

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et  
Aéronautique (SI-MMEA)

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire de Science des Procédés céramiques et Traitements de Surface (SPCTS)

## Thèse

pour obtenir le grade de

## Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Aurélien VIVET**

le 13 Octobre 2011 au Centre Européen de la Céramique

**Développement de membranes céramiques pour la  
production de gaz de synthèse – Compréhension des  
mécanismes de transport de l'oxygène**

Thèse co-dirigée par **Thierry CHARTIER** et **Pierre-Marie GEFFROY**

### JURY :

Président

**P. ABELARD**

Professeur émérite, SPCTS, ENSCI, Limoges

Rapporteurs

**J. FOULETIER**

Professeur, LEPMI, ENSEEG, Grenoble

**J.-C. GRENIER**

Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux

Examineurs

**E. BLOND**

Maître de Conférences, Institut PRISME, Orléans

**N. RICHEL**

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

**P.-M. GEFFROY**

Chargé de Recherche, SPCTS, ENSCI, Limoges

**T. CHARTIER**

Directeur de Recherche, SPCTS, ENSCI, Limoges

Invité

**P. DEL GALLO**

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







*A mon épouse Claire*

*A mes parents Yves et Marie-Claire*

*Et à mes frères Benjamin et Thibaud*



## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS, UMR 6638) à Limoges, grâce au support financier du CNRS et de la société Air Liquide, dans le cadre du laboratoire commun SPCTS-Air Liquide.

Je remercie en tout premier lieu Messieurs Thierry Chartier, directeur de recherche et directeur du laboratoire SPCTS, et Pierre-Marie Geffroy, chargé de recherche au SPCTS, pour m'avoir confié ce sujet de thèse passionnant et très formateur. J'ai pu profiter de leurs expériences et compétences, ainsi que d'une disponibilité et d'un appui quotidien tout au long de ces trois années de doctorat.

Je remercie l'ensemble des membres du jury et spécialement Monsieur Jacques Fouletier (LEPMI à Grenoble) et Monsieur Jean-Claude Grenier (ICMCB à Bordeaux) pour avoir accepté d'être mes rapporteurs de thèse et pour avoir pris le temps d'analyser scrupuleusement mes travaux de recherche.

Ce travail de thèse s'inscrivant dans un contexte industriel, je ne peux qu'adresser mes vifs remerciements à la société Air Liquide et notamment à Monsieur Nicolas Richet, ingénieur de recherche au CRCDD d'Air Liquide et chef de projet PCMR, ainsi qu'à Monsieur Pascal Del Gallo, responsable de groupe génération chimique des gaz au CRCDD d'Air Liquide.

Les collaborations multiples et fort fructueuses que j'ai eues au cours de cette thèse ont largement contribué au bon déroulement de mon travail. Je remercie l'institut PRISME à Orléans pour toute la partie simulation thermo-chimio-mécanique des membranes pérovskites et notamment Eric Blond et Olivier Valentin tant pour la richesse des discussions scientifiques que pour leur bonne humeur lors de nos rencontres. Je remercie César Steil du LEPMI à Grenoble pour les conseils sur la « manip de pointes » et je remercie Jean-Marc Bassat pour les mesures d'échanges isotopiques à l'ICMCB à Bordeaux.

Je tiens à remercier les élèves que j'ai eu le plaisir de guider durant leurs stages de fin d'études d'école d'ingénieurs ENSCI, leur projet de fin de master recherche ou lors des travaux pratiques de microscopie, pour leur sérieux et leur curiosité envers le monde de la recherche et plus particulièrement pour les matériaux, ce qui m'a aussi beaucoup apporté personnellement et pour mon travail : Lucie Nguyen, Aurélien Joulia, Ludivine Geleoc, Mickaël Reichmann et les élèves de l'ENSCI.

Je remercie également l'ensemble des personnels du SPCTS, de l'ENSCI et du CEC pour leur professionnalisme, leur dynamisme et leur bonne humeur : Sandra, Mickaël, Gérard, Etienne, Bernard, Solange, Pierre, Nicolas, Stéphane, Jean-Michel, Patrick, Michel,...

Je tiens aussi à remercier mes collègues thésards, post-doc et ingénieurs d'étude, qui sont devenus au cours de ces années de véritables amis, et sans qui l'ambiance de travail ne serait pas la même et qui ont contribué à passer trois années inoubliables : Elodie, Romuald, Renaud, Samir, Julie, Stéphanie, Cédric, Sarah, Raphaël, Sébastien, Claire, Damien, Lise, Alexandre, Antoine, Marianne... et tant d'autres.

Enfin, pour leur soutien sans failles et de tous les jours, des immenses et infinis mercis à mon épouse Claire, mes parents, mes frères et le reste de ma famille.



## Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etat de l'art.....</b>	<b>3</b>
I. Enjeux économiques .....	5
II. Procédé GTL et production du gaz de synthèse.....	6
II.1. Le procédé Gas To Liquid (GTL) .....	6
II.2. La production de gaz de synthèse.....	6
II.2.1. Le vapo-reformage (SMR) .....	7
II.2.2. L'oxydation catalytique partielle (CPO) .....	7
II.2.3. Le reformage auto-therme (ATR).....	7
III. Réacteurs Catalytiques Membranaires (CMR) .....	8
III.1. Principe de fonctionnement.....	8
III.2. Matériaux conducteurs mixtes : pré-requis et propriétés .....	9
III.2.1. Choix du matériau .....	9
III.2.2. Choix de la structure pérovskite : compromis stabilité et performances.....	10
III.2.3. Structure pérovskite .....	11
III.2.3.a Conductivité mixte des pérovskites et défauts ponctuels .....	13
III.2.3.b Mécanismes de substitutions dans les pérovskites .....	14
III.3. Architecture des CMR.....	16
III.3.1. Membrane dense.....	16
III.3.2. Surface poreuse et catalyseur .....	16
IV. Objectifs de la thèse .....	18
V. Références .....	20
<b>Chapitre II : Synthèse et élaboration des membranes LSFG - Techniques de caractérisations.....</b>	<b>25</b>
I. Introduction .....	27
II. Synthèse des poudres et mise en forme des membranes .....	28
II.1. Synthèse des poudres .....	28
II.1.1. Poudre commerciale .....	28
II.1.2. Poudre synthétisée par voie solide à partir de précurseurs pulvérulents .....	29
II.1.2.a Les précurseurs .....	29
II.1.2.b Protocole de synthèse .....	30
II.1.3. Ajustement de la granulométrie.....	32
II.2. Mise en forme des membranes.....	33
II.2.1. Formulation des suspensions .....	33

II.2.2.	Coulage en bande.....	34
II.2.3.	Découpe et thermocompression.....	35
II.2.4.	Déliantage et frittage .....	36
II.2.5.	Elaboration et dépôt d'une couche poreuse .....	37
III.	Transport de l'oxygène.....	38
III.1.	Modélisation du transport de l'oxygène à travers la membrane .....	39
III.2.	Mesures de semi-perméation à l'oxygène .....	40
III.2.1.	Principe de la mesure de semi-perméation à l'oxygène .....	40
III.2.2.	Nouveau montage expérimental .....	41
III.2.3.	Scellement des membranes.....	43
III.2.4.	Jauge à oxygène.....	45
III.2.5.	Pompe à oxygène.....	46
III.2.6.	Système d'électrodes .....	47
III.3.	Echanges de surface et diffusion de l'oxygène .....	50
III.4.	Conductivité électrique .....	51
IV.	Conclusion.....	53
V.	Références .....	55

### **Chapitre III : Influence de la composition du matériau de membrane sur les propriétés de conduction ( $D^*$ , $\sigma$ ), les échanges de surface ( $k^*$ ) et la semi-perméation à l'oxygène ( $j_{O_2}$ )..... 59**

I.	Introduction .....	61
II.	Conductivité électrique .....	62
II.1.	Influence de la température .....	62
II.2.	Influence de la pression partielle d'oxygène.....	65
III.	Diffusion en volume.....	67
III.1.	Théorie de Wagner .....	67
III.2.	Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène.....	71
III.3.	Influence des substitutions cationiques sur le coefficient de diffusion de l'oxygène.....	72
IV.	Echanges de surface .....	74
IV.1.	Modèle des échanges de surface .....	74
IV.2.	Détermination du coefficient d'échanges de surface .....	76
IV.2.1.	Cas d'un saut de potentiel chimique important .....	76
IV.2.2.	Cas d'un saut de potentiel chimique faible.....	76
IV.3.	Influence des substitutions cationiques sur le coefficient d'échanges de surface .....	77
V.	Paramètres influençant la semi-perméation à l'oxygène.....	78
V.1.	Mise en évidence du mécanisme limitant le transport de l'oxygène.....	78
V.1.1.	Notion d'épaisseur critique.....	78
V.1.2.	Cas des pérovskites de type LSGF .....	81
V.1.2.a	Epaisseur critique pour les membranes LSGF à 900°C .....	81

V.1.2.b	Epaisseur critique pour les membranes LSFG en fonction de la température.....	82
V.2.	Influence des substitutions cationiques sur le flux d'oxygène.....	82
V.3.	Influence de l'épaisseur de la membrane sur le phénomène de semi-perméation à l'oxygène.....	85
VI.	Conclusion.....	86
VII.	Références.....	88

## **Chapitre IV : Compréhension des phénomènes d'échanges de surface à partir de la mesure du potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane..... 91**

I.	Introduction.....	93
II.	Mesures des coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume.....	94
II.1.	Choix du modèle.....	94
II.2.	Mesures de D et k selon les méthodes d'échanges isotopiques et de mesures de flux d'oxygène.....	96
III.	Mesures du potentiel chimique de l'oxygène sur les surfaces de la membrane.....	97
III.1.	Profils du potentiel chimique de l'oxygène à température et gradient de pression partielle d'oxygène constants.....	97
III.2.	Mécanismes limitant le flux d'oxygène.....	99
III.2.1.	Définition des modèles.....	99
III.2.2.	Cas des matériaux LSFG.....	100
III.3.	Paramètres influençant le mécanisme limitant du transport de l'oxygène.....	103
III.3.1.	Effet de la température.....	103
III.3.2.	Effet du gradient de pression partielle d'oxygène.....	105
III.3.2.a	Protocole expérimental de mesures.....	105
III.3.2.b	Mesures avec variation du gradient de $pO_2$ .....	105
IV.	Compréhension des échanges de surface sur le flux d'oxygène en fonction de l'architecture des surfaces des membranes.....	108
IV.1.	Surfaces polies et non polies.....	108
IV.1.1.	Etat de surface.....	108
IV.1.2.	Performances en flux d'oxygène des membranes avec les surfaces polies..	109
IV.2.	Surfaces poreuses.....	110
IV.2.1.	Etat de surface.....	110
IV.2.2.	Performances en flux d'oxygène des membranes avec couche poreuse.....	111
IV.2.3.	Influence de la nature de la surface développée.....	113
V.	Influence de l'atmosphère environnant la membrane sur l'état de surface.....	114
V.1.	Performances en flux d'oxygène.....	115
V.2.	Etat de surface des membranes.....	116
VI.	Conclusion.....	118
VII.	Références.....	120

**Chapitre V : Développement de nouvelles architectures de membranes .. 123**

I.	Introduction .....	125
II.	Membranes multicouches : membranes à gradient de composition.....	126
II.1.	Choix de la membrane multicouche.....	127
II.1.1.	Calculs des profils des contraintes internes maximales en traction pour la membrane.....	127
II.1.1.a	Calcul du profil du potentiel chimique à travers la membrane.....	127
II.1.1.b	Calcul des contraintes dans la membrane.....	128
II.1.2.	Choix des épaisseurs des couches .....	130
II.2.	Mise en forme des membranes.....	130
II.3.	Performances en semi-perméation à l'oxygène .....	131
II.4.	Conclusion.....	132
III.	Membranes avec surface d'échanges de l'oxygène développée .....	132
III.1.	Sol ultra divisé de pérovskite .....	133
III.1.1.	Synthèse du sol de pérovskite.....	133
III.1.2.	Dépôt du sol de pérovskite par dip-coating .....	134
III.1.3.	Caractérisations du dépôt.....	135
III.1.4.	Performances des membranes recouvertes de sol.....	138
III.1.4.a	Performances en semi-perméation à l'oxygène.....	138
III.1.4.b	Stabilité des membranes sous atmosphère réductrice.....	139
III.1.5.	Conclusion .....	140
III.2.	Membranes avec support ultra-poreux : mousses de pérovskite.....	141
III.2.1.	Méthode employée pour réaliser les mousses .....	141
III.2.2.	Elaboration de la suspension de trempage.....	141
III.2.3.	Mise en forme de la mousse .....	142
III.2.3.a	Méthodologie d'imprégnation .....	142
III.2.3.b	Déliantage et frittage .....	143
III.2.3.c	Consolidation des brins de la mousse.....	144
III.2.4.	Assemblage de l'architecture.....	145
III.2.4.a	Cofrittage d'une membrane plane et d'une mousse en cru .....	145
III.2.4.b	Cofrittage d'une mousse avec une membrane étanche à la surface.....	146
III.2.5.	Conclusion .....	147
IV.	Conclusion.....	148
V.	Références .....	150
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>155</b>
<b>Publications .....</b>		<b>161</b>
<b>Nomenclature des symboles.....</b>		<b>163</b>

## Introduction générale

Depuis quelques décennies, la demande énergétique mondiale a considérablement augmenté, jusqu'à devenir un enjeu politico-économique dans les pays industrialisés. Dans ce contexte, le développement de nouvelles ressources énergétiques, comme le gaz de synthèse ( $H_2/CO$ ) à partir du reformage du gaz naturel dans le procédé GTL (Gas To Liquid) ou l'hydrogène, est devenu un enjeu technologique pour assurer les besoins énergétiques futurs.

Une solution de rupture, actuellement développée pour produire du gaz de synthèse, est la technologie des réacteurs catalytiques membranaires (CMR : Catalytic Membrane Reactor) qui permet d'améliorer le rendement énergétique des procédés de reformage existants avec des coûts inférieurs. La finalité de cette technologie CMR est la production décentralisée d'hydrogène pour de faibles volumes ( $50-100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ), la production d'hydrogène pour le raffinage et la désulfuration en grandes quantités des carburants mais aussi la production de carburants propres par le procédé Fischer-Tropsch.

Cette technologie CMR repose sur la séparation de l'oxygène de l'air et le reformage du méthane en une seule étape à haute température ( $700-1000^\circ\text{C}$ ). Ainsi, l'utilisation d'oxygène pur conduit à un reformage autotherme du méthane favorisant les réactions exothermiques. Les matériaux retenus pour la réalisation de la membrane sont des oxydes de structure pérovskite présentant une conduction mixte (électronique et ionique). Cette conduction mixte se traduit par une semi-perméation à l'oxygène de la membrane, qui permet la séparation de l'oxygène de l'air avec une sélectivité quasiment infinie. La force motrice du transport de l'oxygène à travers la membrane est assurée par la différence de pression partielle d'oxygène imposée par les deux atmosphères sur chaque face de la membrane, l'air et le méthane ou le gaz naturel.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration menée depuis plusieurs années entre le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) et la société Air Liquide à travers leur laboratoire commun. L'objectif de cette thèse est de développer des réacteurs céramiques performants pour la production de gaz de synthèse. Cependant, les mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane sont encore mal identifiés. Ce travail de thèse vise à mieux cerner la nature de ces

mécanismes limitants à l'aide d'un dispositif de caractérisation original capable de dissocier les différentes étapes du transport de l'oxygène à travers la membrane.

Ainsi, ce manuscrit s'organise en cinq chapitres qui présentent le cheminement de ce travail de thèse jusqu'à la réalisation de nouvelles architectures de CMR.

Le chapitre I présente le cadre et les objectifs de la thèse. Il présente la finalité industrielle de l'application CMR en s'appuyant sur quelques données économiques. Les différentes technologies de production du gaz de synthèse traditionnellement utilisées sont comparées et le cahier des charges des membranes céramiques pour l'application CMR est détaillé.

Le chapitre II décrit les protocoles de synthèse des poudres pérovskites de la famille  $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Ga})\text{O}_{3-\delta}$ , par voie spray pyrolysis ou par réaction à l'état solide, jusqu'à la mise en forme des membranes par coulage en bande et thermocompression. Les différents moyens d'investigation de l'étude des mécanismes de transport sont décrits, avec notamment les mesures d'activité de l'oxygène à la surface de la membrane.

