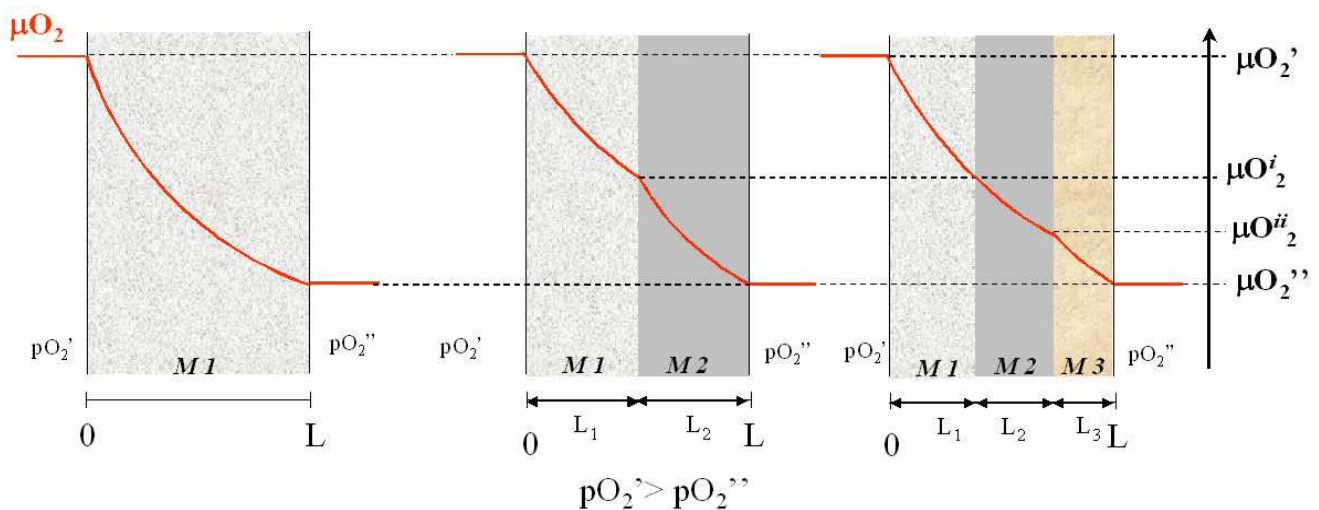


Figure V.5 : Représentation schématique de l'évolution du potentiel chimique de l'oxygène dans membrane multicouche.

Des auteurs comme Wachsmann et coll. [113,114] ont montré la faisabilité de membranes bicouches à base de cériane / oxyde de bismuth pour l'élaboration d'électrolytes pour SOFC et, plus

récemment, la réalisation de réacteurs catalytiques membranaires constitués de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ recouvert de $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{CeO}_2)_{0,9}$ pour le reformage du méthane. Le principal objectif recherché par ces auteurs avec ces membranes bicouches était une amélioration de la stabilité chimique de la membrane sous atmosphère réductrice à haute température. Le même objectif a aussi été recherché par Yahiro et son équipe [115] avec des électrolytes bicouches pour SOFC constituées de zircone stabilisée protégée par de la cérine yttrée ($\text{YSZ}/(\text{CeO}_2)_{0,9}(\text{YO}_{1,5})_{0,1}$) stable sous hydrogène à haute température. Chen et coll. [116] ont élaboré des membranes pérovskites bicouches de type $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} / \text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ en recherchant à améliorer la stabilité dimensionnelle sous un gradient de $p\text{O}_2$, ainsi que la semi-perméation à l'oxygène de cette membrane. Les objectifs et la démarche adoptés par ces auteurs sont proches des nôtres pour les matériaux LSGF.

La réalisation de membranes multicouches denses avec un gradient discontinu de lacunes et stables avec dans les conditions de fonctionnement des CMR, nécessite que les matériaux utilisés soient compatibles entre eux. En d'autres termes, les matériaux utilisés doivent présenter des comportements dilatométriques similaires en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Par conséquent, il convient de choisir soigneusement les compositions des différentes couches de la membrane.

V.2.2.2 Choix des compositions

Dans le chapitre III, il a été mis en évidence que parmi l'ensemble des matériaux testés, LSFG_{7373} et LSFG_{8273} présentent une bonne stabilité dimensionnelle en fonction de la température et sous faible $p\text{O}_2$ (Tableau V.1). Ces deux matériaux ont donc été choisis pour la réalisation de la couche en contact avec les faibles $p\text{O}_2$ dans les membranes multicouches. La semi-perméation à l'oxygène de la membrane est d'autant plus élevée que le matériau utilisé présente un taux de substitution du lanthane par le strontium important, c'est à dire une concentration en lacunes d'oxygène élevée (cf chapitre III). Le matériau LSFG_{6473} présente un taux de strontium élevé et une dilatation proche de LSFG_{7373} avec la température et la $p\text{O}_2$ (Tableau V.1). Par conséquent, le matériau LSFG_{6473} a été choisi par soucis de compatibilité dilatométrique pour constituer la couche en contact avec les fortes $p\text{O}_2$ (air).

| $pO_2 = 0,21 \text{ bar}$ | | | $pO_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ bar}$ | | |
|---------------------------|---|---|---------------------------------------|---|---|
| Compositions | $\alpha (10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ 20–600°C | $\alpha (10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ 870–1050°C | Compositions | $\alpha (10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ 20–600°C | $\alpha (10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1})$ 870–1050°C |
| LSFG ₇₃₇₃ | 11,0 | 18,5 | LSFG ₇₃₇₃ | 12,6 | 22,0 |
| LSFG ₈₂₇₃ | 11,9 | 16,1 | LSFG ₈₂₇₃ | 12,3 | 19,0 |
| LSFG ₆₄₇₃ | 11,4 | 20,8 | LSFG ₆₄₇₃ | 11,1 | 22,5 |

Tableau V.1 (Détails du tableau III.1) : Coefficients d'expansion thermique des matériaux LSFG₇₃₇₃, LSFG₈₂₇₃ et LSFG₆₄₇₃ mesurés sous air (air : $pO_2 = 0,21 \text{ bar}$) et sous azote ($pO_2 = 5 \times 10^{-6} \text{ bar}$).

Deux architectures ont été réalisées. Dans un premier temps il a été question d'évaluer une membrane bicouche LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃, puis dans un second temps une membrane tricouche LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ présentant un gradient discontinu de lacunes d'oxygène dans l'épaisseur de la membrane.

V.2.2.3 Mise en forme et cofrittage

Le procédé retenu pour l'élaboration des membranes multicouches est le cofrittage de membranes thermocompressées.

Afin d'obtenir des membranes multicouches planes, denses et exemptes de défauts par cofrittage, les comportements des différents matériaux lors du frittage (retrait total et cinétique de retrait) doivent être proches. Comme l'illustre la Figure V.6, plusieurs types de défauts peuvent apparaître aux interfaces lors du cofrittage de matériaux différents : délaminations, porosité fermée, etc. Les membranes peuvent présenter des déformations si les cinétiques de densification et les retraits totaux des couches sont trop différents. Ces déformations sont des sources de fissuration totale de la membrane au cours du frittage comme le montre la Figure V.7 où le comportement au frittage n'a pas été optimisé pour la réalisation d'une membrane tricouche.

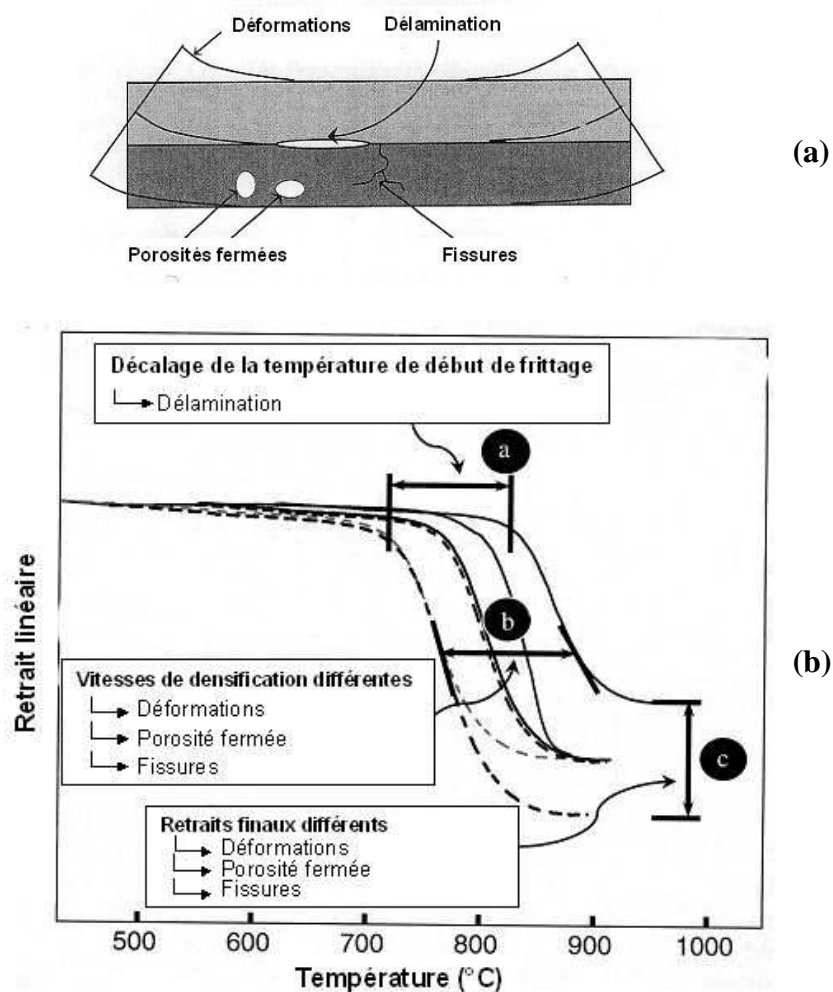


Figure V.6 : Illustrations des
 (a) défauts pouvant apparaître lors du cofrittage de matériaux différents ;
 (b) différences de retrait expliquant les déformations pouvant apparaître lors du cofrittage. [117].

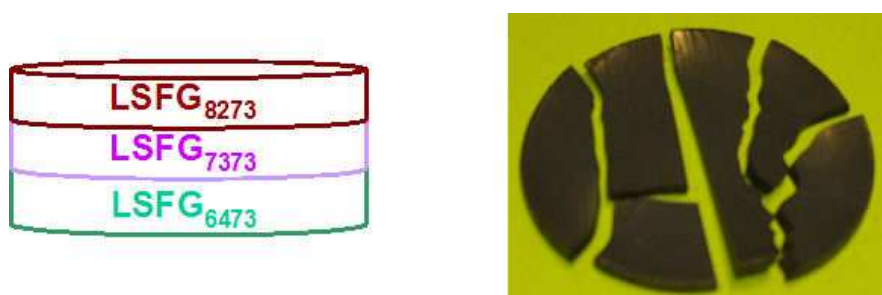


Figure V.7 : Membrane tricouche LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ sans ajustement des cinétiques de densification (frittage à 1350°C/2h).

Les granulométries des poudres et les formulations de coulage en bande des matériaux LSFG₈₂₇₃, LSFG₇₃₇₃, et LSFG₆₄₇₃ synthétisés par réaction solide-solide (cf chapitre II) ont été ajustées pour obtenir des matériaux denses présentant des comportements proches lors du cofrittage.

En effet, pour chacune des trois poudres, les conditions d'attrition (vitesse de rotation-durée d'attrition; ratio bille/solvant/poudre) permettant d'obtenir des granulométries adaptées à la réalisation de membranes denses (au moins 95%) pour une température maximale de 1350°C ont été recherchées. La quantité d'organique ainsi que le rapport liant/plastifiant ont été réévalués au regard des nouvelles granulométries des poudres et du comportement voulu lors du frittage.

Le taux de compaction en cru des membranes est fixé par le taux d'organiques dans la suspension de coulage en bande. Les taux de liant et de plastifiant (cf chapitre II) permettent de contrôler le retrait après le frittage de la membrane. Toutefois, la formulation doit rester compatible avec une mise en forme par coulage en bande et thermocompression pour obtenir des bandes non fissurées et éviter la délamination.

La cinétique de densification, peut être contrôlée par la granulométrie de la poudre (distribution granulométrique et surface spécifique). La cinétique de densification d'une poudre sera d'autant plus rapide que sa réactivité sera grande, c'est à dire qu'elle a une surface spécifique élevée et un diamètre de grains faible.

La Figure V.8 montre le comportement au cours du frittage des matériaux retenus pour constituer les différentes couches des membranes mises en forme avec des formulations optimisées pour le coulage en bande.

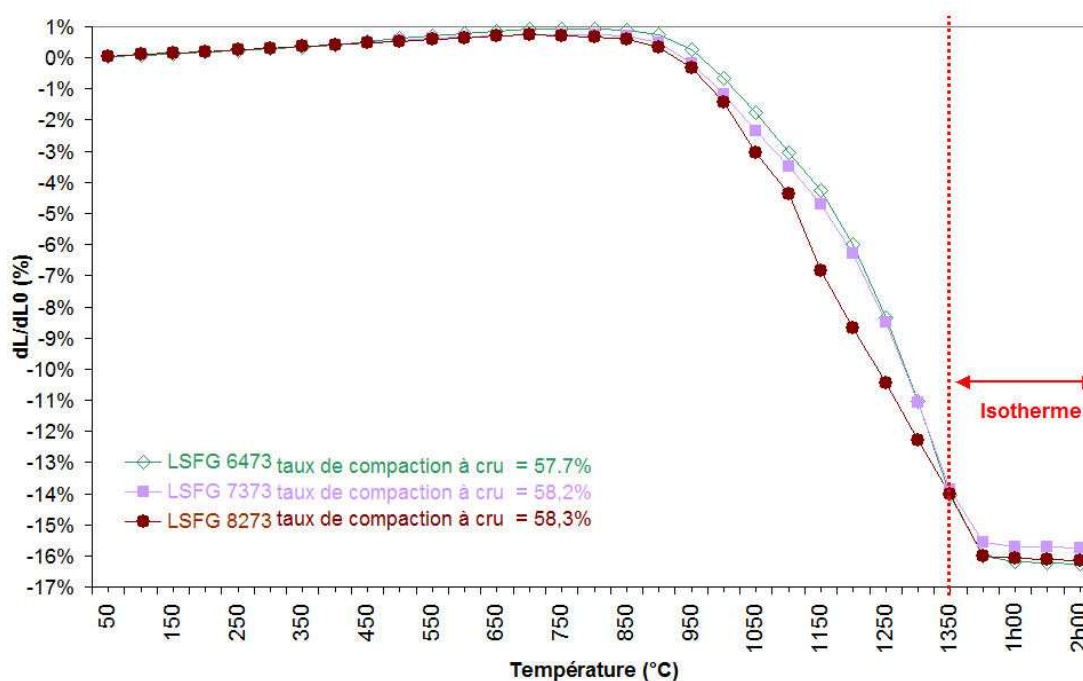


Figure V.8 : Retraits au frittage pour les matériaux LSFG₈₂₇₃ ($d_{50} = 0,33 \mu\text{m}$; $S_{BET} = 8,0 \text{ m}^2/\text{g}$), LSFG₇₃₇₃ ($d_{50} = 0,44 \mu\text{m}$; $S_{BET} = 5,4 \text{ m}^2/\text{g}$), et LSFG₆₄₇₃ ($d_{50} = 0,45 \mu\text{m}$; $S_{BET} = 6,4 \text{ m}^2/\text{g}$) synthétisés par voie solide-solide.

Le cycle de frittage présenté en Figure V.9 a été retenu pour fritter les membranes multicouches. La densité relative des trois matériaux est alors supérieure à 95 %.

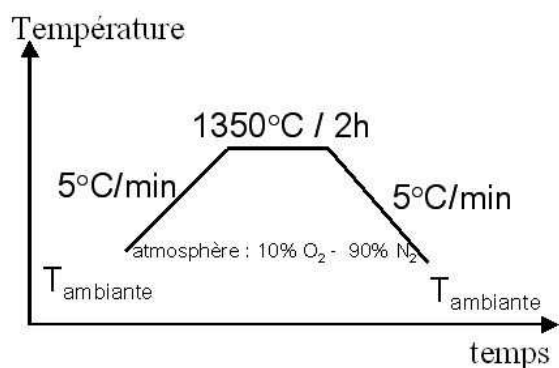


Figure V.9 : Cycle thermique retenu pour le frittage des membranes multicouches.

L'observation des microstructures des membranes bicouche et tricouche ne montre pas la présence de défauts après le frittage. De plus, les membranes obtenues sont planes.





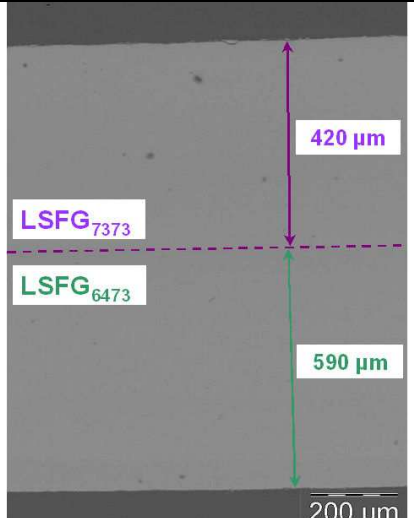
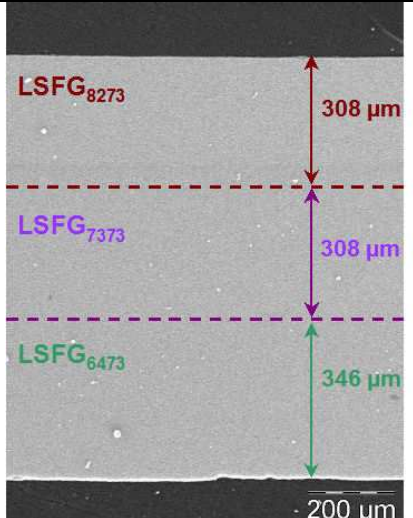
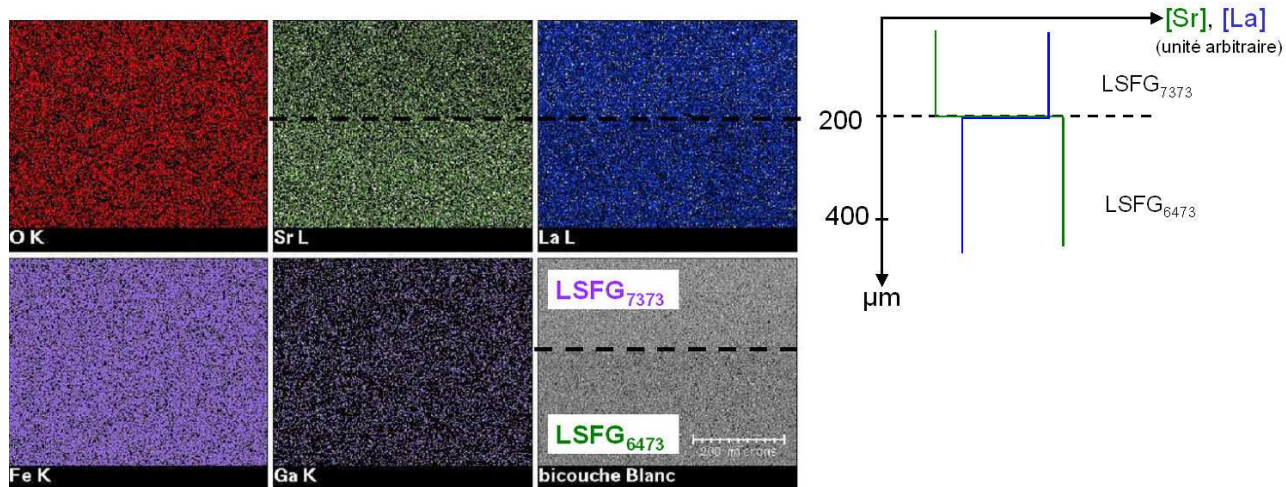
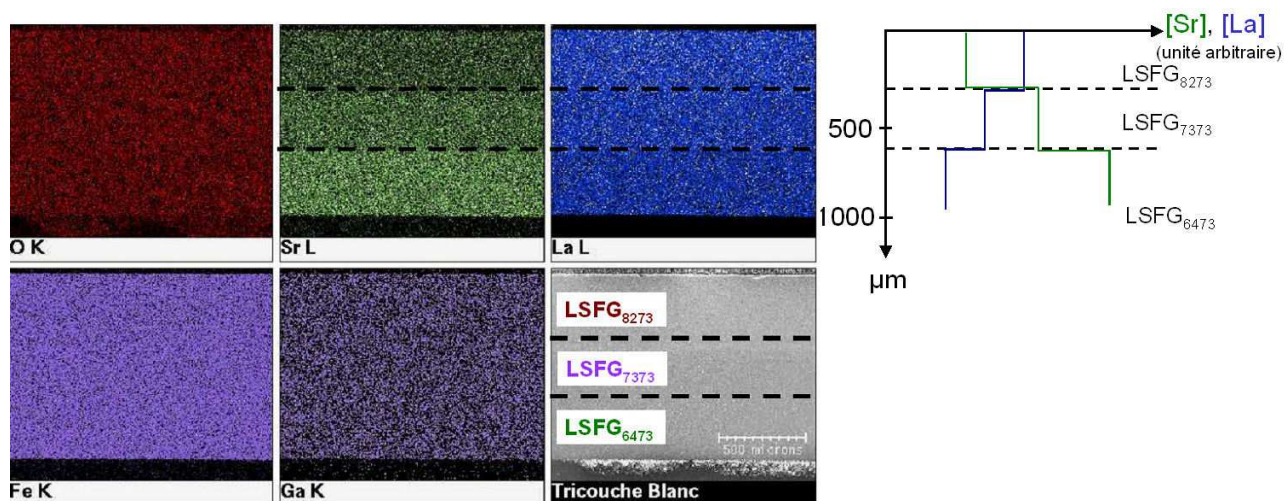
| Membrane bicouche LSFG ₇₃₇₃ /LSFG ₆₄₇₃ | Membrane tricouche LSFG ₈₂₇₃ /LSFG ₇₃₇₃ /LSFG ₆₄₇₃ |
|---|--|
|  |  |
|  |  |
|  |  |

Tableau V.2 : Architectures des membranes multicouches.