Le chapitre III souligne l'influence de la composition du matériau de membrane sur les propriétés de conduction électrique et de semi-perméation à l'oxygène des membranes. Les modèles des mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane sont présentés. Le modèle de Wagner qui concerne la diffusion en volume de l'oxygène et les modèles d'échanges de surface de l'oxygène sont discutés. Les coefficients de diffusion et d'échanges de surface ont été étudiés en fonction de la composition des matériaux de membrane à partir des mesures d'échanges isotopiques de l'oxygène. Ces mesures ont notamment permis de mettre en évidence le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à partir du critère d'épaisseur critique des membranes.

Les mesures du potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane, effectuées sur un montage original mis en place au SPCTS, sont traitées au chapitre IV. L'élaboration de différentes architectures de membrane permet d'évaluer l'influence de la nature et de la microstructure des surfaces sur les échanges de surface de l'oxygène.

Enfin, le chapitre V est consacré au développement de nouvelles architectures de membranes présentant une meilleure tenue mécanique sous gradient de pression partielle d'oxygène ou de meilleures performances de semi-perméation à l'oxygène.

# **Chapitre I : Etat de l’art**

---

**Table des matières**

I.	Enjeux économiques .....	5
II.	Procédé GTL et production du gaz de synthèse .....	6
II.1.	Le procédé Gas To Liquid (GTL) .....	6
II.2.	La production de gaz de synthèse.....	6
II.2.1.	Le vapo-reformage (SMR) .....	7
II.2.2.	L’oxydation catalytique partielle (CPO) .....	7
II.2.3.	Le reformage auto-therme (ATR).....	7
III.	Réacteurs Catalytiques Membranaires (CMR) .....	8
III.1.	Principe de fonctionnement.....	8
III.2.	Matériaux conducteurs mixtes : pré-requis et propriétés .....	9
III.2.1.	Choix du matériau .....	9
III.2.2.	Choix de la structure pérovskite : compromis stabilité et performances ....	10
III.2.3.	Structure pérovskite .....	11
III.2.3.a	Conductivité mixte des pérovskites et défauts ponctuels .....	13
III.2.3.b	Mécanismes de substitutions dans les pérovskites .....	14
III.3.	Architecture des CMR.....	16
III.3.1.	Membrane dense .....	16
III.3.2.	Surface poreuse et catalyseur.....	16
IV.	Objectifs de la thèse .....	18
V.	Références .....	20



## I. Enjeux économiques

Face à l’augmentation actuelle du prix du baril de pétrole brut, de nouvelles ressources naturelles économiquement viables doivent être exploitées pour satisfaire la demande énergétique mondiale.

Malgré un pic du prix du baril de pétrole brut à 144.41\$ en juillet 2008, puis une baisse subite des prix, une hausse régulière du prix moyen du pétrole est observée depuis de nombreuses années pour atteindre 124\$/barils fin 2011 [1] alors qu’il avoisinait les 60\$ en 2005. Dans ce contexte économique, de nouveaux procédés de production de carburants liquides deviennent attractifs, notamment les procédés basés sur l’exploitation des ressources en gaz naturel. En effet, les réserves de gaz naturel sont très importantes ( $181,5 \cdot 10^{12} \text{m}^3$  en 2006) et leurs estimations sont en constante progression à mesure que de nouvelles techniques d’exploration ou d’extraction sont découvertes [2]. De plus, les réserves de gaz naturel sont bien réparties à la surface de la Terre contrairement aux ressources pétrolières, ce qui limite les problèmes d’approvisionnement de cette ressource énergétique (Figure 1).

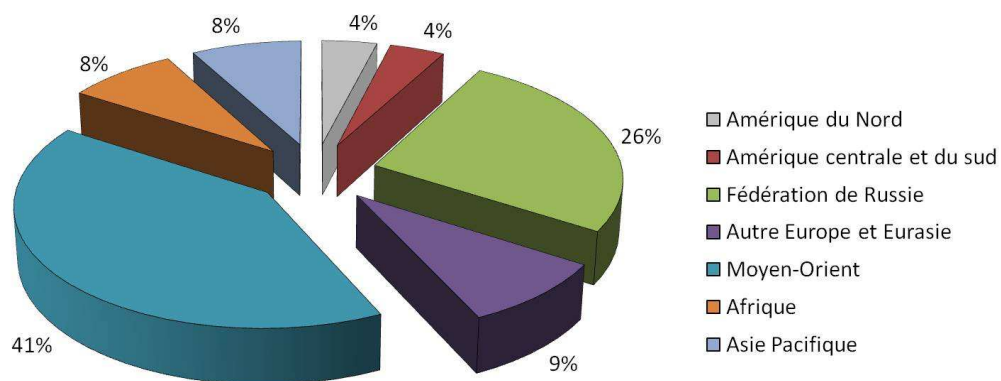


Figure 1 Répartition des réserves de gaz naturel en 2006

Le principal inconvénient de l’exploitation du gaz naturel étant lié à son transport par gazoducs ou méthaniers, la transformation du méthane en carburant de synthèse permettrait de s’affranchir de l’étape forte coûteuse de liquéfaction du méthane. Le procédé GTL (Gas To Liquid) apparaît alors pour de nombreuses compagnies pétrolières une alternative très prometteuse pour exploiter et rentabiliser ces ressources de gaz. Plusieurs compagnies leaders dans ce domaine de l’énergie (Shell, PetroSA) ont depuis 1993 commencé à produire des carburants de synthèse par le procédé GTL avec des unités tests (12 500 barils/jour pour Shell et 24 000 barils/jour pour PetroSA) mais c’est seulement à partir des années 2000 que le GTL

a pris toute son importance avec le développement d’unités de production de grande capacité et plus particulièrement en 2006 avec Shell (>140 000 barils/jour). L’ensemble de la production de carburants de synthèse par GTL représente en 2011 quelques 250 000 barils/jour et pourrait selon l’Agence Internationale de l’Energie atteindre 2,4 millions de barils/jour à l’horizon 2030.

## **II. Procédé GTL et production du gaz de synthèse**

### **II.1. Le procédé Gas To Liquid (GTL)**

Le procédé GTL permet la conversion du gaz naturel en carburant de synthèse liquide pour des utilisations dans les moteurs diesels ou le naphta. Ces carburants se distinguent par leur indice d’octane élevé, ce qui leur confère le label de « carburants propres ».

La première étape du procédé GTL consiste à transformer le gaz naturel en gaz de synthèse par reformage du méthane. Dans une deuxième étape, la réaction de Fisher-Tropsch permet de transformer ce gaz de synthèse en brut de synthèse pour créer de longues chaînes d’hydrocarbures qui seront finalement, par hydro-isomérisation, fractionnées pour obtenir le carburant final [3].

Un des inconvénients de la technologie GTL réside dans le coût d’investissement d’une unité de production qui est (en 2006) de 60% supérieur à celui d’une raffinerie de pétrole. Ce surcroît est attribué à l’étape de reformage du méthane en gaz de synthèse qui représente à elle seule plus de la moitié du coût total du procédé. Ainsi, depuis quelques années, de nombreux efforts de R&D sont donc activement menés pour trouver de nouvelles technologies de production du gaz de synthèse et réduire ces coûts d’investissement.

### **II.2. La production de gaz de synthèse**

Le mélange  $H_2+CO$ , appelé communément gaz de synthèse ou syngas, rencontre de nombreuses applications dans les industries chimiques. Le mélange peut être utilisé en l’état ou séparé en monoxyde de carbone et dihydrogène selon l’usage qui en sera fait. Le syngas trouve des applications dans la production d’ammoniac et de méthanol ou le raffinage mais aussi dans la sidérurgie [4, 5].

Les différentes technologies aujourd’hui utilisées ou envisagées pour produire du syngas sont présentées dans les paragraphes suivants.

### II.2.1. Le vapo-reformage (SMR)

La technologie la plus répandue à l’heure actuelle pour produire du gaz de synthèse est le vapo-reformage du méthane (réaction 1). Au cours de cette réaction, le méthane réagit avec de la vapeur d’eau à des températures comprises entre 900 et 1000°C et sous une pression de 30 bars. La présence d’un catalyseur, généralement à base de nickel, est nécessaire pour accélérer les cinétiques de réaction. Le ratio H<sub>2</sub>/CO est de 3, ce qui est particulièrement intéressant pour la production d’hydrogène. L’inconvénient majeur de cette technologie est l’endothermicité de la réaction de SMR, ce qui nécessite un apport en énergie considérable et constitue le principal frein de cette méthode.



La réaction de SMR peut aussi être couplée à la réaction de Water Gas Shift (WGS) (réaction 2) pour augmenter le ratio H<sub>2</sub>/CO à 5. Bien qu’intéressant pour la production d’hydrogène, le SMR n’est pas très adapté au procédé Fisher-Tropsch qui nécessite un ratio H<sub>2</sub>/CO proche de 2.

### II.2.2. L’oxydation catalytique partielle (CPO)

La réaction d’oxydation catalytique partielle du méthane (réaction 3) permet d’obtenir un ratio théorique H<sub>2</sub>/CO proche de 2, ce qui est potentiellement intéressant pour la technologie GTL et la réaction de Fisher Tropsch. Cette réaction étant exothermique, elle permet de diminuer les coûts énergétiques de fonctionnement du procédé.



Néanmoins, ce procédé de synthèse de syngas requiert d’apporter de l’oxygène pur et non de l’air à la réaction pour éviter la formation d’ammoniac et de gaz polluants tels que les NO<sub>x</sub> qu’il faudrait retraiter par la suite. Industriellement, l’oxygène pur est obtenu généralement par distillation cryogénique de l’air. Cela représente près de 40% du coût total de production du gaz de synthèse dans ce procédé.

### II.2.3. Le reformage auto-therme (ATR)

Pour optimiser le taux de conversion du méthane et le rapport H<sub>2</sub>/CO, le reformage auto-therme combine la réaction d’oxydation catalytique partielle du méthane avec le vapo-reformage du gaz naturel, le tout dans un réacteur unique. Le ratio H<sub>2</sub>/CO peut alors être

modulé entre 1,6 et 2,6 en agissant sur les températures et les coûts de production sont diminués du fait des réactions exothermiques.

L’inconvénient principal de ce procédé réside aussi dans la nécessité d’apporter de l’oxygène pur en entrée du réacteur. Des essais ont été réalisés pour remplacer l’oxygène pur par de l’air. Cependant, les coûts de retraitement des effluents nocifs dus à l’utilisation de l’air ne permettent pas de diminuer les coûts de production [6].

Une nouvelle technologie mise en évidence par Teraoka et al. en 1985 [7] repose sur l’utilisation de membranes céramiques. Cette technologie consiste à séparer l’oxygène de l’air et à reformer le méthane par oxydation catalytique partielle, en une seule étape. Cette technologie est l’objet de cette thèse.

### III. Réacteurs Catalytiques Membranaires (CMR)

Depuis les années 1985, et plus particulièrement au début du vingt et unième siècle, les recherches menées sur la technologie des Réacteurs Catalytiques Membranaires prennent de l’ampleur dans les procédés de production de gaz de synthèse [8-13].

#### III.1. Principe de fonctionnement

Les réacteurs catalytiques membranaires fonctionnent avec une membrane céramique dense à haute température comprise entre 650 et 1000°C. De part et d’autre de cette membrane sont introduites deux atmosphères différentes définies en pression partielle d’oxygène :

- Une atmosphère oxydante constituée d’air (mélange  $O_2+N_2$ )
- Une atmosphère réductrice composée d’argon en laboratoire ( $p_{O_2}=10^{-6}$ atm) ou de méthane et vapeur d’eau en milieu industriel ( $p_{O_2}=10^{-21}$ atm)

Cette différence de pression partielle d’oxygène impose un gradient de pression partielle d’oxygène dans l’épaisseur de la membrane, qui est à l’origine de la force motrice du flux d’oxygène à travers la membrane.

La figure 2 décrit le fonctionnement d’un réacteur catalytique membranaire. L’oxygène présent dans l’air vient s’adsorber à la surface de la membrane puis entre dans la structure sous la forme d’anions  $O^{2-}$ . Ces anions migrent par diffusion à travers le réseau cristallin de la membrane et viennent se recombinaison en dioxygène à la surface réductrice. Dans un même temps, les électrons migrent également à travers la membrane dans le sens opposé aux anions

$O^{2-}$  permettant ainsi d’éviter l’accumulation des charges à la surface de la membrane. Le dioxygène réagit ensuite avec le méthane pour former le gaz de synthèse. L’introduction de vapeur d’eau avec le gaz naturel dans le réacteur permet d’éviter la formation de carbone à la surface de la membrane, ce qui pourrait altérer les performances de la membrane en termes de flux d’oxygène.

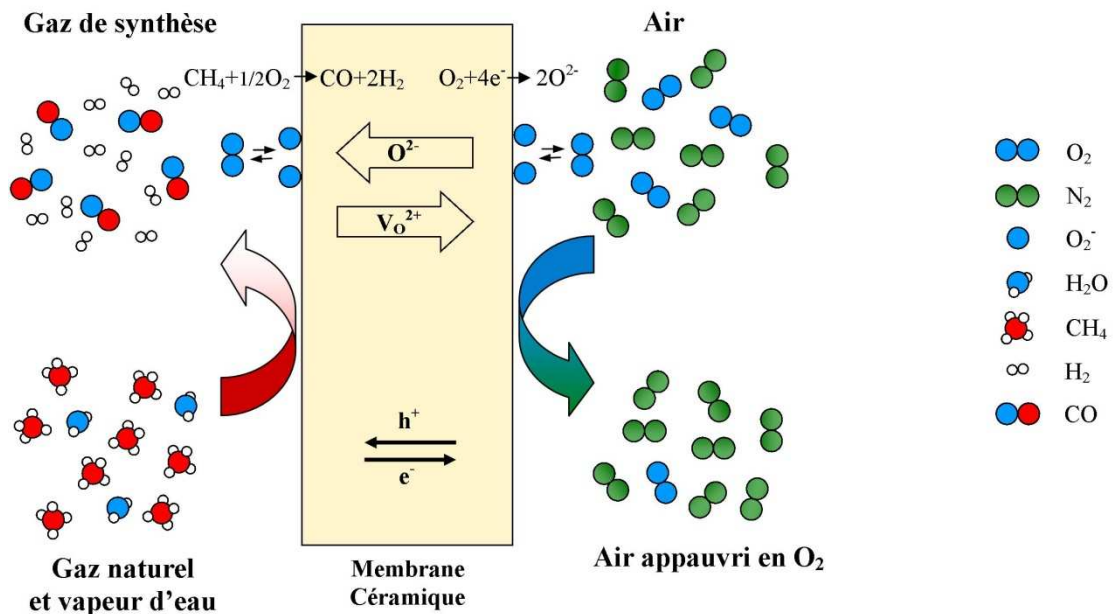


Figure 2 Principe de fonctionnement d'un CMR

Ce procédé nous permet d'avoir, en une seule étape, une séparation de l'air avec une sélectivité quasi-infinie et un système de reformage du méthane avec un ratio théorique H<sub>2</sub>/CO proche de 2, en accord avec la réaction de Fisher Tropsch visée.

### III.2. Matériaux conducteurs mixtes : pré-requis et propriétés

Pour répondre à l'application CMR, la membrane doit remplir un cahier des charges sévère en termes de performances et de stabilité chimique. Quelques familles de matériaux répondent à l'ensemble des critères qui seront présentés dans les paragraphes suivants.

#### III.2.1. Choix du matériau

Dans le cadre de l'application CMR, le matériau de membrane doit répondre au cahier des charges suivant :

- Le matériau doit posséder une conductivité mixte des anions  $O^{2-}$  et des électrons.
- La membrane doit être physiquement imperméable aux gaz. Sa sélectivité à l'oxygène doit être quasi-infinie pour éviter la formation d'effluents nocifs par réaction avec le méthane. Cette propriété du matériau à se laisser traverser par une

espèce chimique et non par un fluide est appelée semi-perméation. Dans notre cas, il s’agit des anions  $O^{2-}$ , nous parlerons donc de semi-perméation à l’oxygène.

- Les performances en semi-perméation à l’oxygène doivent être élevées pour une application viable industriellement :  $J_{O_2 \text{ visé}} = 5-8 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$
- La membrane doit être stable chimiquement et dimensionnellement sous un fort gradient de pression partielle d’oxygène ( $10^{-21} < p_{O_2} < 0,21 \text{ atm}$ ) et à haute température ( $T=900^\circ\text{C}$ ).
- La membrane doit posséder une bonne tenue thermomécanique sous pression (de 1 à 3 bars côté oxydant et de 1 à 30 bars côté réducteur).