Les cartographies des membranes bicouche et tricouche (Figure V.10) montrent la présence d'un gradient discontinu de la concentration en strontium dans l'épaisseur des deux membranes. De plus, il n'y a pas d'interdiffusion des différents éléments entre les couches à l'issue du frittage. Lors du fonctionnement dans les conditions de test, la question de la migration du lanthane et du strontium à travers la membrane peut se poser. Cependant, ces migrations du lanthane et du strontium semblent peu probables. En effet, comme il a été observé précédemment (§ V.2) le strontium migre peu dans le matériau LSFG (10µm à 1250°C pendant 10h).



(a)



(b)

Figure V.10 : Cartographies élémentaires des membranes (a) bicouche et (b) tricouche avant les tests de perméation.

V.2.2.4 Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle des membranes multicouches se traduit dans un premier temps par l'obtention de membranes denses planes exemptes de fissures à l'issue du frittage.

Le deuxième point, traduisant la stabilité dimensionnelle des membranes multicouches, est la mesure de la semi-perméation à l'oxygène (§ V.3) sous un gradient air-argon pour des températures comprises entre 750 et 1000°C pendant 90h. Au cours des tests de semi-perméation, la membrane a subi différents cycles thermiques et aucune fuite due à la fissuration des multicouches n'a été observée à haute température.

La réalisation d'un système multicouche entraîne l'apparition de contraintes résiduelles à l'intérieur d'un matériau. Ces contraintes peuvent être calculées en utilisant l'Équation V.1 décrite par Valle et coll [118].

$$\sigma_i = \frac{E_i}{1-\nu_i} \frac{\sum_{j=0}^n E_j t_j (\alpha_j - \alpha_i) / (1-\nu_i)}{\sum_{j=0}^n E_j t_j / (1-\nu_i)} \Delta T \quad \text{Équation V.1}$$

avec σ_i la contrainte dans la couche i du multicouche, E_i le module d'Young du matériau de la couche i , t_i l'épaisseur, α_i le coefficient de dilatation à la température considérée et ν_i le coefficient de Poisson. Pour les matériaux LSFG, on fera l'approximation de $\nu = 0,27$ en accord les valeurs disponibles dans la littérature pour des matériaux proches. ΔT est l'écart entre la température de frittage et la température considérée (la température de fonctionnement par exemple). Dans le cas des membranes LSFG, la température de fonctionnement est 900°C. En raison du comportement dilatométrique singulier présenté en Figure III.3 pour les matériaux LSFG et de l'historique thermique de la membrane, nous considérons $\Delta T = 900^\circ\text{C} - T^*$ (avec $T^* = 750^\circ\text{C}$). Les conditions les plus contraignantes d'un point de vue thermomécanique sont les conditions opératoires auxquelles la membrane est soumise. En effet, les contraintes résiduelles à l'intérieur de la membrane multicouche sont les plus élevées lorsque la différence entre les coefficients de dilatations des différentes couches est maximale, c'est à dire à haute température ($T > T^*$).

Les modules d'Young des différents matériaux des membranes multicouches ont été mesurés par échographie ultrasonore [119,120] en température et sous air et sous azote [29] (Tableau V.3).

| | Module d'Young à 900°C (GPa) | |
|----------------------------|---------------------------------|-------|
| | air | azote |
| LSFG₆₄₇₃ | 136 | - |
| LSFG₇₃₇₃ | 93 | - |
| LSFG₈₂₇₃ | - | 96 |

Tableau V.3 : Module d'Young de LSFG₆₄₇₃, LSFG₇₃₇₃ et LSFG₈₂₇₃ à 900°C sous air et sous azote.

Les contraintes résiduelles évaluées pour chaque couche dans les membranes multicouches sont présentées dans le Tableau V.4.

| Membrane multicouche | Contraintes dans les différentes couches (σ_i en MPa) | | |
|--|--|----------------------|----------------------|
| | LSFG ₆₄₇₃ | LSFG ₇₃₇₃ | LSFG ₈₂₇₃ |
| LSFG₆₄₇₃/LSFG₇₃₇₃ | 11 | - 15 | / |
| LSFG₆₄₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₈₂₇₃ | - 19 | - 5 | 22 |

Le signe «-» indique que la couche est en traction.

Tableau V.4 : Evaluations des contraintes résiduelles présentes dans les différentes couches des membranes multicouches présentées dans le Tableau V.2 à 900°C.

Dans la membrane bicouche, la couche LSFG₇₃₇₃ est en traction et la couche LSFG₆₄₇₃ est en compression. Alors que dans le tricouche, LSFG₆₄₇₃ et LSFG₇₃₇₃ sont en traction alors que LSFG₈₂₇₃ est compression. La mise en compression ou en traction des couches est liée aux écarts entre les coefficients de dilatation des différents matériaux sous air et sous argon. Notons que dans le Tableau V.4, pour la membrane tricouche, la contrainte dans la couche LSFG₇₃₇₃ est calculée avec la moyenne des coefficients de dilatation sous air et sous azote. Cette approximation est nécessaire car la pression partielle équivalente (Figure V.5), et par conséquent le coefficient de dilatation de cette couche dans ces conditions, ne sont pas connus.

Les contraintes résiduelles calculées dans les différentes couches sont inférieures à la contrainte de ruptures (contraintes de traction) des matériaux de type LSFG qui est de l'ordre $\sigma_r \sim 40$ MPa [33,121,122].

Une voie pour diminuer les contraintes serait d'ajuster les épaisseurs des différentes couches et d'introduire des couches intermédiaires conductrices mixtes possédant un coefficient de dilatation intermédiaire aux deux couches voisines.

V.3 Tests de semi-perméation à l'oxygène des membranes multicouches

Les tests de semi-perméation à l'oxygène des membranes multicouches ont été effectués dans les conditions précédemment présentées dans le chapitre III.

V.3.1 Semi-perméation à l'oxygène pour une membrane bicouche.

Les mesures de flux de perméation à l'oxygène ont été réalisées sur des membranes bicouches (LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃) de 1 mm d'épaisseur. Chacune des deux couches représente environ la moitié de l'épaisseur de la membrane totale (Tableau V.2).

Les tests ont été réalisés pendant 96 h sous un gradient de pression partielle d'oxygène air-argon. Au bout de 72 h, la semi-perméation à l'oxygène a été mesurée. La membrane bicouche LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ présente des flux du même ordre de grandeur que la membrane LSFG₇₃₇₃ jusqu'à 950°C (Figure V.11). Au-delà de 950°C, les flux mesurés ont une valeur intermédiaire entre LSFG₇₃₇₃ et LSFG₆₄₇₃.

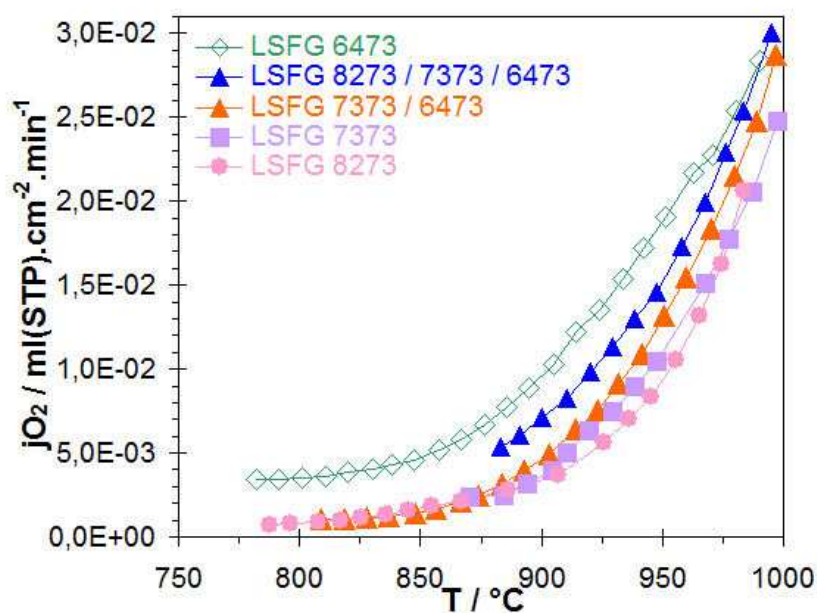


Figure V.11 : Mesures de flux de semi-perméation de l'oxygène pour les membranes multicouches LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ et LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃.

Notons que le flux d'oxygène mesuré pour LSFG₇₃₇₃ fritté à 1350°C pendant 2h (Figure V.11) est supérieur aux valeurs présentées dans la figure III.13 pour LSFG₇₃₇₃ fritté à 1350°C pendant 9h.

Pour cette dernière membrane, la taille moyenne des grains est de $1\ \mu\text{m}$, alors que pour la membrane dont le flux est présenté sur la Figure V.11, les grains sont de l'ordre de $0,6\ \mu\text{m}$.

L'énergie d'activation calculée pour la membrane bicouche $\text{LSFG}_{7373}/\text{LSFG}_{6473}$ est de $E_a = 243\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est similaire à l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le flux pour la membrane monocouche LSFG_{7373} entre 840 et 1000°C (Figure V.12). La semi-perméation à l'oxygène du bicouche $\text{LSFG}_{7373}/\text{LSFG}_{6473}$ semble donc être contrôlée par des mécanismes de transport de l'oxygène similaires à ceux de la membrane LSFG_{7373} .

Ces résultats permettent de formuler deux hypothèses quant aux mécanismes limitant le flux d'oxygène. L'énergie d'activation du flux d'oxygène calculée entre 850 et 1000°C suggère que le flux d'oxygène, dans le cas d'une membrane multicouche, est limité par le matériau présentant le moins de lacunes d'oxygène, soit le taux de strontium le plus faible, i.e. LSFG_{7373} dans le cas de la membrane bicouche $\text{LSFG}_{7373}/\text{LSFG}_{6473}$. Il s'agirait dans ce cas de la diffusion en volume.

Notre seconde hypothèse est que le mécanisme limitant le flux d'oxygène à travers la membrane bicouche est un mécanisme de surface identique à celui limitant le flux à travers la membrane monocouche LSFG_{7373} .

Les mesures effectuées ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses. Des analyses complémentaires [91], comme celle décrite dans le Chapitre III, permettraient de mieux cerner la nature de ces mécanismes limitant le flux d'oxygène à travers la membrane bicouche.

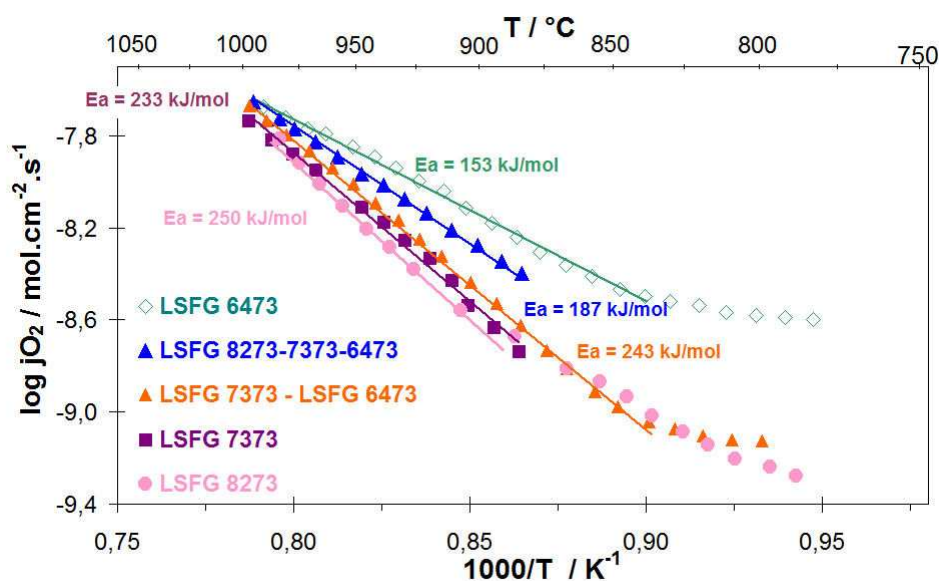


Figure V.12 : Droites d'Arrhenius des membranes multicouches $\text{LSFG}_{7373}/\text{LSFG}_{6473}$ et $\text{LSFG}_{8273}/\text{LSFG}_{7373}/\text{LSFG}_{6473}$ comparées aux membranes monocouches LSFG_{7373} et LSFG_{6473} .

A l'issue des 96h de test entre 775 et 1000°C, aucune diffusion du strontium entre couches n'a été observée pour la membrane bicouche LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃, comme le montre la cartographie élémentaire, après test, des membranes (Figure V.13). Le gradient de composition est conservé au cours du test.

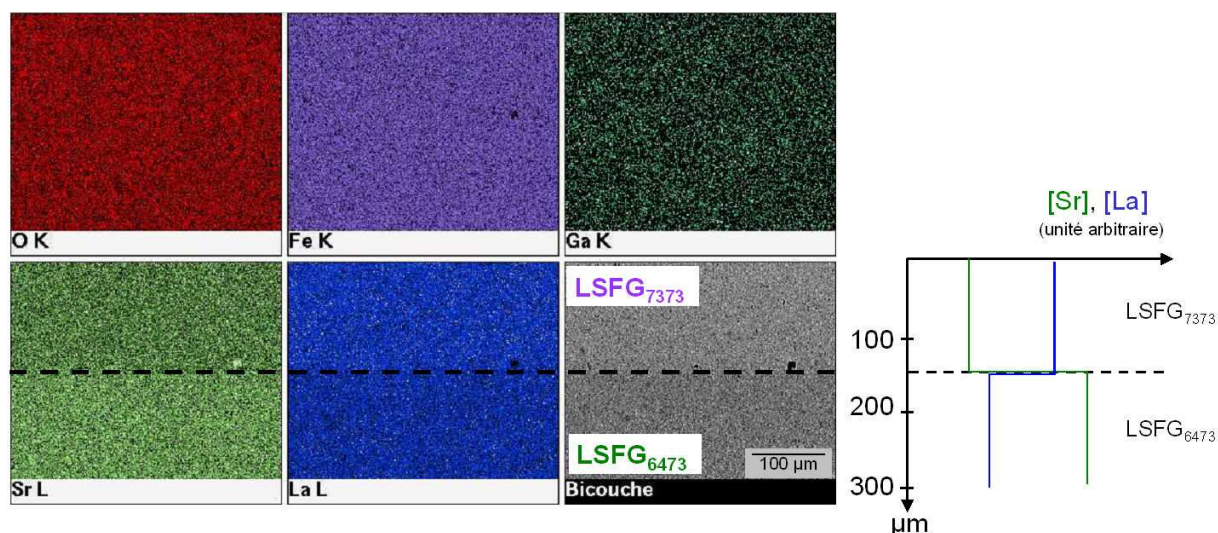


Figure V.13 : Cartographies élémentaires d'une membrane bicouche LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ après 96 h de semi-perméation à l'oxygène sous un gradient air – argon entre 775 et 1000°C.

V.3.2 Semi-perméation à l'oxygène pour une membrane tricouche.

La semi-perméation à l'oxygène de la membrane tricouche LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ a été mesurée dans les mêmes conditions que celles évoquées dans le paragraphe précédent.

Les valeurs mesurées pour la membrane tricouche (Figure V.11) sont comprises entre celles des membranes monocouches LSFG₆₄₇₃, LSFG₇₃₇₃ et LSFG₈₂₇₃ mais sont supérieures à celles de la membrane bicouche. A partir de 975°C, la semi-perméation à l'oxygène de la membrane tricouche est équivalente à celle de la membrane LSFG₆₄₇₃, qui correspond au matériau avec la meilleure performance de semi-perméation à l'oxygène.

La semi-perméation à l'oxygène mesurée pour la membrane LSFG₈₂₇₃ présentant des grains de 0,5 µm est de $3,4 \cdot 10^{-3}$ ml.min⁻¹.cm⁻² à 900°C. Elle est de $7,1 \cdot 10^{-3}$ ml.min⁻¹.cm⁻² à 900°C pour la membrane tricouche. Toutefois, la semi-perméation à l'oxygène de la membrane LSFG₆₄₇₃ (grains de l'ordre de 1 µm) reste légèrement supérieure à 900°C ($1 \cdot 10^{-2}$ ml.min⁻¹.cm⁻²).

Bien que le matériau LSFG₈₂₇₃ soit celui présentant le moins de lacunes d'oxygène, la membrane tricouche LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ présente une semi-perméation à l'oxygène supérieure à celle de la membrane bicouche LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ et des membranes monocouches

LSFG₇₃₇₃ et LSFG₆₄₇₃. Cette observation suggère que dans le cas de la membrane tricouche, la semi-perméation à l'oxygène n'est pas limitée par la couche LSFG₈₂₇₃. D'ailleurs, une énergie d'activation de 187 kJ.mol⁻¹ a été calculée pour la membrane tricouche entre 875 et 1000°C, alors que pour la membrane monocouche LSFG₈₂₇₃, dans cette même gamme de température, l'énergie d'activation est de 250 kJ.mol⁻¹. Le mécanisme limitant le flux dans le cas de la membrane tricouche à haute température demeure inconnu. Une étude par la méthode présentée dans le paragraphe § III.3.10 devrait permettre l'identification des différents mécanismes intervenant avec la température.

A l'issue du test de semi-perméation sous un gradient de pO₂ air – argon durant 96 h entre 775 et 1000°C, la membrane tricouche ne présente aucune évolution microstructurale. Les éléments n'ont pas interdiffusé d'une couche à l'autre au cours du test de semi-perméation (Figure V.14). Le gradient discontinu de strontium, et a fortiori le gradient de lacunes d'oxygène, sont donc stables dans ces conditions.

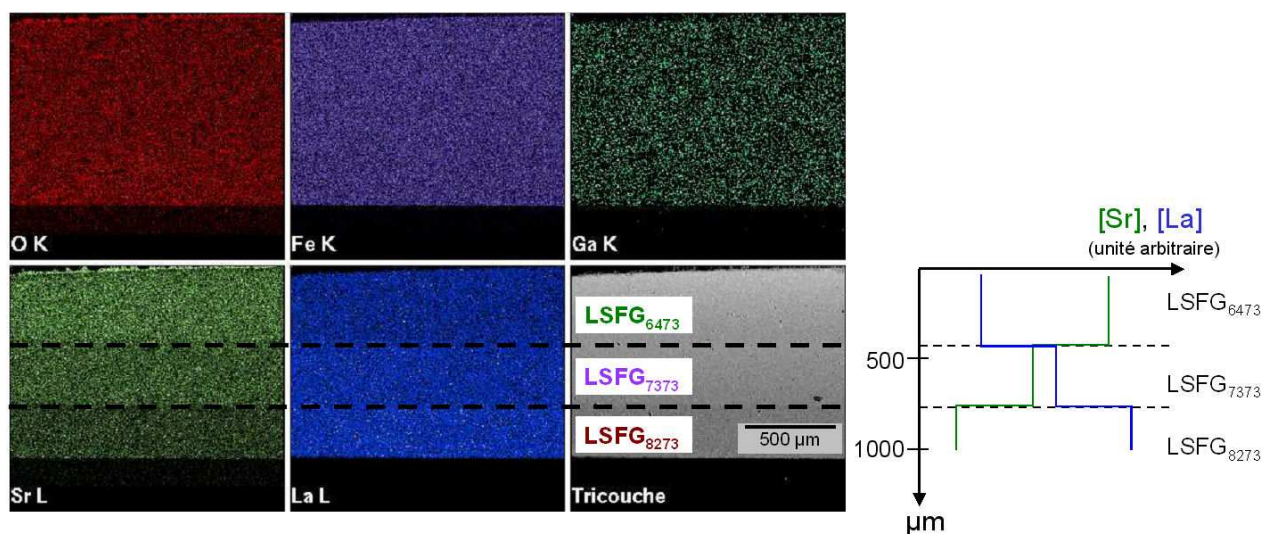


Figure V.14 : Cartographies élémentaires d'une membrane tricouche LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ après 96 h de semi-perméation à l'oxygène sous un gradient air – argon.

V.4 Discussion

L'objectif recherché avec le gradient de lacunes d'oxygène est d'accroître la stabilité dimensionnelle du réacteur catalytique membranaire sous un fort gradient de pression partielle d'oxygène à des températures de l'ordre 900 – 950°C.

Les membranes bicouche et tricouche réalisées ont une bonne stabilité dimensionnelle sous un gradient air / argon entre 750 et 1000°C. En effet, à l'issue du test de semi-perméation de 96 h, les microstructures des membranes ne présentent pas de fissures. Les dilatations des différentes couches sont suffisamment proches pour éviter l'apparition de fissures aux interfaces.