### III.2.2. Choix de la structure pérovskite : compromis stabilité et performances

Pour répondre à ce cahier des charges, de nombreuses familles de matériaux avec différentes structures cristallographiques ont été étudiées dans la littérature.

Pour obtenir des matériaux convenant à l’application CMR, un des critères principaux est que le matériau soit un conducteur mixte. Les structures cristallographiques potentiellement intéressantes sont les structures fluorine, brownmillerite, pyrochlore, pérovskite et autres structures dérivées des pérovskites.

La zirconite et la cériane, qui présentent une structure fluorine ( $AO_2$ ), sont de très bons conducteurs ioniques et possèdent une excellente stabilité chimique à température modérée ( $500 < T < 700^\circ\text{C}$ ) et sous une large gamme de  $p_{O_2}$ . Pour améliorer ses performances, la fluorite peut être dopée par substitution de  $Zr^{4+}$  ou  $Ce^{4+}$  par un cation de valence inférieure, comme  $Y^{3+}$  ou  $Pr^{3+}$ . La cériane dopée au praséodyme  $Ce_{1-x}Pr_xO_2$  est un conducteur mixte qui présente une semi-perméation à l’oxygène intéressante avec une excellente stabilité chimique sous conditions réductrices [14, 15]. Malgré ces atouts, la cériane possède un coefficient d’expansion thermique élevé et non linéaire. Il peut être réduit avec l’ajout de Zr ou Gd ( $Ce_{1-x}(Pr,B)_xO_2$  avec  $B=Zr, Gd$ ) [16] mais au prix d’une diminution de la semi-perméation à l’oxygène. Finalement, ces matériaux possèdent des propriétés de semi-perméation à l’oxygène modestes de l’ordre de  $1,0-2,6.10^{-8} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ , qui restent malheureusement insuffisantes pour une application CMR viable.

La meilleure conductivité ionique pour la structure pyrochlore ( $A_2B_2O_7$ ) a été obtenue avec le matériau  $Gd_2(Ti_{1-x}Zr_x)_2O_7$  avec  $x > 0,4$ . Le matériau  $Gd_2Hf_2O_7$  présente une conductivité mixte de  $10^{-4} \text{ s.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$ . Les matériaux de structure pyrochlore présentent des

performances modestes en termes de semi-perméation à l’oxygène et ont été également écartés pour l’application CMR.

La structure pérovskite ( $ABO_3$ ) de symétrie cubique conduit à des sites cristallographiquement équivalents de l’oxygène, ce qui est favorable à une bonne diffusion de l’oxygène dans la structure et à d’excellentes propriétés de conductivité ionique. Les meilleures conductivités ioniques ont été obtenues à ce jour pour des pérovskites de composition  $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{3-\delta}$  [17] et  $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$  [18]. Malheureusement, ces matériaux présentent une faible stabilité chimique sous atmosphère réductrice. L’introduction de cations à valences différentes sur les sites A et B améliore la stabilité chimique de la pérovskite et ses performances en semi-perméation à l’oxygène [19] pour obtenir des flux jusqu’à  $1-3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ . Dans le cadre de cette thèse, la stratégie a été de privilégier la stabilité chimique et donc la stabilité des performances et la durée de vie parfois au détriment des performances de semi-perméation à l’oxygène du matériau.

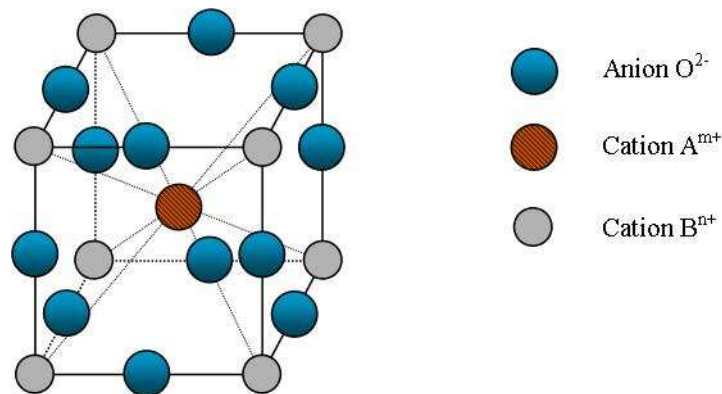
La structure brownmillerite ( $A_2B_2O_5$ ) consiste en un empilement de couches d’octaèdres et de tétraèdres possédant des files organisées de lacunes d’oxygène. Le matériau le plus étudié avec cette structure est  $Ba_2In_2O_5$  du fait de son excellente conductivité ionique. Cette propriété est liée à un important réseau de lacunes d’oxygène qui facilite la migration des anions  $O^{2-}$  dans la structure. L’inconvénient majeur de ce matériau est qu’il est instable sous atmosphère réductrice et humide [20]. Même après substitution de l’indium par des terres rares, cette structure ne répond pas au critère de stabilité sous atmosphère réductrice pour l’application CMR [21]. Les flux en semi-perméation à l’oxygène étant également très modestes, cette organisation cristallographique est donc écartée pour une utilisation potentielle comme matériau de membrane dans la technologie CMR.

Finalement, le choix d’un matériau de membrane pour l’application CMR résulte d’un compromis entre une bonne stabilité chimique, une faible dépendance de coefficient d’expansion thermique avec la pression partielle d’oxygène et une excellente semi-perméation à l’oxygène à haute température et sous un large gradient de pression partielle d’oxygène. La structure pérovskite apparaît alors être potentiellement la plus intéressante pour l’application CMR.

### III.2.3. Structure pérovskite

Teraoka et al. sont les premiers à avoir étudié les pérovskites en raison de leurs excellentes propriétés de semi-perméation à l’oxygène [7, 18, 22]. Dans la structure pérovskite  $ABO_3$ , les

cations A occupent le centre de la maille cubique, les cations B sont les sommets de la maille et les anions  $O^{2-}$  sont sur les arêtes du cube (Figure 3). La structure pérovskite peut-être modifiée par substitutions de cations sur les sites A et B, en vue d’améliorer certaines propriétés du matériau telle que sa stabilité dimensionnelle, ses performances en semi-perméation à l’oxygène, ...[23]. Le site A (coordination 12) peut accueillir des gros cations de la famille des métaux alcalino-terreux ou des métaux de transition. Quant au site B (coordination 6), il accueille les petits cations de la famille des métaux de transition. Il faut néanmoins que la somme des charges des cations ( $m+$  et  $n+$ ) soit toujours égale à  $+6$  pour respecter l’électroneutralité de la maille.



**Figure 3 Structure de la maille élémentaire d’une pérovskite  $ABO_3$**

Le facteur de tolérance de Goldschmidt  $t$  permet de caractériser l’éloignement de la structure par rapport à la structure pérovskite idéale en fonction de la nature des cations A et B (relation 1) [24].

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

où  $r_A$  est le rayon ionique du cation  $A^{m+}$ ,  $r_B$  le rayon ionique du cation  $B^{n+}$  et  $r_O$  le rayon ionique de  $O^{2-}$ .

Une valeur de  $t$  égale à 1 signifie que la structure pérovskite est idéale et qu’elle est de maille cubique (Figure 3). Cependant, beaucoup de structures pérovskites n’ont plus une symétrie cubique en raison des déformations dues aux déplacements des cations dans les sites octaédriques ou des rotations des octaèdres. Le rayon cationique des éléments de substitution peut aussi jouer un rôle important dans ces changements structuraux. Les symétries quadratiques ( $0,9 < t < 0,95$ ), orthorhombiques ( $0,85 < t < 0,9$ ) et rhomboédriques ( $t > 1$ ) peuvent alors être obtenues à partir d’une structure pérovskite. Ainsi, l’augmentation du volume libre, qui est favorable à la conductivité ionique, s’oppose donc au critère de tolérance de



Goldschmidt idéalement égal à 1. Par expérience, un compromis a été déterminé pour une valeur de  $t$  égale à 0,96 [25].

Les travaux antérieurs à cette thèse [11, 26, 27] ont permis d’identifier une famille de matériaux pérovskite pouvant correspondre aux critères énoncés précédemment : la ferrite de lanthane ( $\text{LaFeO}_3$ ) qui peut être partiellement substituée avec du strontium en site A et du gallium en site B. Le calcul du facteur de tolérance de Goldschmidt pour cette structure donne  $t=0,954$ , avec  $r_{\text{La}^{3+}}=1,36\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Fe}^{3+}}=0,64\text{\AA}$  et  $r_{\text{O}^{2-}}=1,40\text{\AA}$  [28].

### III.2.3.a Conductivité mixte des pérovskites et défauts ponctuels

La notion de conducteur mixte évoquée précédemment désigne des matériaux présentant à la fois une conductivité ionique et une conductivité électronique. L’origine de cette conductivité mixte est liée à la présence de défauts ponctuels présents dans la structure du matériau, dont la concentration dépend de la température et de la pression partielle en oxygène.

Les pérovskites étant à la fois conducteurs ioniques et électroniques, on parlera de conductivité mixte lorsque le nombre de transport ionique (relation 2) est très inférieur à 1.

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e} \quad \text{Relation 2}$$

Dans le cas des ferrites de lanthane avec différents cations de substitution sur les sites A et B, les valeurs de  $t_i$  varient entre  $2,7 \cdot 10^{-4}$  et  $7,5 \cdot 10^{-3}$ , ce qui en font des bons conducteurs mixtes avec une conduction majoritairement électronique [18, 29-31].

Dans le matériau ferrite de lanthane, les lacunes d’oxygène aléatoirement réparties dans le matériau sont majoritairement à l’origine de la conductivité ionique. La diffusion anionique s’effectue par sauts successifs d’un site occupé à un site libre dans le sous réseau de lacunes d’oxygène. La conductivité électronique est induite par un transfert de charges électroniques dans le sous réseau cationique du fer, au sein des couples  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  pour des faibles  $p\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  pour les fortes  $p\text{O}_2$ .

La conductivité totale de ces pérovskites peut être décrite comme la somme des conductivités ionique ( $\sigma_i$ ) et électronique ( $\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p$ ) et s’écrit sous la forme :

$$\sigma(T) = \sigma_i^0(T) + \sigma_n^0(T)p\text{O}_2^{-1/4} + \sigma_p^0(T)p\text{O}_2^{1/4} \quad \text{Relation 3}$$

où  $\sigma_j^0$  ( $j=i, n, p$ ) sont respectivement les conductivités des ions oxydes, des électrons et des trous électroniques.

## III.2.3.b Mécanismes de substitutions dans les pérovskites

La ferrite de lanthane est une structure pérovskite capable d’accueillir différents cations de substitution sur ses sites A et B. Ces substitutions engendrent des défauts ioniques et électroniques dans la structure du cristal qui sont à l’origine des propriétés de conduction électrique du matériau.

Le lanthane contenu dans la ferrite de lanthane est partiellement substitué par un cation divalent sur son site A, le strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ). Cette substitution conduit à la création de lacunes d’oxygène dans la structure et par conséquent accroît considérablement la conductivité ionique du matériau ainsi dopé. Sa conductivité électronique est par ailleurs améliorée par deux mécanismes (réactions 4 et 5) [32]. La charge électronique est localement perturbée, ce qui entraîne l’apparition de défauts pour compenser cette charge négative afin de conserver l’électroneutralité du cristal.

Ces mécanismes de substitution sont classiquement décrits par la formation de défauts ponctuels en utilisant le formalisme de la notation de Kröger-Vink [33]. La réaction 4 décrit la substitution partielle de  $\text{La}^{3+}$  par  $\text{Sr}^{2+}$ .



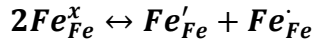
La charge négative générée par la substitution sur le site A de la pérovskite est compensée par l’apparition de trous électroniques, notés  $\text{h}^\cdot$ . Ces trous sont captés par les cations ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  (réaction 5). Le mécanisme est finalement décrit par la réaction 6.



Néanmoins, la multivalence dans les couples réd/ox du fer sur le site B permet un autre mécanisme de compensation de charges. Il y a alors création de lacunes d’oxygène ( $\text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$ ) (réaction 7).



Patrakeeve et al. ont montré que le fer pouvait être présent dans la pérovskite avec des degrés d’oxydation +2, +3 et +4 [32]. Un équilibre entre les différences valences du fer s’établit en fonction des conditions de pression partielle en oxygène et de température (réaction 8).



Réaction 8

Différents défauts ont au final été mis en évidence dans la ferrite de lanthane substituée partiellement avec du strontium sur son site A :  $Sr'_{La}$ ,  $Fe'_{Fe}$ ,  $Fe\dot{Fe}$  et  $V\ddot{O}$ . Cette concentration de défauts dépend de la température et de la pression partielle d’oxygène. Elle respecte la condition d’électroneutralité suivante :

$$[Sr'_{La}] + [Fe'_{Fe}] = 2[V\ddot{O}] + [Fe\dot{Fe}]$$

Relation 4

La ferrite de lanthane substituée partiellement avec du strontium a pour écriture générale  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  où x correspond à  $V_M \times [Sr'_{La}]$  et la sous-stœchiométrie  $\delta$  est égale à  $V_M \times [V\ddot{O}]$ , où  $V_M$  est le volume molaire.

La sous-stœchiométrie  $\delta$  peut être calculée à partir du dosage du fer par spectroscopie Mössbauer [34, 35] ou par dosage des ions  $Fe^{4+}$  par titrage au sel de Mohr [36, 37]. Elle est fonction de la température et de la pression partielle en oxygène [38, 39].

A partir d’un raisonnement similaire, la ferrite de lanthane peut être substituée partiellement sur son site B par du gallium ( $Ga^{3+}$ ) [29]. Le gallium est un cation avec un degré d’oxydation stable (+3) contrairement au fer. Le gallium améliore donc la stabilité chimique et dimensionnelle du matériau ainsi obtenu [40]. Par ailleurs, en raison de sa tendance à privilégier les sites tétraédriques aux sites octaédriques, on suppose que le gallium occupe une place particulière dans la structure pérovskite. Les lacunes d’oxygène auraient tendance à se localiser à proximité du gallium dans la structure. Ainsi, le gallium est défavorable à l’ordonnement en réseau régulier des lacunes d’oxygène. Dans la structure brownmillerite, l’ordonnement des lacunes d’oxygène selon certains plans cristallographiques conduit généralement à une diminution importante de la mobilité des lacunes d’oxygène dans la structure [41].

Finalement, le matériau synthétisé est  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$  où x et y représentent les taux de substitution en strontium et en gallium, respectivement. Le matériau sera noté  $LSFG_{(1-x)x(1-y)y}$  pour une meilleure commodité d’écriture, par exemple  $LSFG_{8273}$  pour  $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ .

En vue de caractériser les performances du matériau, il est indispensable d’élaborer les membranes. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les différentes techniques de mise en forme utilisées pour l’élaboration de nos membranes et nous verrons également au cours de cette thèse que l’architecture de cette membrane peut aussi conditionner les performances.

### III.3. Architecture des CMR

Le réacteur catalytique membranaire doit répondre aux spécifications énoncées précédemment de stabilité dans le temps, de performances en termes de semi-perméation à l’oxygène mais il doit aussi tenir compte des paramètres de coût de fabrication et de coût des matières premières. Il existe deux géométries de membranes : planaire ou tubulaire. Les membranes peuvent être dissociées en 2 parties distinctes : le volume de la membrane lui-même et ses surfaces (Figure 4). Chacune de ces parties remplit une fonction très spécifique du réacteur et peut être modifiée selon les propriétés souhaitées.

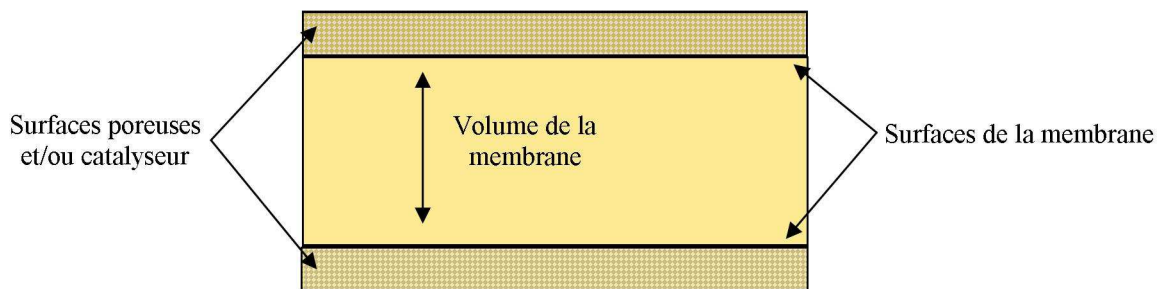


Figure 4 Architecture d’une membrane

De nombreuses architectures ont été étudiées et réalisées au cours de thèses [11, 26, 27], donnant lieu au dépôt de plusieurs brevets [42-44].