Les performances de semi-perméation à l'oxygène obtenues avec la membrane tricouche (LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃) sont supérieures à celles obtenues avec une membrane de 1 mm de LSFG₈₂₇₃. A 900°C, pour la membrane tricouche, le flux d'oxygène mesuré est de $7,1 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ soit deux fois plus élevé que celui mesuré à la même température pour LSFG₈₂₇₃.

Entre 850 et 1000°C, pour les membranes multicouches, il semble que la semi-perméation à l'oxygène soit contrôlée par la couche située du côté des faibles pressions partielles d'oxygène (pO_2''). En effet, l'énergie d'activation calculée (Figure V.12) pour le mécanisme contrôlant jO_2 dans cette gamme de température, pour la membrane bicouche LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ ($E_a = 243 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), est très proche de celle calculée pour la membrane LSFG₇₃₇₃ ($E_a = 233 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ces énergies d'activation sont vraisemblablement relatives aux échanges de surface selon les valeurs disponibles dans la littérature [87]. Les énergies d'activation des mécanismes de diffusion en volume sont moins élevées, de l'ordre de $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, alors que les mécanismes d'échanges de surface ont un énergie d'activation de l'ordre 220 - 240 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour des matériaux de type (La, Sr)(Co, Fe)O_{3- δ} . Toutefois, des énergies d'activation comprises entre 150 et 190 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sont attribuées à des mécanismes limitants d'échanges de surface pour les matériaux LSCF par Xu et Thomson [87].

L'architecture du réacteur (nature et arrangement des couches) présente un effet non négligeable sur l'énergie d'activation du ou des mécanismes limitants la semi-perméation de l'oxygène des multicouches. En effet, entre les architectures monocouche et tricouche, pour une même formulation en contact avec les faibles pO_2 , l'énergie d'activation évolue de 250 à 187 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La semi-perméation à l'oxygène des systèmes multicouches pourrait être augmentée en optimisant les épaisseurs des différentes couches. Par exemple, l'épaisseur de la couche intermédiaire (LSFG₇₃₇₃ dans la membrane tricouche) peut être diminuée jusqu'à être inférieure à l'épaisseur critique L_c (Equation III.32), de sorte à diminuer la résistance de la diffusion en volume de l'oxygène [112,116].

Les cartographies de la répartition des éléments chimiques dans les membranes multicouches (Figure V.13 et Figure V.14) montrent qu'il n'y a pas d'interdiffusion des éléments entre les différentes couches. Par conséquent, l'évolution du potentiel chimique de l'oxygène présenté en Figure V.15 est plus probable que celle proposée en Figure V.5. Il doit en effet exister des changements assez brusques de gradient de potentiel d'oxygène aux différentes interfaces [112] du fait de la non continuité de la concentration en lacunes d'oxygène entre les couches.

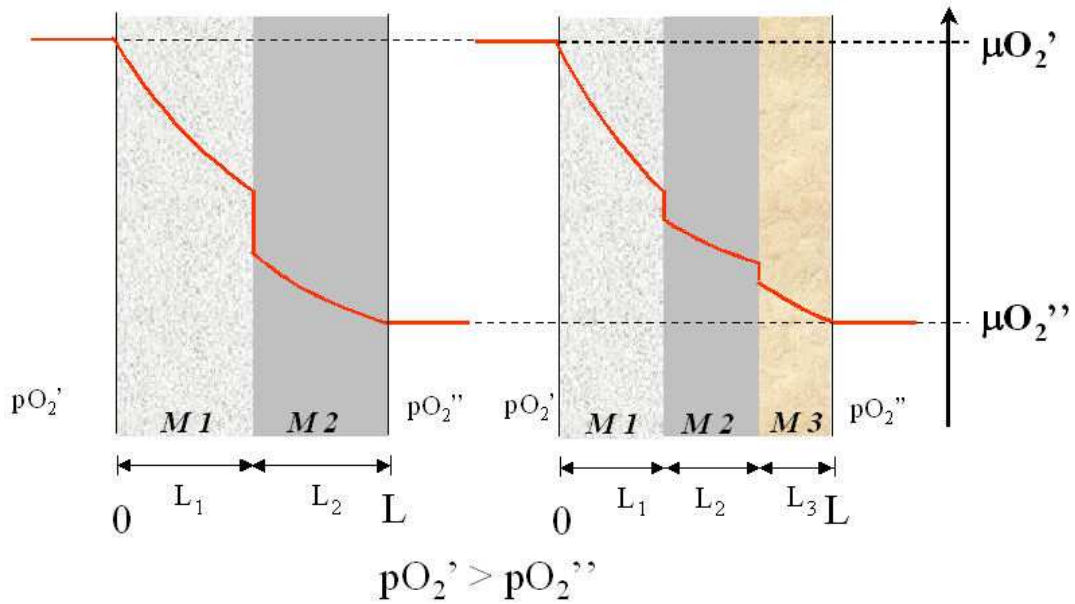


Figure V.15 : Evolution probable du potentiel chimique de l'oxygène dans une membrane multicouche.

V.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre a été d'améliorer la stabilité dimensionnelle de la membrane dense en y introduisant un gradient de lacunes d'oxygène par le biais d'un gradient de concentration en strontium. Deux méthodes ont été évaluées pour créer un gradient de strontium sur l'épaisseur de la membrane.

La diffusion du strontium dans le réseau de pérovskite a été abandonnée. En effet, elle conduit à la formation de phases secondaires à la surface de la membrane plutôt qu'à la création de lacunes d'oxygène dans le réseau.

Le cofrittage de membranes LSFG de compositions légèrement différentes, a permis de réaliser un gradient discontinu de lacunes d'oxygène dans l'épaisseur de la membrane.

Les stabilités dimensionnelles et chimiques ont été les deux principaux critères dans le choix des matériaux pour l'élaboration des membranes multicouches.

Une membrane bicouche $\text{LSFG}_{7373}/\text{LSFG}_{6473}$ et une membrane tricouche $\text{LSFG}_{8273}/\text{LSFG}_{7373}/\text{LSFG}_{6473}$ ont été élaborées par cofrittage. La semi-perméation à l'oxygène de ces membranes a pu être testée entre 850 et 1000°C sous un gradient air – argon pendant 96h sans qu'il y ait apparition de fissures pouvant traduire une instabilité dimensionnelle de la membrane dans ces conditions. Des contraintes résiduelles sont générées dans les membranes multicouches mais à des niveaux inférieurs à la contrainte à la rupture des matériaux. Les membranes multicouches semblent avoir une meilleure stabilité chimique et dimensionnelle que la membrane monocouche LSFG_{8273} . De plus, au bout de 96h sous gradient air / argon, aucune diffusion d'éléments n'a été observée entre les couches successives.

Une amélioration de la semi-perméation à l'oxygène d'un facteur deux a été observée pour la membrane tricouche par rapport au flux mesuré pour la membrane de référence LSFG_{8273} .

Une voie d'amélioration de la semi-perméation à l'oxygène des membranes multicouches pourrait être une diminution de la résistance du mécanisme limitant, en l'occurrence les échanges de surface (par dépôt d'un catalyseur de dissociation et de désorption de l'oxygène à base de cobalt par exemple) comme le suggèrent les énergies d'activation calculées. L'optimisation des épaisseurs des différentes couches ainsi que l'introduction de couches supplémentaires permettrait de diminuer les variations importantes du potentiel chimique de l'oxygène au niveau des interfaces. Cette solution serait favorable à une diminution des contraintes résiduelles dans les multicouches et donc à une amélioration de la stabilité dimensionnelle.

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble des travaux réalisés au cours de cette étude avait pour principal objectif l'élaboration d'une membrane céramique conductrice mixte pour la séparation de l'oxygène de l'air et le réformage du gaz naturel en gaz de synthèse en une seule étape. Il a été question de réaliser une membrane à microstructure et architecture contrôlées et d'étudier l'impact de ces paramètres sur les performances du réacteur catalytique membranaire (CMR).

La démarche suivie pour répondre aux différentes problématiques a été axée sur les quatre étapes suivantes, qui ont fait l'objet des différents chapitres de cette thèse :

- la synthèse de poudres et la mise en forme des membranes,
- l'étude de différents conducteurs mixtes de type $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ et le choix d'un matériau pour la membrane dense,
- la recherche de la microstructure et de l'architecture optimales pour la membrane dense,
- l'élaboration d'une membrane dense multicouche.

Les poudres ont été synthétisées par voie solide-solide. Le procédé de synthèse a été optimisé afin de minimiser la présence de phases secondaires inhérentes à cette voie de synthèse et à la nature des réactifs utilisés. Dans un second temps, pour répondre à des contraintes industrielles, certaines compositions ont été synthétisées par voie pyrosol par la société Pharmacie Centrale de France.

Le procédé retenu dans le cadre de cette étude, pour la mise en forme de la membrane dense du CMR, est le coulage en bande. Cette méthode de mise en forme a permis de réaliser des membranes d'architecture contrôlée avec des microstructures homogènes et reproductibles. Les cinétiques de frittage des différentes compositions ont été ajustées en vue d'obtenir des membranes avec un taux de densification supérieur à 95%.

Le matériau de la membrane dense du CMR doit présenter une bonne stabilité dimensionnelle entre 900 et 950°C sous un gradient air / gaz naturel, dans les conditions opératoires industrielles. Un balayage des compositions $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ a mis en évidence un comportement dilatométrique singulier en fonction de la température et la pression partielle. L'étude de l'impact des dopants a permis de retenir deux compositions présentant une bonne stabilité dimensionnelle : $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ et $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$. Un appareil développé au laboratoire a permis de mesurer la semi-perméation de l'oxygène sous un gradient air / argon.

Dans un premier temps, nous avons travaillé avec des membranes présentant des granulométries similaires avec un d_{50} proche de 1 μm . La semi-perméation de l'oxygène à travers ces membranes de 1 mm d'épaisseur varie entre 1 et $7 \cdot 10^{-3}$ $\text{ml}(\text{STP}) \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 900°C sous un gradient air / argon. Une augmentation de la semi-perméation à l'oxygène a été observée avec le taux de strontium des matériaux $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$, contrairement à la stabilité dimensionnelle, qui diminue avec le taux de strontium. La semi-perméation de l'oxygène à travers la membrane dense est contrôlée par des mécanismes limitants (diffusion en volume et échanges aux surfaces) qui évoluent avec la température. L'identification de ces différents mécanismes nécessite des mesures complémentaires, notamment des mesures d'activité de l'oxygène à la surface des membranes.

Le matériau $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ a été finalement retenu comme matériau pour la membrane dense car il présente le meilleur compromis stabilité dimensionnelle, chimique et performances. Par contre, le matériau $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ présente une transition de phase monoclinique rhomboédrique entre 250 et 400°C . Cette dernière induit un changement de volume de la membrane pouvant entraîner la fissuration du matériau. Il convient alors de ralentir la vitesse de chauffe et de refroidissement dans cette gamme de température ($250 - 400^\circ\text{C}$), durant les procédures de démarrage et d'arrêt du réacteur industriel.

$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ a ensuite fait l'objet d'une étude particulière de sorte à déterminer une microstructure optimale. La densité de joint de grains favorise le flux d'oxygène traversant la membrane dense.

La conversion du gaz naturel, dans la technologie CMR, peut être favorisée par un catalyseur. Des travaux antérieurs ont conduit à la sélection du matériau $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ pour la couche catalytique du CMR.

L'étude de l'architecture du CMR a mis en exergue que le catalyseur $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$, en plus de sa capacité à convertir le méthane en syngas, a un effet bénéfique sur la semi-perméation du réacteur à l'oxygène. En effet, une couche poreuse d'une vingtaine de microns permet d'augmenter le flux d'oxygène à travers la membrane dense. Cette augmentation du flux pourrait être expliquée par une activité catalytique du nickel sur la désorption/recombinaison de l'oxygène issue de la semi-perméation à travers la membrane dense. Mais la cause la plus probable serait une amélioration des échanges de surfaces par une augmentation de la surface d'échange entre le réacteur et le gaz, du fait de la porosité de la couche catalytique. Ainsi, à 900°C , le flux d'oxygène est multiplié par 13 suite au dépôt d'une couche de catalyseur sur la face de la membrane soumise

aux faibles pO_2 soit une augmentation du flux d'oxygène à travers la membrane de $3,4 \cdot 10^{-3}$ à $4,5 \cdot 10^{-2}$ ml(STP).min⁻¹.cm⁻².

L'architecture du CMR présentant une couche catalytique $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$ sur les deux faces, permet d'augmenter le flux d'oxygène d'un facteur 16 par rapport à une membrane sans catalyseur soit de $3,4 \cdot 10^{-3}$ à $5,4 \cdot 10^{-2}$ ml(STP).min⁻¹.cm⁻². Dans ce dernier cas, les raisons de cette amélioration du flux de semi-perméation de l'oxygène peuvent être imputées à la surface développée par la couche poreuse de $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$ côté oxydant. Une activité catalytique de dissociation de l'oxygène de l'air par le nickel n'est pas vraisemblable à la surface côté oxydant car le nickel n'est pas reconnu comme tel. L'ajout d'un catalyseur de dissociation de l'oxygène côté air ou l'imprégnation dans le support poreux (développant une surface d'échange importante) du CMR, peut également constituer des pistes d'amélioration des performances de semi-perméation à l'oxygène.

Une architecture constituée d'une membrane dense $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ et d'une couche catalytique $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$ avec 39% de porosité a permis de synthétiser, à 940°C, du syngas avec un rapport $H_2/CO = 2,4$, proche de la cible industrielle.

Nous avons enfin proposé une nouvelle architecture de membrane dense. L'objectif a été d'élaborer une membrane dense multicouche présentant un gradient de lacunes d'oxygène dans son épaisseur. Ce gradient de lacunes d'oxygènes, induit par un gradient de concentration de strontium, a pour but d'améliorer la stabilité dimensionnelle de la membrane sous gradient de pO_2 entre 850 et 1000°C.

Le choix des matériaux pour l'élaboration des différentes couches a été effectué à partir de l'étude de la stabilité dimensionnelle des matériaux $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ avec le couple (pO_2 ; T). Le cofrittage de membranes de compositions légèrement différentes a permis d'obtenir des membranes planes bicouche (LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃) et tricouche (LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃) présentant un gradient discret de lacunes d'oxygène. Ces membranes multicouches ne présentent pas de dégradation après 96h sous un gradient air - argon entre 850 et 1000°C, même si les différences de coefficients de dilatation entre les couches induisent des contraintes résiduelles qui restent inférieures à la contrainte à la rupture du matériau.

Les performances de semi-perméation à l'oxygène mesurées dans des conditions identiques à celles des membranes monocouches sont légèrement supérieures pour la membrane tricouche (soit un facteur 2 entre LSFG₈₂₇₃ et LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃) à 900°C. Une évolution du

mécanisme limitant le flux d'oxygène a été observée entre la membrane tricouche LSFG₈₂₇₃/LSFG₇₃₇₃/LSFG₆₄₇₃ et la membrane monocouche LSFG₈₂₇₃. La discussion menée à partir des énergies d'activation calculées et des valeurs rencontrées dans la littérature n'a pas permis d'identifier précisément les mécanismes limitant le flux d'oxygène intervenant dans les membranes multicouches. Une étude complémentaire est donc nécessaire pour déterminer ces mécanismes.

Les différentes étapes de ce travail de thèse ont finalement démontré que l'oxyde conducteur mixte La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-δ}, synthétisé par voie pyrosol et mis en forme par coulage en bande permet d'obtenir des flux de perméation de $3,4 \cdot 10^{-3}$ ml(STP).cm⁻².min⁻¹ sous gradient air / argon à 900°C. Le contrôle de la microstructure et de l'architecture ont permis de proposer une architecture de réacteur (une membrane dense avec une densité de joint de grains élevée aux deux surfaces et une couche catalytique poreuse de l'ordre de 39 v% côté réducteur) pour la conversion du méthane en gaz de synthèse. Transposé à un gradient air / gaz naturel, toutes choses égales par ailleurs, le flux d'oxygène serait voisin d'au moins 3 ml(STP).cm⁻².min⁻¹ à 900°C la cible industrielle étant 5 - 8 ml(STP).cm⁻².min⁻¹.

A l'issue de cette étude, il apparaît qu'un effort doit être mené pour faire évoluer l'architecture du CMR, de sorte à réduire les cinétiques de dissociation de l'oxygène du côté oxydant et ainsi améliorer les performances du CMR. Les propositions exposées dans ce manuscrit, notamment la réalisation d'une partie dense constituée d'un gradient de lacunes d'oxygène, devraient vraisemblablement conduire à une amélioration de la fiabilité et des performances des réacteurs catalytiques membranaires.

ANNEXE

Méthode de mesure de la distribution granulométrique des différentes microstructures à l'issue des traitements thermiques

La détermination de la distribution granulométrique des grains d'une microstructure nécessite de révéler les joints de grains de la surface observée. Dans cette étude, les joints de grains ont été gravés par un traitement thermique consistant à porter un échantillon poli à une température inférieure de 50°C à sa température de frittage pendant un temps très court (5 à 15 minutes).

Un traitement de l'image effectuée au microscope électronique à balayage suivi d'un traitement mathématique sont appliqués sur les micrographies (Figure A-I), pour déterminer les paramètres (distribution granulométrique, orientation, ...) de la microstructure (grains, porosité, phases secondaires) [123].

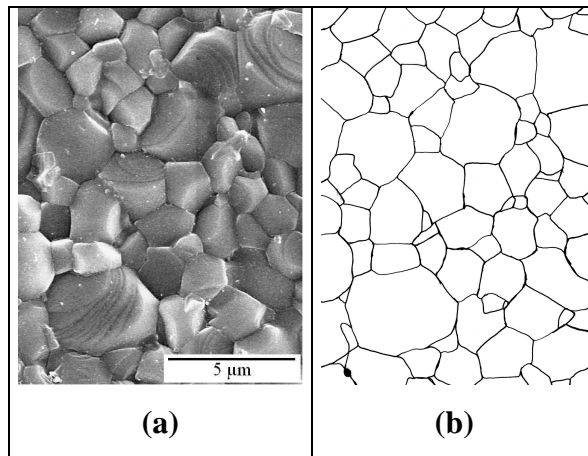


Figure A-I: (a) Micrographie MEB, (b) calque des joints de grains d'une microstructure de LSG₇₃₇₃ fritté à 1350°C / 9h.

Le contraste de l'image (grains/joints de grains) n'est pas toujours suffisant pour permettre une extraction de bonne qualité des informations. Par conséquent, les joints de grains des micrographies ont été reproduits sur un calque, qui a ensuite été numérisé (Figure A-I). L'image numérisée des joints de grains a été traitée par le logiciel d'analyse d'image « Aphélon (ADCIS) » pour compter et mesurer le diamètre équivalent des grains de la microstructure.

L'analyse morphologique de l'image numérisée des joints de grains permet de déterminer la distribution en taille des grains sur environ 1000 grains.

La taille des grains est obtenue par la méthode de l'analyse individuelle, qui permet de déterminer la granulométrie d'ensembles individualisables. Le critère choisi pour étudier chaque grain

(ensemble individuel) est le diamètre équivalent (D) correspondant au disque de surface identique (S) au grain analysé, selon la relation A.1.

$$D = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad \text{Equation A.1}$$

Dans un masque de mesure Z , les grains qui ne sont pas entiers ne sont pas pris en compte dans la mesure, car il n'est pas possible de les caractériser par un diamètre. La répartition granulométrique finale de la microstructure s'en trouve alors biaisée, car les grains les plus gros ont une forte probabilité de couper les bords du masque de mesure Z . Miles et Lantuéjoul ont proposé une méthode corrective pour éliminer cette erreur (Figure A-II).

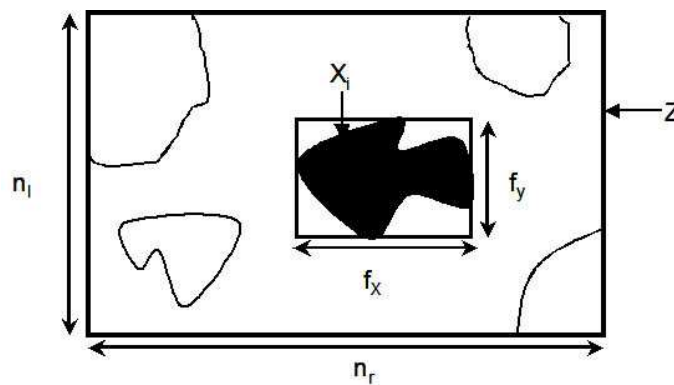


Figure A-II : Application de la méthode corrective de Miles-Lantuéjoul.

(n_r et n_l sont respectivement les dimensions horizontale et verticale du masque de mesure)

Cette méthode, appliquée au masque de mesure Z , permet de déterminer un facteur correctif f_c (équation A.2) tenant compte de la probabilité d'inclusion des grains dans le masque de mesure [123,124].

$$f_c = \frac{n_r \cdot n_l}{(n_r - f_x)(n_l - f_y)} \quad \text{Equation A.2}$$

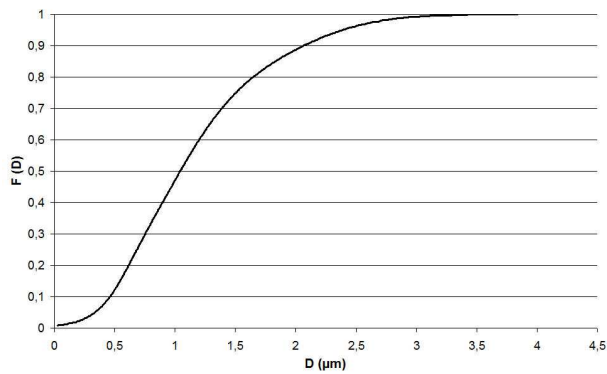
où f_x et f_y sont les dimensions de la plus petite boîte dans laquelle peut être inclus le grain. Ces deux dimensions correspondent respectivement au diamètre de Féret horizontal et vertical.