#### III.3.1. Membrane dense

La membrane assure le transport de l’oxygène de la surface exposée au gaz oxydant vers la surface exposée au gaz réducteur. Elle est dense à plus de 95% pour assurer une sélectivité à l’oxygène voisine de 100%. La microstructure de la membrane est contrôlée lors des étapes de mise en forme afin d’obtenir une membrane d’épaisseur comprise entre 0,9 et 1,1 mm avec des grains d’une taille moyenne de 1 $\mu$ m. Les paramètres de frittage sont optimisés pour chaque composition (substitutions en strontium et gallium) en vue d’obtenir des microstructures de matériaux similaires.

Le rôle de cette membrane est également de fournir un support mécanique au CMR en lui conférant une tenue mécanique suffisante.

#### III.3.2. Surface poreuse et catalyseur

Les surfaces de la membrane jouent un rôle majeur dans le phénomène de semi-perméation à travers la membrane. Elles correspondent aux interfaces entre la membrane et l’atmosphère environnant la membrane. Les deux surfaces de la membrane doivent donc être considérées

séparément car elles ne sont pas forcément soumises aux mêmes cinétiques d’échanges avec l’oxygène.

La surface en contact avec le méthane et la vapeur d’eau est soumise à une très faible  $pO_2$ . La réaction de reformage du méthane n’a lieu qu’à la surface de la membrane avec un temps de contact très court du méthane. Deux méthodes sont utilisées pour favoriser cette réaction, soit en augmentant la surface d’échanges entre les deux gaz, soit en accélérant la cinétique de la réaction avec un catalyseur. Ces deux méthodes peuvent être associées.

Pour augmenter la surface d’échanges et ainsi augmenter le nombre de sites actifs pour la réaction, la méthode utilisée consiste à déposer à la surface de la membrane une couche très poreuse par sérigraphie. Dans la perspective d’assurer une continuité chimique et structurelle entre la membrane dense et la couche déposée, la couche déposée sera également une structure pérovskite.

Pour accélérer les cinétiques de la réaction d’oxydation partielle du méthane, un catalyseur peut être introduit dans la couche poreuse. Ce catalyseur est classiquement composé de particules métalliques telles le Ni, Rh ou Pt [45]. Pour des raisons économiques, le nickel a été privilégié aux autres métaux. Le choix s’est alors porté sur une structure pérovskite contenant le nickel en substitution du fer avec la stœchiométrie  $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ .

La surface côté gaz oxydant a très peu d’influence sur les performances de semi-perméation à l’oxygène dans nos matériaux. Cette hypothèse sera vérifiée et discutée aux chapitres 3 et 4 de cette thèse.

L’obtention d’une architecture optimale de membrane impose plusieurs étapes de mise en forme que nous détaillerons dans le chapitre 2. L’inconvénient de la multiplicité de ces étapes de fabrication réside en sa mise en œuvre dans le cadre d’un développement industriel du procédé d’élaboration.

#### IV. Objectifs de la thèse

Depuis plusieurs années, la société Air Liquide mène une activité importante de recherche et de veille technologique sur la technologie GTL. L'étude des propriétés de semi-perméation à l'oxygène de matériaux à structure pérovskite est un axe de recherche du SPCTS dans le cadre du laboratoire commun SPCTS/Air Liquide. Le but est de développer des réacteurs catalytiques membranaires (CMR), dont la principale application est le reformage du gaz naturel en gaz de synthèse  $H_2+CO$ . Ce travail de thèse a débuté fin 2008 en s'appuyant sur les travaux de plusieurs thèses menées préalablement au laboratoire commun et a été financé dans le cadre d'un contrat de thèse BDI CNRS/Air Liquide.

L'objectif de cette thèse est de mieux cerner et comprendre les mécanismes limitant les performances des membranes céramiques développées au laboratoire commun afin de nous orienter vers des matériaux et architectures de membranes plus performants. Dans cette optique, l'étude portera sur la mesure de semi-perméation à l'oxygène de membranes céramiques à l'aide d'un nouveau montage qui a été conçu en collaboration avec le LEPMI de Grenoble. Ce montage a été mis en place au SPCTS durant mon stage de master recherche puis amélioré au cours de la thèse.

Cette nouvelle technologie repose sur la mesure de l'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane grâce à un système d'électrodes constitué d'une pointe zircone et d'une électrode de platine. L'intérêt de cette nouvelle technique est de dissocier les différents mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane : (i) diffusion en volume et (ii) échanges de surfaces avec l'atmosphère côté surface réductrice et côté surface oxydante.

En parallèle, cette approche sera complétée par une étude des propriétés de conduction ( $D^*$ ,  $\sigma$ ) et d'échanges de surface ( $k^*$ ) des différentes compositions de la pérovskite  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ . Ces mesures ont été effectuées par échanges isotopiques  $O^{16}-O^{18}$  à l'ICMCB de Bordeaux. L'objectif est de donner des indications sur le mécanisme limitant dans le transport de l'oxygène à travers la membrane, et de comparer ces résultats à ceux obtenus par les mesures d'activité de l'oxygène à la surface de la membrane.

Le chapitre 2 s'attachera à détailler les procédés d'élaboration des membranes et les différentes techniques expérimentales spécifiques explicitant le fonctionnement de la mesure d'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane ainsi que les mesures de diffusion de l'oxygène dans la membrane. Ces techniques expérimentales seront complétées par des données sur les mesures de conductivité électrique dans les pérovskites LSFG.

Le chapitre 3 sera consacré aux différentes propriétés du matériau en fonction des taux de substitution en strontium et en gallium. La compréhension des mécanismes limitant le transport de l’oxygène à travers la membrane (échanges de surface côté air, diffusion en volume et échanges de surfaces côté gaz réducteur) a pour objectif d’évaluer leurs contributions. L’influence de chacune de ces 3 étapes sur les performances en flux d’oxygène a également été étudiée.

La compréhension des mécanismes d’échanges de surfaces avec l’oxygène sera discutée dans le chapitre 4, en particulier avec les mesures réalisées avec le système de mesures de pointes.

L’exploitation de ces résultats a permis d’imaginer puis d’élaborer de nouvelles architectures de membranes présentant des performances accrues qui seront présentées dans le chapitre 5 de cette thèse. Notamment, la réalisation de membranes à gradient de strontium a été développée en partenariat avec l’institut Prisme à Orléans, qui était en charge des simulations numériques thermomécaniques des membranes dans les conditions d’utilisation. Les membranes ont ensuite été élaborées et testées au laboratoire SPCTS. Un autre axe de développement a été d’élaborer des membranes avec une surface d’échanges la plus grande possible au travers de la réalisation d’un sol de pérovskite ultra-divisé ou de l’utilisation d’un support ultra poreux réalisé à partir d’une mousse de pérovskite.

## V. Références

1. *prix du pétrole par OIL-PRICE.NET*. 2011.
2. BP, *Statistical Review of World Energy* 2007.
3. M. Stelmachowski and L. Nowicki, *Fuel from the synthesis gas-the role of process engineering*. Applied Energy, 2003. 74(1-2): p. 85-93.
4. A.L. Duigou and M. Miguet, *Les marchés de l'hydrogène industriel français*. L'actualité chimique, 2010. 347: p. 52-57.
5. J.H. Lunsford, *Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21<sup>st</sup> century*. Catalysis Today, 2000. 63(2-4): p. 165-174.
6. 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): p. 139-148.
7. Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa and N. Yamazoe, *Oxygen permeation through perovskite-type oxides*. Chemistry Letters, 1985: p. 1743-1746.
8. H.J.M. Bouwmeester, *Dense ceramic membranes for methane conversion*. Catalysis Today. Vol. 82. 2003. 141-150.
9. U. Balachandran, J. T. Dusek, S. M. Sweeney, R. B. Poeppel, R. L. Mieville, P. S. Maiya, M. S. Kleefisch, S. Pei, T. P. Kobylinski and C. A. Udovich, *Methane to syngas via ceramic membranes*. American Ceramic Society Bulletin, 1995. 74(1): p. 71-75.
10. U. Balachandran, J. T. Dusek, R. A. Mieveille, R. B. Poeppel, M. S. Kleefish, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich and A. C. Bose, *Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas*. Applied catalysis A : General, 1995. 133(1): p. 19-29.
11. G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*. 2005, Thèse Université de Limoges. p. 153.
12. U. Balachandran, J. T. Dusek, P. S. Maiya, B. Ma, R. L. Mieville, M. S. Kleefisch, C. A. Udovich, T. H. Fleisch and A. C. Bose, *Development of dense ceramic membranes for methane conversion*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1997. p. 409-414.
13. 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): p. 21-33.
14. D. P. Fagg, A. L. Shaula, V. V. Kharton and J. R. Frade, *High oxygen permeability in fluorite-type  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-d}$  via the use of sintering aids*. Journal of Membrane Science, 2007. 299(1-2): p. 1-7.



15. D. P. Fagg, G. M. Susana, V. V. Kharton and J. R. Frade, *Transport properties of fluorite-type  $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-d}$  optimization via the use of cobalt oxide sintering*. *Aid. Chemistry of Materials*, 2009. 21(2): p. 381-391.
16. D. P. Fagg, V. V. Kharton, A. Shaula, I. P. Marozau and J. R. Frade, *Mixed conductivity, thermal expansion, and oxygen permeability of  $Ce(Pr,Zr)O_{2-d}$* . *Solid State Ionics*, 2005. 176(19-22): p. 1723-1730.
17. D. Lybye, F.W. Poulsen, and M. Mogensen, *Conductivity of A- and B-site doped  $LaAlO_3$ ,  $LaGaO_3$ ,  $LaScO_3$  and  $LaInO_3$  perovskites*. *Solid State Ionics*, 2000. 128(1-4): p. 91-103.
18. Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto and N. Yamazoe, *Mixed ionic-electronic conductivity of  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-d}$  perovskite-type oxides*. *Materials Research Bulletin*, 1988. 23(1): p. 51-58.
19. K. Zhang, R. Ran, L. Ge, Z. Shao, W. Jin and N. Xu, *Double-site yttria-doped  $Sr_{1-x}Y_xCo_{1-y}Y_yO_{3-d}$  perovskite oxides as oxygen semi-permeable membranes*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 474(1-2): p. 477-483.
20. A. Rolle, G. Fafilek, and R.N. Vannier, *Redox stability of  $Ba_2In_2O_{5-d}$  doped compounds*. *Solid State Ionics*, 2008. 179(1-6): p. 113-119.
21. T.Q. Ta, T. Tsuji, and Y. Yamamura, *Thermal and electrical properties of  $Ba_2In_2O_5$  substituted for In-site by rare earth elements*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. 408-412: p. 253-256.
22. Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura and N. Yamazoe, *Influence of constituent metal cations in substituted  $LaCoO_3$  on mixed conductivity and oxygen permeability*. *Solid State Ionics*, 1991. 48(3-4): p. 207-212.
23. A.S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, *The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology*. *Materials Research Innovations*, 2000. 4(1): p. 3-26.
24. C. Li, K.C.K. Soh, and P. Wu, *Formability of  $ABO_3$  perovskites*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004. 372(1-2): p. 40-48.
25. S. Hull, *Superionics: Crystal structures and conduction processes*. *Reports on Progress in Physics*, 2004. 67(7): p. 1233-1314.
26. A. Julian, *Elaboration par coulage en bande et coffritage de Réacteurs Catalytiques Membranaires multicouches - Performances*. 2008, Thèse Université de Limoges. p. 139.
27. E. Juste, *Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées*, in *SPCTS*. 2008, Thèse Université de Limoges. p. 146.
28. 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: p. 751-767.

29. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. P. Viskup, M. V. Patrakeeve, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, F. M. Figueiredo, A. L. Shaulo, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, *Oxygen permeability and ionic conductivity of perovskite-related  $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe(Ga)O_{3-d}$* . Journal of the Electrochemical Society, 2002. 149(4): p. E125-E135.
30. I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, E. B. Mitberg, M. V. Patrakeeve, V. V. Kharton and F. M. B. Marques, *High-temperature electrical transport in  $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-d}$  ( $x = 0-0.5$ )*. Journal of Materials Chemistry, 2001. 11(4): p. 1201-1208.
31. D. P. Fagg, V. V. Kharton, J. R. Frade and A. A. L. Ferreira, *Stability and mixed ionic-electronic conductivity of  $(Sr,La)(Ti,Fe)O_{3-d}$  perovskites*. Solid State Ionics, 2003. 156(1-2): p. 45-57.
32. M. V. Patrakeeve, J. A. Bahteeva, E. B. Mitberg, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov and K. R. Poeppelmeier, *Electron/hole and ion transport in  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2003. 172(1): p. 219-231.
33. F.A. Kröger and H.J. Vink, *Relations between the concentrations of imperfections in solids*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958. 5: p. 208-223.
34. V. V. Kharton, J. C. Waerenborgh, A. P. Viskup, S. O. Yakovlev, M. V. Patrakeeve, P. Gaczyski, I. P. Marozau, A. A. Yaremchenko, A. L. Shaula and V. V. Samakhval, *Mixed conductivity and Mössbauer spectra of  $(La_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Fe_{1-y}Al_yO_{3-d}$  ( $x=0-0.05$ ,  $y=0-0.30$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. 179(4): p. 1273-1284.
35. Y.Q. Liang, N.L. Di, and Z.H. Cheng, *Mössbauer spectroscopy as a probe of magnetic states in  $La_{0.5}Ca_{0.5}FeO_{3-d}$  perovskite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. 306(1): p. 35-39.
36. C. S. Kim, Y. R. Um, S. I. Park, S. H. Ji, Y. J. Oh, J. Y. Park, S. J. Lee and C. H. Yo, *Structure and magnetic properties of  $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-5d}$  compounds*. IEEE Transactions on Magnetics, 1994. 30(6 pt 1): p. 4918-4920.
37. C. H. Yo, I. Y. Jung, K. H. Ryu, K. S. Ryu and J. H. Choy, *A Study of the Nonstoichiometry and Physical Properties of the Perovskite  $Nd_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$  System*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. 114(1): p. 265-270.
38. J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi and K. Fueki, *Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}$* . Journal of Solid State Chemistry, 1985. 58(2): p. 257-266.
39. V. V. Kharton, M. V. Patrakeeve, J. C. Waerenborgh, A. V. Kovalevsky, Y. V. Pivak, P. Gaczyski, A. A. Markov and A. A. Yaremchenko, *Oxygen nonstoichiometry, Mossbauer spectra and mixed conductivity of  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-d}$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. 68(3): p. 355-366.
40. J. Sirman, *The Evolution of Materials and Architecture for Oxygen Transport Membranes*. Nonporous Inorganic Membranes, 2006: p. 165-184.
41. V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, E. V. Tsipis, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, J. R. Jurado and J. R. Frade, *Mixed conductivity and stability of A-site-deficient*

- Sr(Fe,Ti)O 3-d perovskites*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2003. 7(1): p. 30-36.
42. C. J. Besecker, T. J. Mazanec, S. J. Xu and E. Rytter, *Membrane systems containing an oxygen transport membrane and catalyst*. 2006, BP Corporation North America Inc.: US patent 7125528.
  43. J.D. Sirman and J.C. Chen, *Ceramic membrane structure and oxygen separation method*. 2003, Praxair Technologie Inc. (US): US patent 6514314.
  44. T. Chartier, P. Del Gallo and G. Etchegoyen, *Catalytic membrane reactor*. 2006, L’Air Liquide: European Patent 056542.
  45. U. F. Vogt, J. Sfeir, J. Richter, C. Soltmann and P. Holtappels, *B-site substituted lanthanum strontium ferrites as electrode materials for electrochemical applications*. Pure and Applied Chemistry, 2008. 80(11): p. 2543-2552.