Il vient ainsi la fonction de distribution de la taille de grains $F(D)$ (Equation A.3) et sa dérivée, la fonction de densité granulométrique de la microstructure $f(D)$ (Figure A-III).

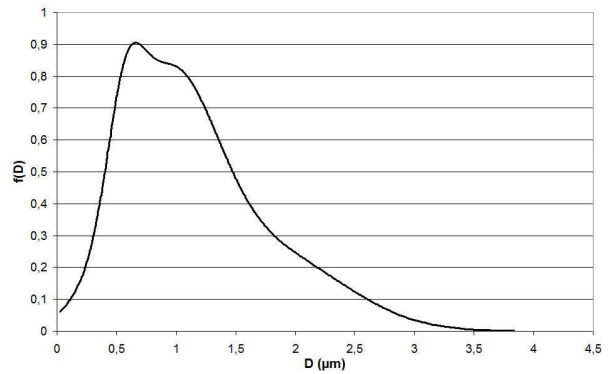
$$F(D) = \frac{N(X) - N(T_D(X))}{N(X)}$$

Equation A.3

avec $N(X)$ l'effectif de la population, $N(T_D(X))$ l'effectif de la population pour une taille donnée, et $0 < F(D) < 1$.



(a)



(b)

Figure A-III : (a) Fonction de distribution granulométrique et (b) densité granulométrique de LSG7373 fritté à 1350°C / 9h.

Bibliographie

- [1] International Energy Outlook 2007, Energy Information Administration - U.S. Department of Energy, 2007.
- [2] Les pétroliers se convertissent aux carburants synthétiques, L'usine Nouvelle, n° 2765, 2001.
- [3] Le GTL : perspectives de développement, Panorama 2006, IFP, 2006.
- [4] A. Saïd, Les GTL, une autre forme de valorisation du gaz naturel, Application en Algérie, Association Algérienne de l'industrie du gaz (3^{ème} symposium), 2002.
- [5] T. Reddy Keshav and S. Basu, Gas-to-liquid technologies: India's perspective, Fuel Processing Technology, 2007, 88, 5, 493-500.
- [6] P. N. Dyer, R. E. Richards, S. L. Russek, and D. M. Taylor, Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production, Solid State Ionics, 2000, 134, 1-2, 21-33.
- [7] C. H. Bartholomew and R. J. Farrauto, Fundamentals of industrial catalytic processes - 2nd edition: AIChE Wiley Interscience, 2006.
- [8] D. J. Wilhelm, D. R. Simbeck, A. D. Karp, and R. L. Dickenson, Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, Fuel Processing Technology, 2001, 71, 1-3, 139-148.
- [9] J. H. Lunsford, Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, Catalysis Today, 2000, 63, 2-4, 165-174.
- [10] J. R. Rostrup-Nielsen, Syngas in perspective, Catalysis Today, 2002, 71, 3-4, 243-247.
- [11] B. H. Davis, Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis, Catalysis Today, 2002, 71, 3-4, 249-300.
- [12] P. L. Spath and D. C. Dayton, Preliminary Screening Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas, 2003.
- [13] C. Naccache, Catalyse hétérogène dans les procédés industriels, J1255, traité Génie des Procédés, Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [14] A. V. Virkar, C. F. Gottzmann, R. Prasad, and B. A. Van Hassel, Method of separating oxygen with the use of composite ceramic membranes, US Patent 6368383, Praxair Technologie Inc (US), 04/09/2002.
- [15] T. J. Mazanec and T. L. Cable, Oxygen separation process, US patent 08/484114, BP corp north america inc (US), 04/08/2003.
- [16] E. A. Hazbun, Ceramic membrane and use thereof for hydrocarbon conversion, US patent 4827071, Arco, Chem Tech (US), 05/02/1989.

- [17] Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, and N. Yamazoe, Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chemistry Letters*, 1985, 1743-1786.
- [18] U. Balachandran, J. T. Dusek, S. M. Sweeny, A. C. Bose, *et al.*, Methane to syngas via Ceramic Membranes, *American Ceramic Society Bulletin*, 1995, 74, 1, 71-75.
- [19] H. J. M. Bouwmeester, Dense ceramic membranes for methane conversion, *Catalysis Today*, 2003, 82, 1-4, 141-150.
- [20] A. F. Sammells, M. Schwartz, R. A. Mackay, T. F. Barton, *et al.*, Catalytic membrane reactors for spontaneous synthesis gas production, *Catalysis Today*, 2000, 56, 1-3, 325-328.
- [21] U. Balachandran, J. T. Dusek, R. L. Mieville, R. B. Poeppel, *et al.*, Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, *Applied Catalysis A: General*, 1995, 133, 1, 19-29.
- [22] C. J. Besecker, T. J. Mazanec, S. J. Xu, and E. Rytter, Membrane systems containing an oxygen transport membrane and catalyst, US patent 7125528, BP Corporation North America Inc., 2006.
- [23] V. V. Kharton, A. L. Shaulo, A. P. Viskup, M. Avdeev, *et al.*, Perovskite-like system (Sr,La)(Fe,Ga)O_{3-δ}: structure and ionic transport under oxidizing conditions, *Solid State Ionics*, 2002, 150, 3-4, 229-243.
- [24] V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich, *et al.*, Thermal and chemical induced expansion of La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-δ} ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 9, 1417-1426.
- [25] G. Etchegoyen, T. Chartier, and P. Del Gallo, Addition of (A) blocking agent(s) in a ceramic membrane for blocking crystalline growth of grains during atmospheric sintering, Patent WO/2005/046850, L'air Liquide, 05/26/2005.
- [26] J. D. Sirman and J. C. Chen, Ceramic membrane structure and oxygen separation method, US patent 6514314, Praxair Technologie inc (US), 02/04/2003.
- [27] C.-c. Chen and R. Prasad, Multi-phase solid electrolyte ionic transport membrane and method for fabricating same, US patent 6187157, Praxair Technologie inc, 02/13/2001.
- [28] T. Chartier, P. Del Gallo, and G. Etchegoyen, Catalytic membrane reactor, European Patent 056542, L'air Liquide, 06/15/2006.
- [29] A. Julian, Détermination des paramètres clés pour le frittage des différents matériaux et application au cofrittage d'un réacteur catalytique membranaire, Thèse, Université de Limoges, 2008.
- [30] A. Vaccari, F. Basile, G. Fornasari, V. Rosetti, *et al.*, Supported catalyst for producing H₂ and/or CO from low molecular weight hydrocarbons, EP1484108, Air Liquide, 08/12/2004.
- [31] F. Basile, A. Vaccari, D. Gary, G. Fornasari, *et al.*, Perovskite catalyst for the partial oxidation of natural gas, European Patent 1419814, Air Liquide, 05/19/2004.

- [32] G. Etchegoyen, Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse, Thèse, Université de Limoges, 2005.
- [33] G. Etchegoyen, T. Chartier, A. Julian, and P. Del-Gallo, 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, *Journal of Membrane Science*, 2006, 268, 1, 86-95.
- [34] T. Chartier and P. Boch, *Mécanique et ingénierie des matériaux*, Matériaux et processus céramiques, Hermes Science Publications, 2001.
- [35] R. E. Mistler and E. R. Twiiname, *Tape Casting Theory and practice: The American Ceramic Society*. 298, 2000.
- [36] R. Moreno, The role of slip additives in tape casting technology, Part I, *American Ceramic Society Bulletin*, 1992, 71, 10, 1521-1531.
- [37] R. Moreno, The role of slip additives in tape casting technology, Part II, *American Ceramic Society Bulletin*, 1992, 71, 11, 1647-1657.
- [38] T. Chartier, *The Encyclopedia of advanced materials*, Vol. 4: Pergamon, 1994.
- [39] D. Bernache-Assolant, *Chimie -physique du frittage*, Hermès, 1993.
- [40] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chemical Review*, 2001, 101, 7, 1981-2018.
- [41] P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, Ion and mixed conducting oxides as catalysts, *Catalysis Today*, 1992, 12, 1, 1-105.
- [42] F. Rémondière, Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite, Thèse, Université de Limoges, 2006.
- [43] C. Li, K. C. K. Soh, and P. Wu, Formability of ABO_3 perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 372, 1-2, 40-48.
- [44] Teraoka, Zang, Okamoto, and Yamazoe, Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides, *Material Research Bulletin*, 1988, 23, 1, 51-58.
- [45] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, *et al.*, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics*, 2000, 138, 1-2, 79-90.
- [46] J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 1985, 58, 2, 257-266.
- [47] M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva, E. B. Mitberg, I. A. Leonidov, *et al.*, Electron/hole and ion transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 172, 1, 219-231.
- [48] M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, and K. R. Poeppelmeier, p-Type electron transport in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ at high temperatures, *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178, 3, 921-927.

- [49] F. Kröger and H. J. Vink, Solid State Physics: Ed. F. Seitz et D. Turnbull, Academic Press. 307, 1956.
- [50] R. D. Shannon, 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.
- [51] T. J. Mazanec, T. L. Cable, J. G. Frye Jr., and W. R. Kliever, Solid-component membranes electrochemical reactor components electrochemical reactors use of membranes reactor components and reactor for oxidation reactions, US Patent 5591315, Standard Oil Co, 01/07/1997.
- [52] C. Y. Park and A. J. Jacobson, Thermal and chemical expansion properties of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{O}_{3-x}$, Solid State Ionics, 2005, 176, 35-36, 2671-2676.
- [53] E. V. Tsipis, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, *et al.*, Transport properties and thermal expansion of Ti-substituted $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x=0.5-0.7$), Solid State Sciences, 2005, 7, 4, 355-365.
- [54] A. L. Shaula, Y. V. Pivak, J. C. Waerenborgh, P. Gaczynski, *et al.*, Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under oxidizing conditions, Solid State Ionics, 2006, 177, 33-34, 2923-2930.
- [55] H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. v. Doorn, and A. J. Burggraaf, Influence of order-disorder transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides, Solid State Ionics, 1993, 63-65, 816-822.
- [56] M. V. Patrakeev, E. B. Mitberg, A. A. Lakhtin, I. A. Leonidov, *et al.*, 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, Journal of Solid State Chemistry, 2002, 167, 1, 203-213.
- [57] H. Wang, W. S. Yang, Y. Cong, X. Zhu, *et al.*, Structure and oxygen permeability of a dual-phase membrane, Journal of Membrane Science, 2003, 224, 1-2, 107-115.
- [58] G. Z. Cao, Electrical conductivity and oxygen semipermeability of terbia and yttria stabilized zirconia., Journal of Applied Electrochemistry, 1994, 24,
- [59] S. Dou, C. R. Masson, and P. D. Pacey, Mechanism of oxygen permeation through lime-stabilized zirconia., Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132, 8,
- [60] H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, Dense ceramic membranes for oxygen separation, Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Tecnology, 1996,
- [61] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, *et al.*, Electrochimie des solides: Presse Universitaire de Grenoble, 1994.
- [62] J. Fouletier, Nouvelles méthodes d'étude des cellules à oxyde électrolyte solide à l'aide des jauges et pompes à oxygène, Thèse, Grenoble, 1976.
- [63] H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, Dense ceramic membranes for oxygen separation, Eds P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester: CRC press, Boca Raton, 1997.