**Chapitre II : Synthèse et élaboration des  
membranes LSFG - Techniques de  
caractérisations**

## Table des matières

I.	Introduction .....	27
II.	Synthèse des poudres et mise en forme des membranes .....	28
II.1.	Synthèse des poudres .....	28
II.1.1.	Poudre commerciale .....	28
II.1.2.	Poudre synthétisée par voie solide à partir de précurseurs pulvérulents .....	29
II.1.2.a	Les précurseurs.....	29
II.1.2.b	Protocole de synthèse.....	30
II.1.3.	Ajustement de la granulométrie.....	32
II.2.	Mise en forme des membranes .....	33
II.2.1.	Formulation des suspensions .....	33
II.2.2.	Coulage en bande.....	34
II.2.3.	Découpe et thermocompression.....	35
II.2.4.	Déliantage et frittage .....	36
II.2.5.	Elaboration et dépôt d'une couche poreuse .....	37
III.	Transport de l'oxygène.....	38
III.1.	Modélisation du transport de l'oxygène à travers la membrane .....	39
III.2.	Mesures de semi-perméation à l'oxygène .....	40
III.2.1.	Principe de la mesure de semi-perméation à l'oxygène.....	40
III.2.2.	Nouveau montage expérimental.....	41
III.2.3.	Scellement des membranes .....	42
III.2.4.	Jauge à oxygène .....	45
III.2.5.	Pompe à oxygène .....	46
III.2.6.	Système d'électrodes .....	47
III.3.	Echanges de surface et diffusion de l'oxygène .....	50
III.4.	Conductivité électrique .....	51
IV.	Conclusion.....	53
V.	Références .....	55

## I. Introduction

Les études antérieures à cette thèse, et à partir du cahier des charges établi par la société Air Liquide, ont permis de retenir une famille de matériaux pérovskite pour l'application CMR :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Cette famille de matériaux se décline en plusieurs compositions distinctes par leurs taux de substitutions en strontium (noté x) et gallium (noté y). La figure 1 présente les différentes compositions qui ont été étudiées au cours de cette thèse.

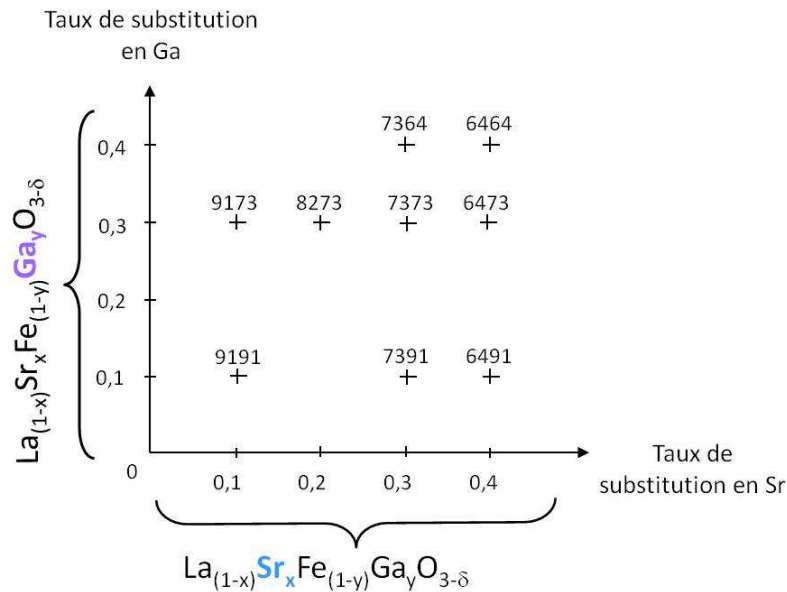


Figure 1 Différentes compositions de la famille LSFG étudiées

Kharton et al. ont montré que la limite de solubilité des cations de substitution n'entraînant pas de création de phases secondaires dans la phase pérovskite correspondait à des taux de substitutions égaux à  $x \leq 0,5$  et  $y \leq 0,5$  [1]. C'est pourquoi, nous nous limiterons dans un premier temps aux compositions avec  $x \leq 0,4$  et  $y \leq 0,4$  (Figure 1). Cependant, des compositions en dehors de cette limite ont été synthétisées et étudiées en vue de mieux comprendre les mécanismes de transport de l'oxygène pour cette famille de matériaux.

Les oxydes conducteurs mixtes représentent un panel de matériaux très important. A ce jour, seuls quelques oxydes mixtes trouvent des applications potentielles comme matériaux d'électrodes dans les piles à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). C'est pourquoi, le catalogue de compositions disponibles auprès des fabricants industriels n'est que peu fourni et la fabrication d'un oxyde conducteur mixte particulier résulte très souvent de commandes spéciales.

Dans le cas de notre matériau, la formulation de référence choisie est  $\text{LSFG}_{8273}$ . Elle a été produite en grande quantité, par la société Pharmacie Centrale de France, pour que l'ensemble

des partenaires du projet puisse travailler sur une poudre identique. Le choix de cette formulation de référence a été établi à travers les travaux de G. Etchegoyen [2]. Ce choix de matériau correspondait à la recherche d'un compromis entre stabilité dimensionnelle et performances du matériau en termes de flux d'oxygène.

Ce chapitre débutera par une première partie descriptive du mode de synthèse industriel, la voie par spray pyrolysis, et de la voie de synthèse en laboratoire pour les autres compositions de matériau, la voie solide à partir de précurseurs d'oxydes pulvérulents. La description se poursuivra par le protocole de mise en forme des matériaux synthétisés en membranes. Le chapitre se terminera par une présentation des différentes techniques de caractérisation du transport de l'oxygène à travers la membrane.

## **II. Synthèse des poudres et mise en forme des membranes**

Les poudres pérovskite utilisées pour la mise en forme des membranes ne sont pas toutes produites par la même voie de synthèse. Le mode de synthèse est lié à la quantité de poudre nécessaire à l'utilisation souhaitée. Ainsi, la poudre de référence LSFG<sub>8273</sub> est produite par voie spray pyrolysis tandis que les autres compositions de poudres sont produites par voie solide.

### **II.1. Synthèse des poudres**

#### **II.1.1. Poudre commerciale**

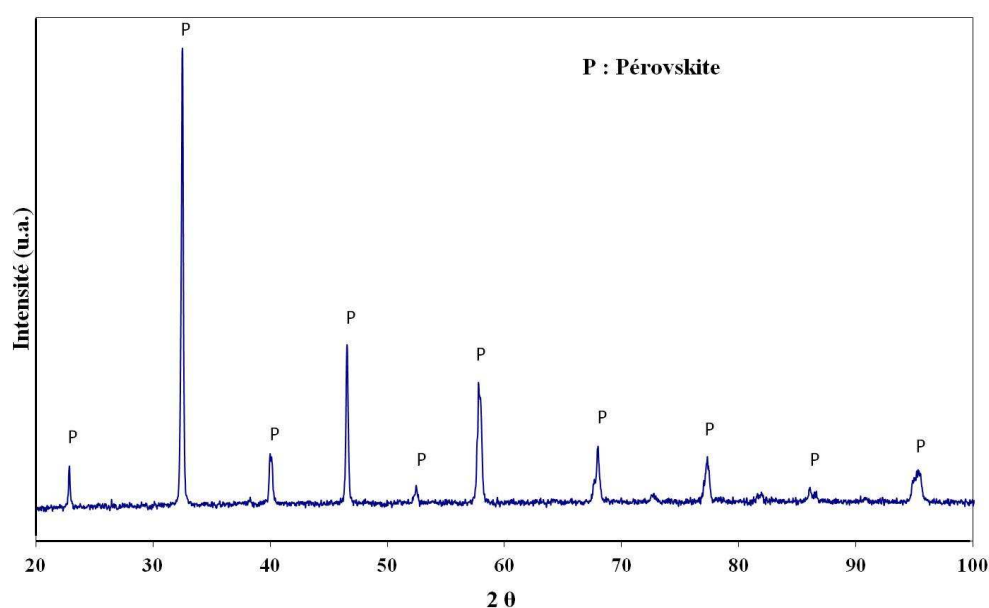
La poudre LSFG<sub>8273</sub> fournie par Pharmacie Centrale de France est synthétisée par voie spray pyrolysis. Ce procédé consiste à pyrolyser un brouillard de fines gouttes générées par des ondes acoustiques à partir d'une solution de précurseurs. Ces précurseurs sont des sels métalliques type nitrates, acétates,... Le procédé permet d'obtenir des poudres de grande pureté et présentant des surfaces spécifiques élevées. La seule phase détectée en plus de la phase pérovskite est du carbonate de strontium. Cette phase secondaire est supprimée par un traitement thermique à 1000°C pendant 6h. Ce traitement thermique permet aussi de densifier les agglomérats de poudre, condition nécessaire pour la réalisation de suspensions pour le coulage en bande. Malheureusement, ce traitement thermique s'accompagne d'un grossissement des grains de la pérovskite. Cette étape est donc suivie d'une étape de broyage par attrition pour obtenir la poudre finale aux caractéristiques décrites dans le tableau 1.



Formulation pérovskite	Distribution granulométrique Granulométrie laser (Mastersizer 2000)	Surface spécifique BET (Micromeritics BET 2300)	Masse volumique Pycnométrie hélium (Micromeritics Accupyc 1330)
LSFG <sub>8273</sub>	$d_{50}=0,25\mu\text{m}$	$9,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$6,4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Tableau 1 Caractéristiques de la poudre de référence LSFG<sub>8273</sub>

Le diagramme de diffraction X de la poudre LSFG<sub>8273</sub> présente une phase pure, sans traces d'impuretés détectables (Montage Debye-Scherrer, raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre, détecteur courbe à localisation) (Figure 2).

Figure 2 Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre LSFG<sub>8273</sub> après toutes les étapes de synthèse

Le catalyseur couramment utilisé pour nos membranes,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ni}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ , est aussi synthétisé par voie spray pyrolysis et fourni par Pharmacie Centrale de France.

### II.1.2. Poudre synthétisée par voie solide à partir de précurseurs pulvérulents

La synthèse par voie solide est un mode de synthèse des poudres permettant d'obtenir des poudres avec une stœchiométrie contrôlée. Cette synthèse est plus aisée à mettre en œuvre pour des productions de poudres à l'échelle du laboratoire (en centaine de grammes). Elle est réalisée à partir de précurseurs solides.

#### II.1.2.a Les précurseurs

Les précurseurs sont généralement des oxydes ou des carbonates. Le choix du précurseur dépend principalement de sa pureté, de son coût et de sa stabilité dans les conditions dans

lesquels il sera utilisé en vue de synthétiser la phase pérovskite. Pour notre famille de matériaux  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ , les composés retenus pour les synthèses sont les oxydes  $La_2O_3$  (pureté 99,99%, Sigma-Aldrich),  $Fe_2O_3$  (pureté 99,5%, Fisher Scientific) et  $Ga_2O_3$  (pureté 99,99+%, Sigma-Aldrich) et le carbonate  $SrCO_3$  (pureté 99,9+%, Sigma-Aldrich).

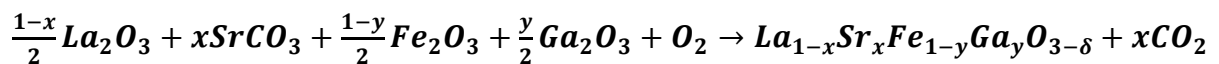
### II.1.2.b Protocole de synthèse

La formation de la phase pérovskite par voie solide à partir de précurseurs solides résulte d'une inter-diffusion de matière entre les grains voisins des différents précurseurs. L'étape de calcination permettant ces réactions requiert une préparation des réactifs pour conduire à la phase désirée avec des cinétiques raisonnables. La figure 3 récapitule le protocole expérimental de synthèse de poudre pérovskite par voie solide établi par Etchegoyen [2].

Une calcination préalable à la pesée de ces précurseurs est effectuée sur les oxydes de lanthane et de fer. Ces deux oxydes s'hydrolysant facilement au contact de l'air, la pesée à chaud (100°C) après une calcination à 600°C pendant 5h permet de garantir une stœchiométrie proche de la formulation désirée.

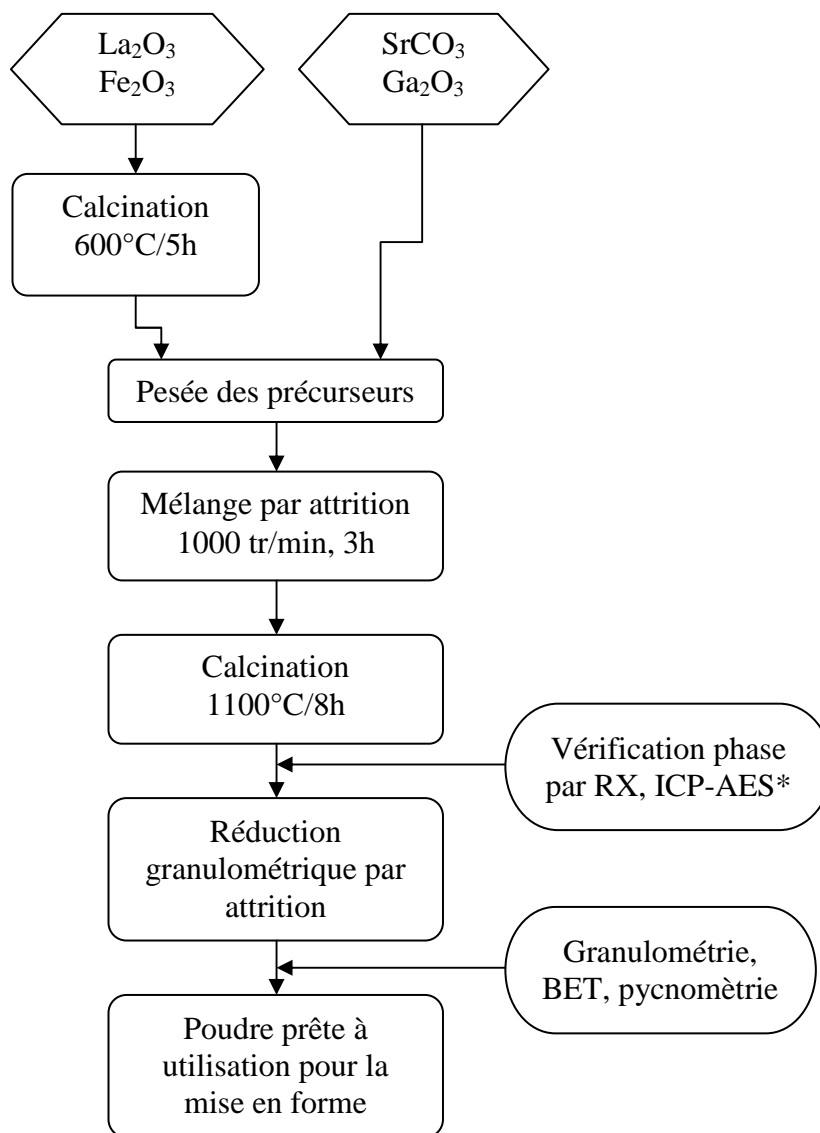
Les différents précurseurs sont ensuite pesés et mélangés manuellement. Cette étape de mélange est complétée par une étape de broyage par attrition qui a un double intérêt : (i) permettre un mélange intime des différents précurseurs et une répartition homogène des précurseurs dans la poudre initiale, (ii) permettre de réduire la taille des grains à un diamètre moyen inférieur à 2µm, augmentant ainsi la réactivité des grains lors de l'étape de calcination.

La calcination est réalisée sous air dans un four électrique à 1100°C pendant 8h. Au cours de cette étape a lieu la réaction décrite par la réaction 1 aboutissant à la phase pérovskite visée. Un dégagement de  $CO_2$  se produit pendant la réaction.



#### Réaction 1

Une poudre noire et homogène est récupérée à l'issue de ce traitement thermique et la phase pérovskite ainsi synthétisée est confirmée par DRX. A ce stade de la synthèse, si la poudre présente des traces d'impuretés ou de précurseurs non consommés, elle peut être re-attritée et re-calcinée à plus haute température (1150°C) pendant 8h en vue d'obtenir une phase pérovskite pure.



**Figure 3 Protocole expérimental de synthèse des poudres pérovskite**

\* ICP-AES : Méthode d'analyse chimique élémentaire par spectroscopie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif permettant de contrôler l'écart à la stoechiométrie des poudres obtenues.