- [64] J. M. Bassat, M. Petitjean, J. Fouletier, C. Lalanne, *et al.*, Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 289, 1, 84-89.
- [65] M. Guillodo, J. M. Bassat, J. Fouletier, L. Dessemond, *et al.*, Oxygen diffusion coefficient and oxygen exchange coefficient of BIMEVOX.10 (ME=Cu, Co) ceramic membranes, *Solid State Ionics*, 2003, 164, 1-2, 87-96.
- [66] T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, *et al.*, Oxygen surface exchange and diffusion in LaGaO₃ based perovskite type oxides, *Solid State Ionics*, 1998, 113-115, 593-600.
- [67] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A. J. Burggraaf, and P. J. Gellings, Oxygen semipermeability of erbia-stabilized bismuth oxide, *Solid State Ionics*, 1992, 53-56.
- [68] S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, and B. Abeles, 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.
- [69] F. H. B. Mertins, Perovskite-type ceramic membranes-Partial oxidation of methane in a catalytic membrane reactor, Thèse, University of Twente, 2005.
- [70] Z. Shao, H. Dong, G. Xiong, Y. Cong, *et al.*, Performance of a mixed-conducting ceramic membrane reactor with high oxygen permeability for methane conversion, *Journal of Membrane Science*, 2001, 183, 2, 181-192.
- [71] O. C. Paiva and M. A. Barbosa, Production, bonding strength and electrochemical behaviour of commercially pure Ti/Al₂O₃ brazed joints, *Journal of Materials science*, 1997, 32, 3, 653-659.
- [72] F. M. Velterop, Method of connecting ceramic material to another material, US Patent 5139191, Velterop FM BV, 08/18/1992.
- [73] Y. Zeng, Y. S. Lin, and S. L. Swartz, Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane, *Journal of Membrane Science*, 1998, 150, 1, 87-98.
- [74] Sherman J. Xu and W. J. Thomson, Perovskite-type oxide membranes for the oxidative coupling of methane, *AIChE Journal*, 1997, 43, S11, 2731-2740.
- [75] C.-Y. Tsai, A. G. Dixon, W. R. Moser, and Y. H. Ma, Dense perovskite membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas, *AIChE Journal*, 1997, 43, S11, 2741-2750.
- [76] J. A. Lane, S. J. Benson, D. Waller, and J. A. Kilner, Oxygen transport in La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, *Solid State Ionics*, 1999, 121, 1-4, 201-208.
- [77] X. Qi, F. T. Akin, and Y. S. Lin, Ceramic-glass composite high temperature seals for dense ionic-conducting ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*, 2001, 193, 2, 185-193.
- [78] G. Espie, Oxydation de particules de fer dans un plasma d'arc Ar-H₂ s'écoulant dans l'air - Influence sur les propriétés du dépôt, Thèse, Université de Limoges, 2000.

- [79] V. Leroux, Mouillabilité et travail d'adhésion des systèmes non-réactifs cuivre/céramiques à haute température, Thèse, Université de Limoges, 1998.
- [80] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, *et al.*, Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M)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.
- [81] V. V. Kharton, V. N. Tikhonovich, L. Shuangbao, E. N. Naumovich, *et al.*, Ceramic microstructure and oxygen permeability of $\text{SrCo(Fe, M)O}_{3-\delta}$ (M = Cu or Cr) perovskite membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145, 1363.
- [82] S. Diethelm, J. Van herle, J. Sfeir, and P. Buffat, Correlation between oxygen transport properties and microstructure in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25, 12, 2191-2196.
- [83] B. C. H. Steele, Interfacial reactions associated with ceramic ion transport membranes, *Solid State Ionics*, 1995, 75, 157-165.
- [84] S. Lee, K. S. Lee, S. K. Woo, J. W. Kim, *et al.*, 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.
- [85] J.-M. Kim, G.-J. Hwang, S.-H. Lee, C.-S. Park, *et al.*, Properties of oxygen permeation and partial oxidation of methane in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGF) membrane, *Journal of Membrane Science*, 2005, 250, 1-2, 11-16.
- [86] E. D. Politova, V. V. Aleksandrovskii, G. M. Kaleva, A. V. Mosunov, *et al.*, Mixed conducting perovskite-like ceramics on the base of lanthanum gallate, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 19-25, 1779-1783.
- [87] S. J. Xu and W. J. Thomson, Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes, *Chemical Engineering Science*, 1999, 54, 17, 3839-3850.
- [88] J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester, and H. Verweij, 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.
- [89] Y. Teraoka, Y. Honbe, J. Ishii, H. Furukawa, *et al.*, Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes, *Solid State Ionics*, 2002, 152-153, 681-687.
- [90] G. Etchegoyen, T. Chartier, and P. Del-Gallo, 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, *Journal European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, 2807-2815.
- [91] M. Guillodo, J. Fouletier, L. Dessemond, and P. D. Gallo, Oxygen permeation through dense $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ ceramic membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149, 93-99.
- [92] J. Fouletier and P. Farby, Electrochemical Semipermeability and the electrode microsystem in solid Oxide electrolyte cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 1976, 123 N°2, 204-213.

- [93] S. Koutcheiko, P. Whitfield, and I. Davidson, Electrical and thermal properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ ceramics, *Ceramics International*, 2006, 32, 3, 339-344.
- [94] S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D. H. A. Blank, *et al.*, Structure and oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 19-25, 1737-1742.
- [95] H. Wang, C. Tablet, W. Yang, and J. Caro, In situ high temperature X-ray diffraction studies of mixed ionic and electronic conducting perovskite-type membranes, *Materials Letters*, 2005, 59, 28, 3750-3755.
- [96] J. Martynczuk, M. Arnold, and A. Feldhoff, Influence of grain size on the oxygen permeation performance of perovskite-type $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ membranes, *Journal of Membrane Science*, 322, 2, 375-382.
- [97] W. Zhu, G. Xiong, W. Han, and W. Yang, Catalytic partial oxidation of gasoline to syngas in a dense membrane reactor, *Catalysis Today*, 2004, 93-95, 257-261.
- [98] Y. Chu, S. Li, J. Lin, J. Gu, *et al.*, Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over $\text{NiO}/\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 1996, 134, 1, 67-80.
- [99] F. Pompeo, N. N. Nichio, O. A. Ferretti, and D. Resasco, Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30, 13-14, 1399-1405.
- [100] B. Wei, Z. Lu, X. Huang, J. Miao, *et al.*, Crystal structure, thermal expansion and electrical conductivity of perovskite oxides $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$), *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26, 13, 2827-2832.
- [101] C. Lalanne, Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules Thèse, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I 2005.
- [102] P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, F. W. Poulsen, *et al.*, Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes, *Catalysis Today*, 2000, 56, 1-3, 283-295.
- [103] P. Tsiakaras, G. Marnellos, C. Athanasiou, M. Stoukides, *et al.*, 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.
- [104] A. Brisse, Caractérisation électrochimique de matériaux céramiques à microstructure contrôlée pour Piles à Combustible SOFC fonctionnant à température réduite, Thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble I, 2006.
- [105] R. Jin, Y. Chen, W. Li, W. Cui, *et al.*, Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 2000, 201, 1, 71-80.
- [106] M. L. Toebes, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, and K. P. de Jong, Impact of the structure and reactivity of nickel particles on the catalytic growth of carbon nanofibers, *Catalysis Today*, 2002, 76, 1, 33-42.

- [107] R. J. Gorte, J. M. Vohs, and S. McIntosh, Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 1-4, 1-6.
- [108] T. V. Choudhary and V. R. Choudhary, Energy-Efficient Syngas Production through Catalytic Oxy-Methane Reforming Reactions, *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47, 10, 1828-1847.
- [109] H. Provendier, C. Petit, and A. Kiennemann, Steam reforming of methane on $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) perovskites. Reactivity and characterisation after test, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 2001, s4, 1, 57-66.
- [110] T. Sperle, D. Chen, R. Lødeng, and A. Holmen, Pre-reforming of natural gas on a Ni catalyst: Criteria for carbon free operation, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 282, 1-2, 195-204.
- [111] E. D. Wachsman, Functionally gradient bilayer oxide membranes and electrolytes, *Solid State Ionics*, 2002, 152-153, 657-662.
- [112] M. Schroeder, Modeling of dense ceramic bilayer membranes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7, 166-172.
- [113] E. D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D. M. Lowe, *et al.*, Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 1, 144, 233-236.
- [114] E. D. Wachsman and T. L. Clites, Stable Mixed-Conducting Bilayer Membranes for Direct Conversion of Methane to Syngas, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149, 3, 242-246.
- [115] H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, High Temperature Fuel Cell with Ceria-Yttria Solid Electrolyte, *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135, 2077-2080.
- [116] Z. Chen, Z. Shao, R. Ran, W. Zhou, *et al.*, A dense oxygen separation membrane with a layered morphologic structure, *Journal of Membrane Science*, 2007, 300, 1-2, 182-190.
- [117] Y.-J. Choi, J.-H. Park, W.-J. Ko, I.-S. Hwang, *et al.*, Co-firing and shrinkage matching in low- and middle- permittivity dielectric compositions for a low-temperature co-fired ceramics system, *Journal of American Ceramic Society*, 2006, 89 [2], 2, 562-567.
- [118] R. Valle, D. Lévêque, and M. Parlier, Optimizing substrate and intermediate layers geometry to reduce internal thermal stresses and prevent surface crack formation in 2-D multilayered ceramic coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28, 4, 711-716.
- [119] M. Huger, Oxydation et endommagement d'origine thermique, évalués par techniques ultrasonores à haute température, de composites SiC/SiC, Thèse, Université de Limoges, 1992.
- [120] E. Yeugo-Fogaing, Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires, Thèse, Université de Limoges, 2006.

- [121] N. Nagendra and S. Bandopadhyay, Room and elevated temperature strength of perovskite membrane tubes, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23, 9, 1361-1368.
- [122] S. Baskaran, C. A. Lewinsohn, Y. S. Chou, M. Qian, *et al.*, Mechanical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate, *Journal of Materials science*, 1999, 34, 16, 3913-3922.
- [123] M. Coster and J. L. Chermant, *Précis d'analyse d'images*: Presse du CNRS. 559, 1989.
- [124] X. Arnould, *Granulométrie et modélisation de céramiques*, Thèse, Université de Caen, 2002.