Finalement, la poudre est attritée en vue de lui conférer les propriétés requises pour la préparation d'une suspension de coulage en bande. Les caractéristiques finales des poudres obtenues sont présentées dans le tableau 2 suivant :

Formulation	Distribution granulométrique	Surface spécifique BET	Masse volumique
LSFG <sub>9191</sub>	$d_{50}=0,51\mu\text{m}$	$5,61 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$6,66 \text{ g.cm}^{-3}$
LSFG <sub>7373</sub>	$d_{50}=0,48\mu\text{m}$	$6,77 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$5,91 \text{ g.cm}^{-3}$
LSFG <sub>6464</sub>	$d_{50}=0,51\mu\text{m}$	$7,71 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$6,03 \text{ g.cm}^{-3}$
LSFG <sub>6491</sub>	$d_{50}=0,70\mu\text{m}$	$5,52 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$6,18 \text{ g.cm}^{-3}$
LSFG <sub>7364</sub>	$d_{50}=0,65\mu\text{m}$	$5,84 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$5,76 \text{ g.cm}^{-3}$
LSFG <sub>6473</sub>	$d_{50}=0,55\mu\text{m}$	$5,82 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$6,03 \text{ g.cm}^{-3}$
LSFG <sub>9173</sub>	$d_{50}=0,49\mu\text{m}$	$6,72 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$6,06 \text{ g.cm}^{-3}$
LSFG <sub>7391</sub>	$d_{50}=0,65\mu\text{m}$	$5,89 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$6,19 \text{ g.cm}^{-3}$

**Tableau 2** Caractéristiques des poudres  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  synthétisées par voie solide

### II.1.3. Ajustement de la granulométrie

Un procédé céramique et les propriétés visées de la pièce frittée requièrent des caractéristiques physiques des poudres adaptées (distribution granulométrique, forme des grains, surface spécifique). Ces paramètres sont importants car ils conditionnent la microstructure finale de la membrane en modifiant l'empilement granulaire dans la pièce crue, la réactivité de la poudre au frittage et donc la microstructure finale et les propriétés de transport de l'oxygène dans le matériau.

L'étape de calcination, nécessaire quel que soit le mode de synthèse, est une étape de densification qui s'accompagne d'un grossissement des grains. Il est donc nécessaire de broyer la poudre calcinée pour ajuster les différents paramètres cités précédemment.

Le broyage effectué par attrition est adapté aux broyages de poudres fines et très dures comme les pérovskites. La poudre brute est introduite dans une jarre de broyage avec des billes en zircone yttrée ( $\varnothing=0,8\text{mm}$ ), un solvant (éthanol dénaturé) et un dispersant adapté (ester phosphorique Beycostat CP213). La vitesse de rotation de la palle d'attrition est réglée à 1000 tr/min. L'évolution de la répartition granulométrique de la poudre est contrôlée par des relevés successifs et réguliers d'échantillons qui sont analysés par granulométrie laser. L'attrition se poursuit jusqu'à ce que la taille moyenne des grains atteigne la valeur recherchée, c'est-à-dire une taille de grains moyens ( $d_{50}$ ) inférieure à  $0,7\mu\text{m}$  avec une répartition monomodale de la granulométrie. La poudre est alors séparée des billes d'attrition et le solvant est évaporé rapidement dans une étuve à  $70^\circ\text{C}$  pour éviter les phénomènes de sédimentation préférentielle des grains dans la suspension.

Cette poudre ainsi préparée peut maintenant être mise en forme pour obtenir des membranes, qui sont dans le cadre de notre étude, le support pour caractériser la semi-perméation à l’oxygène des matériaux.

## II.2. Mise en forme des membranes

La mise en forme des membranes se décline en plusieurs étapes explicitées dans les paragraphes suivants. Le procédé d’élaboration retenu pour la mise en forme des réacteurs est le coulage en bande car il est particulièrement adapté à la réalisation de membranes planes et denses.

### II.2.1. Formulation des suspensions

La mise en suspension de la poudre pérovskite est la première étape dans le protocole de mise en forme. La poudre est dispersée dans un solvant (mélange azéotrope 2-butanone (60% vol) et éthanol absolu (40% vol)) avec du dispersant (Beycostat CP213) pour un taux de charge volumique de poudre de 25%. Cette dispersion est réalisée par mélange au broyeur planétaire (type Fritsch pulvérisette) à vitesse élevée (240 tr/min) pendant 1h. Un liant et un plastifiant sont ensuite ajoutés à la suspension pour conférer respectivement la cohésion et la plasticité à la bande crue après coulage. Le mélange est homogénéisé au planétaire à 120 tr/min pendant 12h puis déposé sur un tourne jarre pour désaération pendant 24h. Un ratio volumique organiques/poudre proche de 2/3 est respecté pour permettre un réarrangement satisfaisant et compact des grains dans la bande lors de l’évaporation du solvant [3].

La composition d’une suspension type de pérovskite LSGF est donnée dans le tableau 3.

Type	Nature	Volume (%)	
		Synthèse voie solide	Synthèse voie spray pyrolysis
Poudre	Pérovskite LSGF	21,4	18,3
Solvant	Mélange 2-butanone-éthanol	64,3	64,8
Dispersant	Ester phosphorique CP213	1,7	2,8
Liant	Résine méthacrylate LP51/07	6,9	7,7
Plastifiant	Dibutylphtalate	5,7	6,4

Tableau 3 Composition d’une suspension pérovskite LSGF pour coulage en bande

La légère différence de formulation entre les deux types de synthèse découle principalement de la différence de surface spécifique et de compacité des particules. Lorsque la surface spécifique est plus élevée, il faut introduire plus de dispersant pour une même

quantité de poudre afin d'obtenir la même efficacité de dispersion. La compacité est également plus faible avec la poudre spray pyrolysis, ce qui impose un taux d'organiques plus élevé en vue d'obtenir des caractéristiques mécaniques comparables de la bande en cru.

### II.2.2. Coulage en bande

Après désaération pour éliminer les bulles d'air dans la suspension, ce qui peut entraîner une fissuration de la bande au séchage et des pores de grande taille, la suspension est mise en forme par coulage en bande (Figure 4) [4].

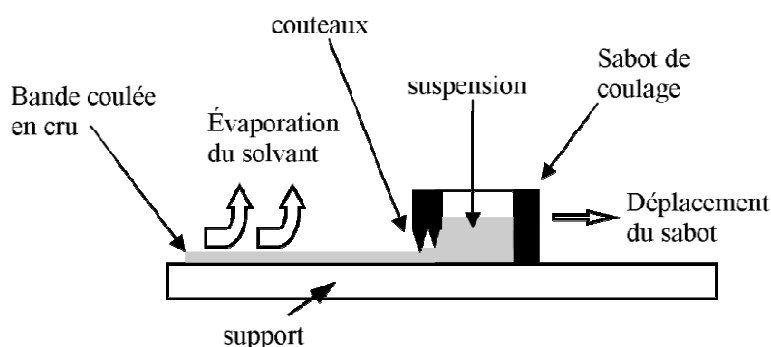


Figure 4 Dispositif opératoire de coulage en bande

Dans notre procédé de coulage en bande, la suspension est introduite dans un sabot mobile qui se déplace sur un support fixe. Un système de doubles couteaux réglés à 0,50 et 0,55 mm de hauteur du support fixe permet de laminer la suspension. La suspension présente un caractère rhéologique de type rhéo-fluidifiant, ainsi le cisaillement imposé à la suspension par les couteaux permet de réduire sa viscosité et de faciliter son écoulement sur le film. Ce comportement rhéologique est favorable pour réaliser des bandes fines d'épaisseur homogène et pour réduire la sédimentation des particules dans l'épaisseur de la bande juste après coulage (cisaillement nul et viscosité élevée). Les bandes coulées ont une épaisseur comprise entre 90 et 150  $\mu\text{m}$ .

Les paramètres clés pour obtenir une bande homogène par le procédé de coulage en bande sont :

- La vitesse de déplacement du sabot : plus la vitesse de déplacement est élevée, plus la contrainte de cisaillement est forte (Figure 5). Dans le cas d'une suspension rhéo-fluidifiante, la suspension est donc moins visqueuse. Après caractérisation de la viscosité de la suspension, la vitesse de déplacement du sabot est fixée à 2,40  $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  pour couler une suspension de viscosité de 1 Pa.s (hauteur du dernier couteau égale à 500  $\mu\text{m}$ ).

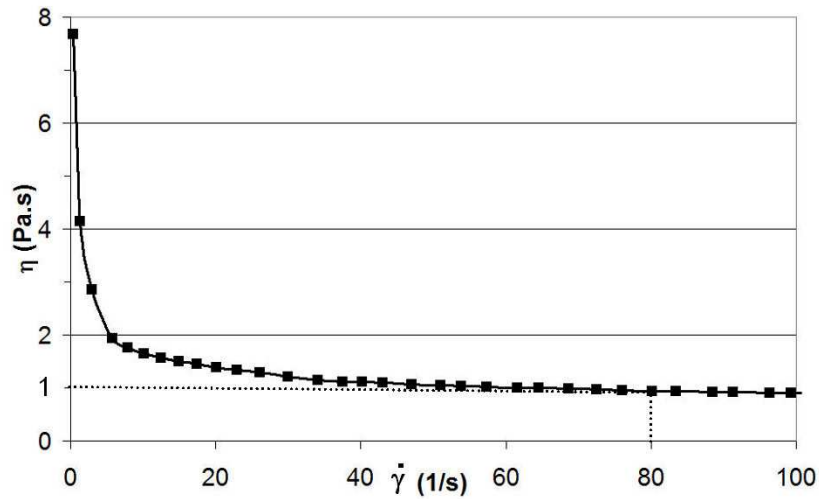


Figure 5 Rhéogramme d'une suspension de coulage [5]

- Les conditions de séchage de la bande : un séchage trop rapide peut entraîner une fissuration de la bande. L'atmosphère de coulage est alors saturée en solvants pour ralentir les cinétiques de séchage de la bande. La température de l'enceinte doit être aussi fixée à une température constante ( $T=16^{\circ}\text{C}$ ).

### II.2.3. Découpe et thermocompression

Après coulage en bande et séchage, les bandes crues sont décollées de leur support de coulage (papier siliconé Mylar) et des disques de diamètre 30 mm sont découpés dans les bandes à l'aide d'un emporte-pièce ou par découpe laser. Tous les disques provenant d'une même bande possèdent une microstructure identique. Cela permet, par empilement des disques, d'avoir une architecture homogène sur l'épaisseur de la membrane. Ces disques sont ensuite empilés dans une matrice de pressage en acier jusqu'à obtenir l'épaisseur de membrane souhaitée, en tenant compte des retraits que va subir la membrane lors du frittage. Différentes natures de disques peuvent être empilées pour obtenir des architectures particulières, comme les architectures multicouches.

L'empilement est ensuite thermocompressé à l'aide d'une thermopresse (Polystat 200T, Servitec). La température de thermocompression est légèrement supérieure à la température de transition vitreuse de la phase organique constitutive de la bande, ce qui facilite le réarrangement des grains et la relaxation des contraintes dues au séchage. La température de thermocompression est fixée à  $60^{\circ}\text{C}$  pour une pression de 50 MPa, ce qui permet d'obtenir des membranes cohésives avec une densité en crue supérieure à celle de la bande crue.

#### II.2.4. Déliantage et frittage

Les étapes de traitement thermique permettent de consolider le compact de poudre obtenu par thermocompression en une membrane dense et cohésive. Les propriétés de la membrane et particulièrement sa microstructure dépendent étroitement des conditions opératoires de ces traitements thermiques.

La première étape (Figure 6) consiste en un déliantage et pré-frittage sous air du compact. Lors du déliantage, les auxiliaires organiques (dispersant, liant, plastifiant) sont éliminés par pyrolyse lors de la montée en température pour ne laisser que le squelette granulaire de l'empilement. Cette rampe en température doit s'effectuer à vitesse très réduite ( $0,3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ ) pour laisser s'échapper progressivement du compact les produits de décomposition de la phase organique. Dans le cas contraire, une surpression gazeuse dans la membrane peut entraîner l'apparition de fissures ou une délamination des couches de la membrane qui ne seront pas résorbés lors du frittage.

Cette étape de déliantage est poursuivie par le pré-frittage du matériau. Cette étape permet de donner une cohésion suffisante au compact de poudre pour être manipulé mais elle ne conduit pas à une densification complète de la membrane (densité relative apparente comprise entre 80 et 85%).

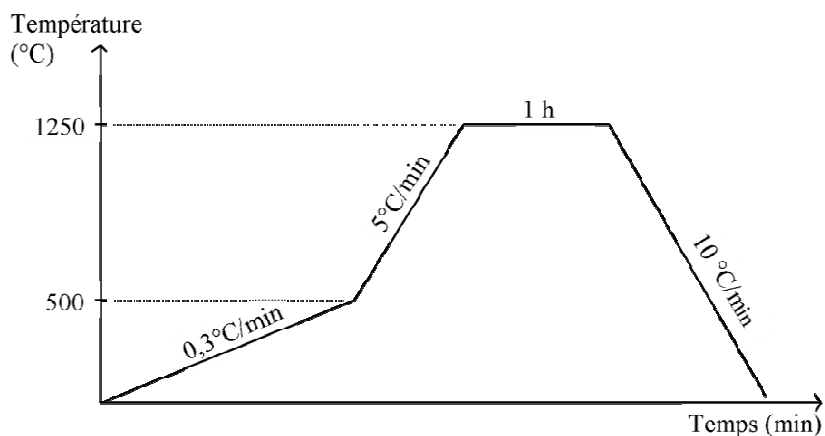


Figure 6 Cycle déliantage / pré-frittage d'une membrane pérovskite LSFG

Le premier traitement thermique de déliantage et pré-frittage est donc suivi d'un deuxième traitement thermique à plus haute température (Figure 7). Ce traitement thermique de frittage permet de densifier complètement les membranes afin d'obtenir une excellente planéité. Les membranes sont frittées sous légère charge ( $\approx 100$  g) lors de ce cycle thermique. Lorsque la température de frittage est atteinte, la membrane se déforme légèrement (fluage) et peut ainsi s'aplatir. Cette légère charge est également favorable à un réarrangement des grains et à une



élimination de la porosité résiduelle. La densité relative apparente des membranes est supérieure à 95% et avoisine généralement 98-99%.

Lorsqu'un matériau possède des lacunes d'oxygène, la diffusion des espèces dans ce matériau est accélérée, ce qui a pour effet d'améliorer les cinétiques de densification lors du frittage [6]. C'est le cas des matériaux pérovskites considérés dans ce travail (cf chapitre I). Pour augmenter le nombre de lacunes d'oxygène, les membranes sont alors placées sous atmosphère faiblement oxygénée et frittées dans ces conditions. Une atmosphère optimale de frittage a été obtenue avec un mélange 10%O<sub>2</sub>-90%N<sub>2</sub> [2], une atmosphère trop réductrice entraînant la formation de pores sphériques de grande taille, défavorable à la densification du matériau. Un palier de 30 min à 80°C permet de s'assurer d'une atmosphère de frittage de composition voulue dans le four.

Les températures optimales de frittage et les temps de palier, respectivement compris entre 1250-1350°C et 2-9h, ont été optimisés pour chaque composition LSFG dans le but d'obtenir une taille de grains moyenne comparable, d'environ 1µm après frittage du matériau.

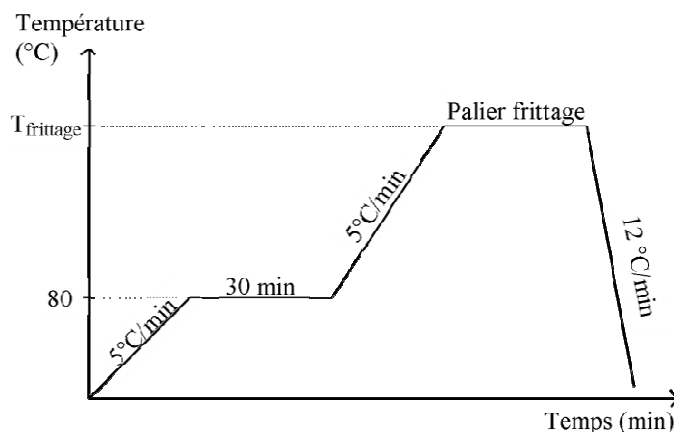
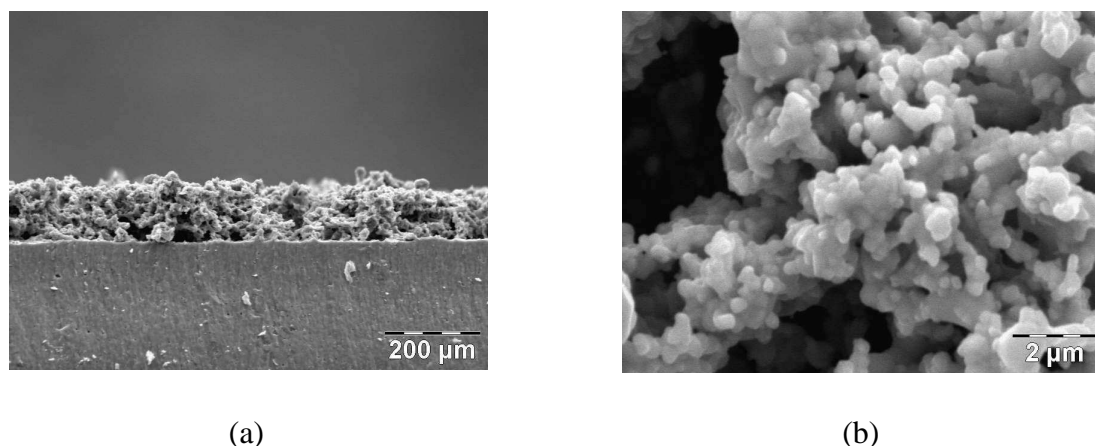


Figure 7 Cycle de frittage d'une membrane pérovskite LSFG sous atmosphère 10%O<sub>2</sub>-90%N<sub>2</sub>

### II.2.5. Elaboration et dépôt d'une couche poreuse

Il a été énoncé dans le chapitre I que la surface des membranes joue un rôle très important sur les performances en semi-perméation à l'oxygène de la membrane. La morphologie et la nature des surfaces peuvent être modifiées en vue d'améliorer les performances de semi-perméation.

Plusieurs méthodes peuvent être envisagées pour « modifier » la surface de la membrane, par exemple par le dépôt d'une couche : par spin coating, par dip coating d'un sol,... mais la technique de dépôt retenue principalement lors de cette thèse est la sérigraphie d'une encre à la surface de la membrane (Figure 8) [7].



**Figure 8** Micrographies d'une surface poreuse sérigraphiée, (a) vue en coupe, (b) vue du dessus

L'encre de sérigraphie est un mélange de poudres (pérovskite (60%) + porogène (40%), 35% vol), de dispersant (Beycostat CP213, 1% m poudre) et d'un médium (POS-Cérampilot, 65% vol). L'ensemble est mélangé et homogénéisé au tri-cylindre. Cette encre est déposée par sérigraphie sur la surface de la membrane (Sérigraphieuse DEK 248). Après déliantage et frittage à 1100°C pendant 1h, la couche obtenue a une épaisseur homogène comprise entre 20 et 100 µm. L'objectif du dépôt de cette couche à la surface de la membrane est d'augmenter la surface d'échanges avec l'oxygène. L'utilisation d'un porogène (amidon de riz, Remi Industry) permet d'obtenir une couche possédant une porosité très élevée et donc une surface d'échanges importante.

Cette technique de dépôt par sérigraphie est notamment utilisée pour déposer le catalyseur à base de nickel sur les surfaces de la membrane afin de favoriser les cinétiques d'échanges d'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane. L'effet du nickel est ainsi très significatif sur les performances de la membrane en termes de semi-perméation à l'oxygène [8, 9]. Cette étude sera détaillée dans le cadre de cette thèse dans le chapitre IV.

### III. Transport de l'oxygène

Le transport de l'oxygène à travers la membrane pérovskite est l'une des caractéristiques majeures de cette étude. Il fait intervenir plusieurs mécanismes tels que la diffusion gazeuse, les échanges de surface, la diffusion en volume,... qui mettent en jeu différentes espèces chimiques. On observe déjà à ce stade de l'étude que les mécanismes de transport en volume et de surfaces fonctionnent en série. Tous ces mécanismes ne peuvent donc pas être étudiés indépendamment les uns des autres et ils sont d'ailleurs souvent associés dans la littérature, faute de dispositifs expérimentaux pour dissocier leurs contributions respectives.

Le transport de l'oxygène à travers la membrane peut être étudié à l'aide de différentes méthodes qui seront décrites dans les paragraphes suivants.

### III.1. Modélisation du transport de l'oxygène à travers la membrane

Les forces motrices à l'origine du transport de l'oxygène à travers la membrane découlent des différences d'activité chimique de l'oxygène (ou de  $p_{O_2}$ ) de part et d'autre de la membrane. Le transport de l'oxygène est régi par différents mécanismes cités ci-dessous (Figure 9) :

- 1- Diffusion gazeuse de  $O_{2(g)}$
- 2- Adsorption de  $O_{2(g)}$  à la surface et dissociation en  $O_{(s)}$
- 3- Transfert à partir des sites actifs de  $O_{(s)}$  de la surface dans le volume sous forme  $O^{2-}$  avec réaction des porteurs de charges
- 4- Diffusion volumique des anions  $O^{2-}$
- 5-6-7- Réactions inverses de 3-2-1- avec la désorption et recombinaison de l'oxygène avant la réaction avec  $CH_4$

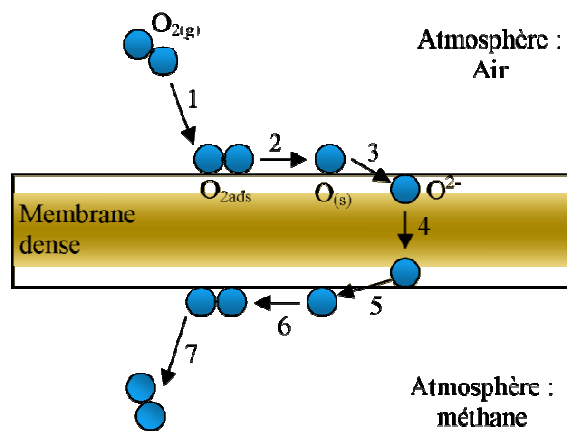


Figure 9 Mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane

Chaque mécanisme présenté sur la figure 9 est associé à un ou plusieurs modèles qui seront présentés dans les chapitres III et IV. L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre quel est l'étape limitante dans le transport de l'oxygène à travers la membrane. Les résultats expérimentaux comparés aux modèles théoriques nous permettront de mieux cerner la nature des mécanismes limitant et de prévoir les performances des membranes dans les conditions opératoires à l'aide d'outils de simulation numérique (collaboration avec l'Institut PRISME). Ces données seront très utiles pour la conception de nouvelles architectures optimisées pour l'application CMR qui seront abordées dans le dernier chapitre de cette thèse (chapitre V).

Pour représenter ces différents mécanismes de manière plus claire et pédagogique, un parallèle peut être envisagé avec le transfert thermique à travers un mur (Figure 10). L'équation de la chaleur ou loi de Fourier a la même forme que l'équation de Fick qui décrit des phénomènes de transport de matière dans les solides. L'origine de ces similitudes découle directement des principes de base de la thermodynamique des processus irréversibles où l'ensemble des phénomènes de transport peut être décrit par un flux ou une production d'entropie sous l'action d'un gradient de potentiel [10].

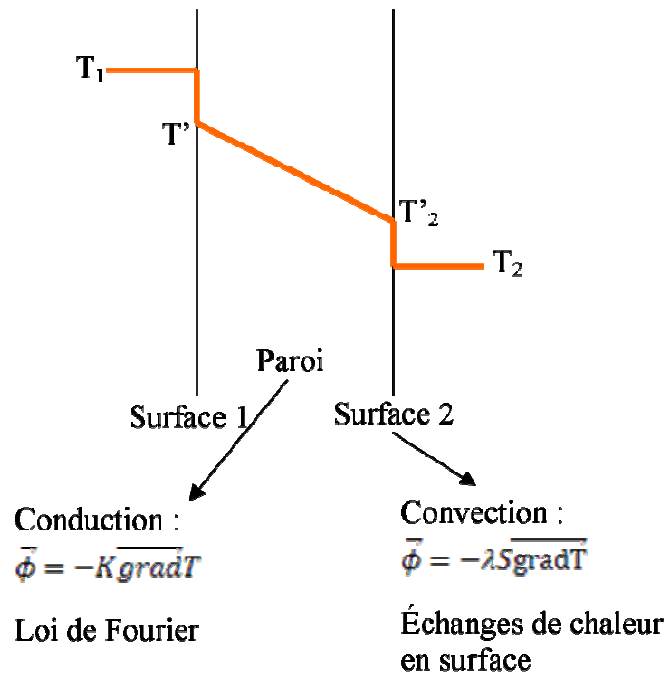


Figure 10 Schéma du transfert thermique à travers un mur

La loi de Fourier montre que la chaleur traversant la paroi est proportionnelle au coefficient K (conductivité thermique du matériau) qui peut être assimilée au coefficient de diffusion de l'oxygène et les phénomènes de convection à la surface de la paroi peuvent être assimilés aux échanges de surface de l'oxygène à la surface de la membrane.

## III.2. Mesures de semi-perméation à l'oxygène

### III.2.1. Principe de la mesure de semi-perméation à l'oxygène

Les performances de semi-perméation à l'oxygène de la membrane dépendent de la cinétique globale des mécanismes intervenant dans le processus de transport de l'oxygène à travers la membrane. Ce transport est limité par la cinétique de l'étape la plus lente que nous appellerons « étape limitante » dans la suite de l'étude.

La mesure de semi-perméation à l'oxygène consiste à placer une membrane à haute température sous gradient de pression partielle d'oxygène. Ces mesures sont réalisées en faisant varier la température par pas successifs sur la plage de température de 700 à 1000°C.

Dans une thèse menée antérieurement au SPCTS, G. Etchegoyen a développé et mis au point, en collaboration avec la société Air Liquide, un banc de mesures de semi-perméation à l'oxygène [2]. Le taux d'oxygène présent dans le gaz réducteur (argon pour des raisons de sécurité au laboratoire) est analysé par une sonde à oxygène (Servomex Xentra 4100) et le flux d'oxygène peut être calculé à partir de la relation 1 :

$$j_{O_2} = \frac{C \times D}{S} \times \alpha \quad , \text{ avec } \alpha = \frac{P_{mesurée} \times T_{STP}}{P_{STP} \times T_{mesurée}} \quad \text{Relation 1}$$

où  $j_{O_2}$  est le flux d'oxygène ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), C la concentration d'oxygène présente dans l'argon (ppm), D le débit d'argon ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ), S la surface utile de la membrane ( $\text{m}^2$ ) et  $\alpha$  un coefficient de normalisation aux conditions normales de température et de pression.

### III.2.2. Nouveau montage expérimental

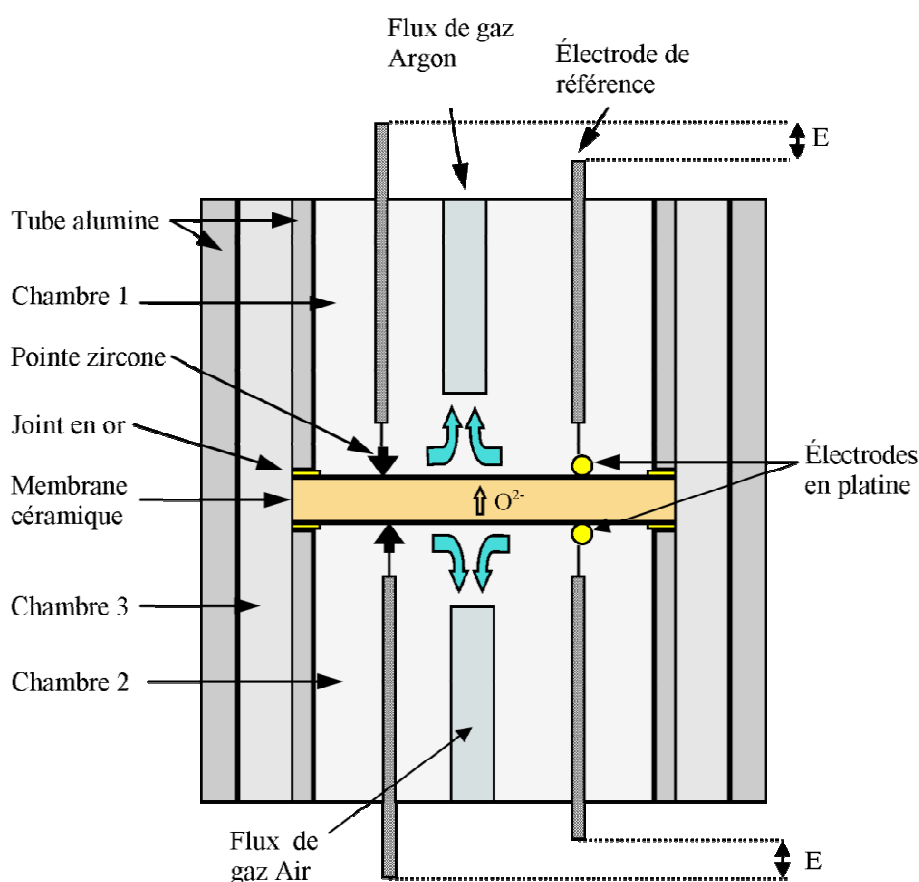
L'inconvénient du système utilisé précédemment est que nous n'avons aucune information sur la nature du mécanisme limitant. Ce dispositif nous donne uniquement les performances globales de la membrane en termes de flux d'oxygène. Il apparaît cependant judicieux d'identifier le paramètre limitant pour affiner l'analyse du matériau et développer des architectures de membrane performantes.

La mesure de l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane est d'un apport décisif par rapport à la mesure de flux d'oxygène classique. Une nouvelle technique de mesures a été développée au SPCTS au cours de cette thèse en collaboration étroite avec le LEPMI à Grenoble (Figure 11). Cette technique utilise un système d'électrodes constitué d'une pointe en zircon et d'une pointe en platine qui permet de dissocier les mécanismes d'échanges de surface, côté gaz réducteur et côté gaz oxydant, et les mécanismes de volume.

Ce montage permet la mesure du flux d'oxygène dans les membranes et présente l'avantage d'atteindre en même temps des informations sur les cinétiques d'échanges de l'oxygène des surfaces des membranes. La température de mesure peut être modifiée ainsi que le gradient de pression partielle d'oxygène entre les deux faces de la membrane. Les différents éléments de ce montage seront décrits dans les paragraphes suivants et en particulier le réacteur central du montage expérimental et le système d'électrodes (Figure 12).



**Figure 11** Nouveau montage expérimental de semi-perméation à l'oxygène permettant la mesure de l'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane



**Figure 12** Schéma du réacteur central du montage de mesure de l'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane

### III.2.3. Scellement des membranes

La membrane est insérée dans le four et scellée entre deux tubes en alumine. On distingue 3 chambres dans le montage : une chambre avec de l'argon (chambre 1), une chambre avec de

l'air reconstituée (79%N<sub>2</sub>-21%O<sub>2</sub>) (chambre 2) et une troisième chambre (chambre 3) avec un gaz neutre pour mettre les autres chambres en surpression afin d'éviter les fuites à travers l'épaisseur de la membrane. Le scellement a pour rôle d'assurer l'étanchéité aux gaz entre la membrane et les tubes d'alumine [11]. Traditionnellement, ce scellement était réalisé à partir d'un verre, mélange de verre Duran (Tableau 4) et de poudre de pérovskite. Le scellement était effectué à haute température (1050°C), juste au dessus de la température de ramollissement du verre, par serrage mécanique de l'ensemble des pièces en contact avec la membrane.

Matière	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Traces d'éléments
Quantité (%m)	80,6	12,5	4,2	2,2	0,5

**Tableau 4 Composition du verre Duran**

Le scellement verre des membranes a montré des inconvénients majeurs et nous avons évolué vers des scelllements or :

- Tout d'abord, la tenue mécanique du verre restreint le domaine d'étude des membranes à une plage de températures étroite. Au dessus de 1050°C, le verre entre en fusion et des fuites peuvent se créer. Au dessous de 850°C, le verre se cristallise et se fissure du fait du retrait différentiel entre l'alumine et la membrane. Il y a création de fuites « physiques » de gaz dans ce cas. Ces fuites peuvent être mises en évidence par l'étude des énergies d'activation apparentes du flux d'oxygène (Figure 13).

Lorsque la membrane est scellée par du verre, la courbe d'Arrhénius du flux d'oxygène présente deux pentes caractéristiques qui peuvent être associées à deux phénomènes bien distincts, alors que la courbe avec le scellement en or ne possède qu'une pente. La seconde pente à faible température (E<sub>a</sub> faible) peut être attribuée aux fuites de gaz à travers le scellement à base de verre.

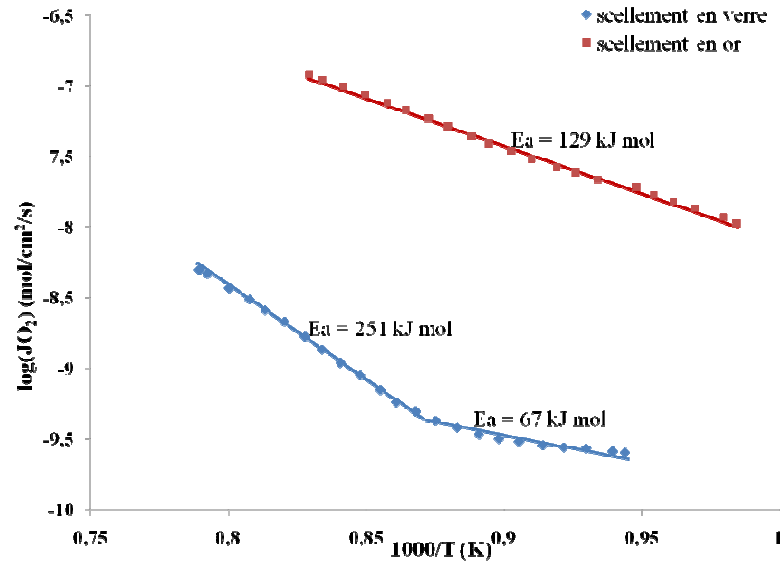


Figure 13 Energie d'activation apparente ( $E_a$ ) pour différents types de scellements

- A haute température, les énergies d'activation apparentes sont différentes entre les deux scellements. Dans le cas du scellement verre, la détérioration des cinétiques d'échanges de surface et l'augmentation de l'énergie d'activation sont attribuées à la pollution de la surface de la membrane [12-15]. Cette pollution provient des éléments volatils rentrant dans la composition du verre qui viennent se déposer sur la surface de la membrane à haute température [16, 17].

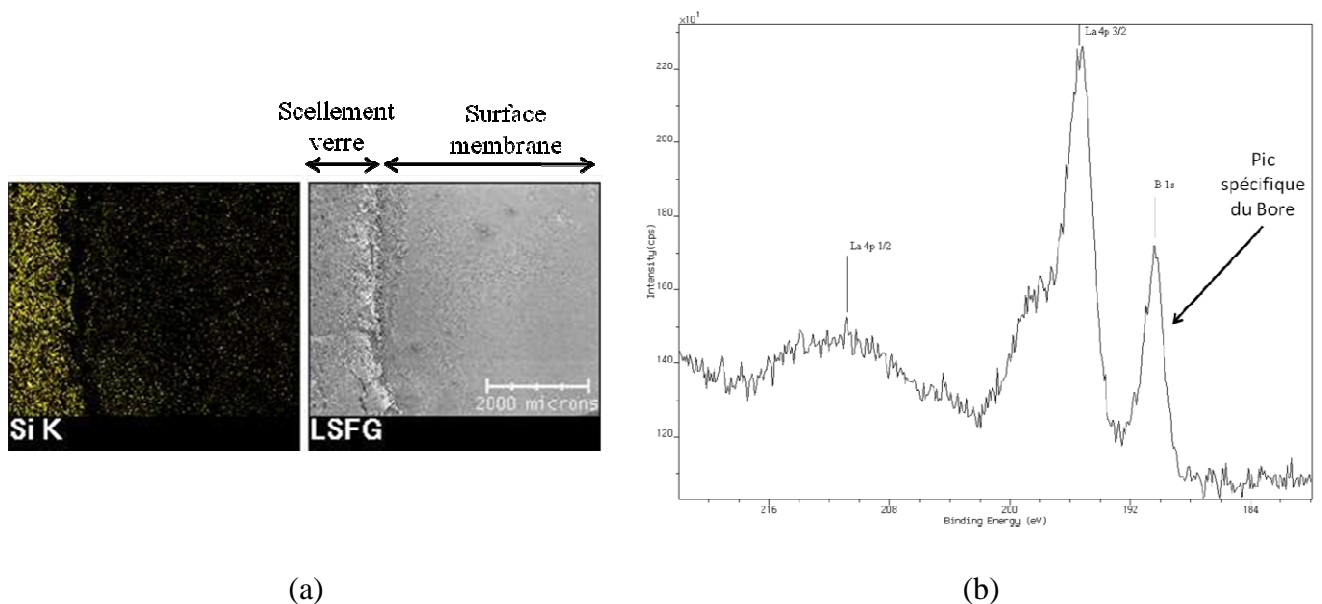


Figure 14 Présence d'éléments polluants sur la surface de la membrane, (a) Cartographie MEB-EDS, (b) Spectre XPS



La présence de silice à la surface de la membrane a été mise en évidence par MEB-EDS (Figure 14a) et celle de bore par XPS (Figure 14b) [18, 19]. La surface utile de la membrane où a lieu la semi-perméation à l'oxygène se trouve réduite et le flux apparent d'oxygène à travers la membrane diminue donc.

En raison des inconvénients du scellement à base de verre, il a été décidé d'abandonner ces scellements au profit des scellements en or pour nos deux montages. Il faudra néanmoins être prudent avec les données de la littérature sur les flux d'oxygène car peu d'auteurs précisent la façon dont les membranes sont scellées dans leur réacteur [15, 20, 21].

### III.2.4. Jauge à oxygène

Les surfaces de la membrane sont balayées par 2 flux gazeux : de l'argon ( $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour la face réductrice et de l'air ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour la face oxydante. Le taux d'oxygène présent dans ces gaz est mesuré à l'aide d'une jauge électrochimique à oxygène (Figure 15).

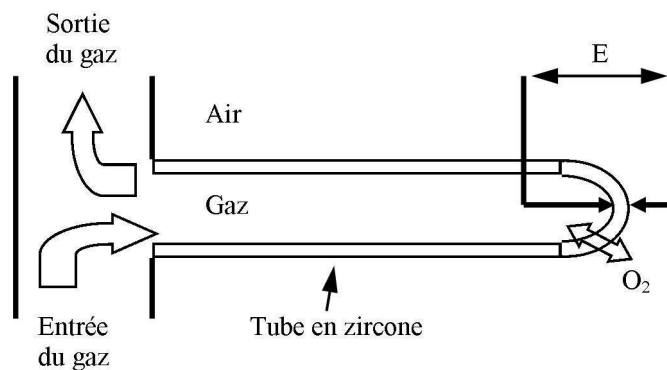


Figure 15 Schéma d'une jauge à oxygène

La jauge électrochimique à oxygène est constituée d'une paroi en zirconium qui est un électrolyte solide (conducteur des anions  $\text{O}^{2-}$ ), recouverte sur ces deux faces par une électrode poreuse en platine [22]. Cette paroi dense et imperméable aux gaz sépare le mélange gazeux, dont la pression partielle d'oxygène ( $p_{\text{O}_2}$ ) est à mesurer, d'une atmosphère avec une pression partielle de référence ( $P_{\text{ref}}$ ), l'air. La différence de potentiel  $E$  mesurée entre les deux conducteurs électroniques, obéit à la relation de Nernst. La pression partielle d'oxygène peut donc être déduite à partir de cette relation (relation 2).

$$p_{\text{O}_2} = P_{\text{ref}} e^{\frac{4FE}{RT}} \quad \text{Relation 2}$$

où  $E$  est la différence de tension entre les deux conducteurs (mV),  $R$  la constante des gaz parfait ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T$  la température (K) et  $F$  la constante de Faraday ( $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Les jauges montées au laboratoire ont été contrôlées à 700°C (conductivité ionique de la zirconite à haute température) à l'aide de gaz de référence ou de mélanges de gaz pour effectuer des mesures à différentes pressions partielles d'oxygène. Les valeurs obtenues par la jauge sont en accord avec les valeurs théoriques attendues dans les mélanges de gaz.

De plus, notre montage permet, grâce à un système de vannes et à l'utilisation de deux jauges à oxygène, de mesurer la  $pO_2$  des gaz en entrée et en sortie du réacteur, c'est à dire avant et après semi-perméation de l'oxygène à travers la membrane. Ainsi, l'enrichissement du gaz réducteur en oxygène et l'appauvrissement du gaz oxydant peuvent être mesurés.

### III.2.5. Pompe à oxygène

Les différents mélanges de gaz permettent de faire varier la  $pO_2$  du gaz du côté oxydant. Cela génère différents gradients de  $pO_2$  pour la membrane. Pour les faibles  $pO_2$ , nous partons d'azote avec une  $pO_2$  de  $10^{-6}$  atm que nous enrichissons en  $O_2$  à l'aide d'une pompe électrochimique à oxygène.

La pompe à oxygène est constituée d'un tube en zirconite, revêtu sur les faces internes et externes par une couche poreuse en platine. Le gaz de travail circule à l'intérieur du tube et vient alimenter la chambre côté oxydant du réacteur. L'électrode extérieure est en contact avec l'air ambiant (Figure 16).

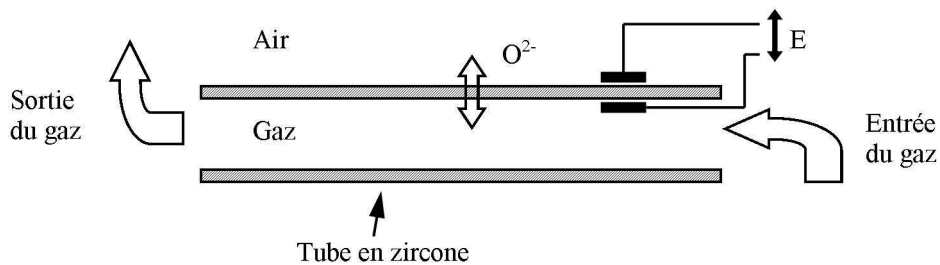


Figure 16 Schéma d'une pompe à oxygène

Un générateur de courant alimente la pompe à oxygène. Le courant électrique traversant le tube en zirconite correspond à un flux d'anions  $O^{2-}$  ou d'oxygène traversant la paroi en zirconite mais en sens inverse. Ce flux d'oxygène peut être calculé à partir de la loi de Faraday (relation 3) [23].

$$j_{O_2} = \frac{I}{4F}$$

Relation 3

où  $j_{O_2}$  est le flux d'oxygène échangé ( $mL \cdot min^{-1}$ ),  $I$  l'intensité de courant imposée à la zirconite (A) et  $F$  la constante de Faraday ( $C \cdot mol^{-1}$ )

En faisant varier l'intensité de courant à l'aide d'un générateur de courant, la pression partielle d'oxygène présente dans le gaz peut être parfaitement contrôlée et tout particulièrement pour les faibles  $pO_2$  de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  atm.

La conductivité de l'électrolyte doit être importante pour que la tension appliquée à la cellule reste de l'ordre de quelques centaines de millivolts pour éviter la réduction de la zirconite. Une telle conductivité est généralement atteinte pour des températures élevées, imposant donc un travail à 700-800°C de la pompe.

### III.2.6. Système d'électrodes

Le transport de l'oxygène à travers la membrane peut être limité par des mécanismes d'échanges à la surface entre le gaz et la surface du matériau ou par la diffusion en volume de l'oxygène à travers la membrane. Il est donc intéressant de dissocier ces deux phénomènes. La mesure de l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane va nous permettre d'obtenir une information sur les cinétiques d'échanges de surface [24].

L'activité électrochimique de l'oxygène à la surface de la membrane est évaluée en mesurant la différence de potentiel électrique entre une électrode de platine et une électrode munie d'une pointe en zirconite (Figure 17). La pointe zirconite (yttriée 8%) est en contact avec la surface de la membrane. Sa forme conique assure un contact électrique avec la membrane sans perturber localement le flux d'oxygène à la surface de la membrane. La partie supérieure de la pointe (voir Figure 17) est en équilibre avec la pression partielle d'oxygène du gaz au voisinage de la surface. Par contre, la pointe métallique en contact avec la surface de la membrane est en équilibre avec la pression partielle de l'oxygène à la surface de la membrane. La différence d'activité de l'oxygène ou  $pO_2$  entre le gaz ( $pO_{2\text{gaz}}$ ) et la surface ( $pO_{2\text{surface}}$ ) peut alors être reliée à la différence de potentiel entre les deux électrodes ( $E_{\text{gaz/surface}}$ ) à partir de la loi de Nernst.

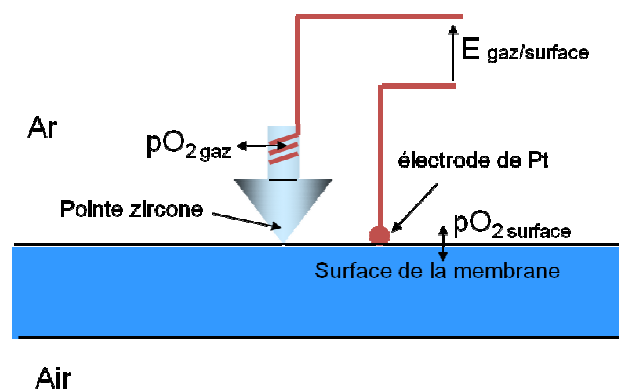
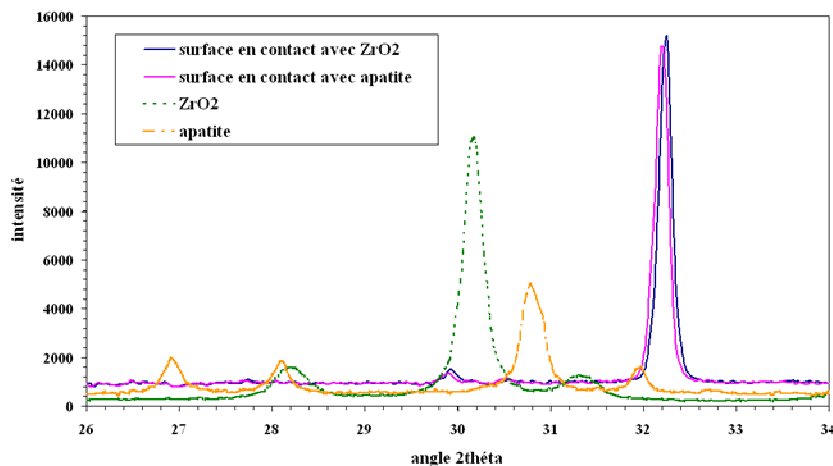


Figure 17 Système d'électrodes pour la mesure d'activité de l'oxygène à la surface des membranes

L'électrode de platine a été privilégiée par rapport à celle en or pour éviter tout effet de l'or sur la surface du matériau, tels qu'une réaction à la surface du matériau ou qu'un effet thermocouple entre le fil en platine et l'électrode en or [25, 26]. Même si cet effet est très faible, une légère variation dans les mesures a pu être observée, influence supprimée par l'utilisation du platine.

Le matériau d'électrode zircon a été sélectionné par rapport à l'apatite pour sa stabilité chimique avec la pérovskite et sa disponibilité. La stabilité chimique a été vérifiée après avoir mélangé intimement la poudre LSFG<sub>8273</sub> avec de la zircon ou de l'apatite et réalisé une montée en température jusqu'à 1250°C sous air et sous argon. Le mélange de poudres a été caractérisé par DRX après traitement thermique. Les diagrammes de diffraction ne présentent pas d'apparition de nouveaux pics. Il a été de plus réalisé une étude de diffraction de surface des rayons X après frittage de trois pastilles (apatite, LSFG<sub>8273</sub> et zircon) en contact et sous charge pour observer une éventuelle influence du contact de la pointe avec la membrane pérovskite. Les diagrammes de rayons X montrent que la zircon et l'apatite n'interagissent pas avec la surface de la pastille LSFG (Figure 18).

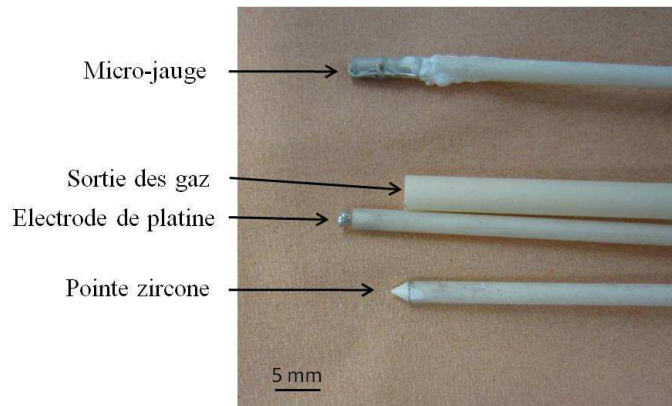


**Figure 18** Diffractogramme RX : interaction matériaux de pointes/pérovskite

D'autres essais ont aussi été réalisés avec de la cérine qui présente également une bonne stabilité chimique en présence de LSFG sans constater l'apparition de nouvelles phases. Notre choix s'est finalement porté sur la zircon pour réaliser la pointe en raison de la disponibilité du matériau et de ses excellentes propriétés mécaniques.

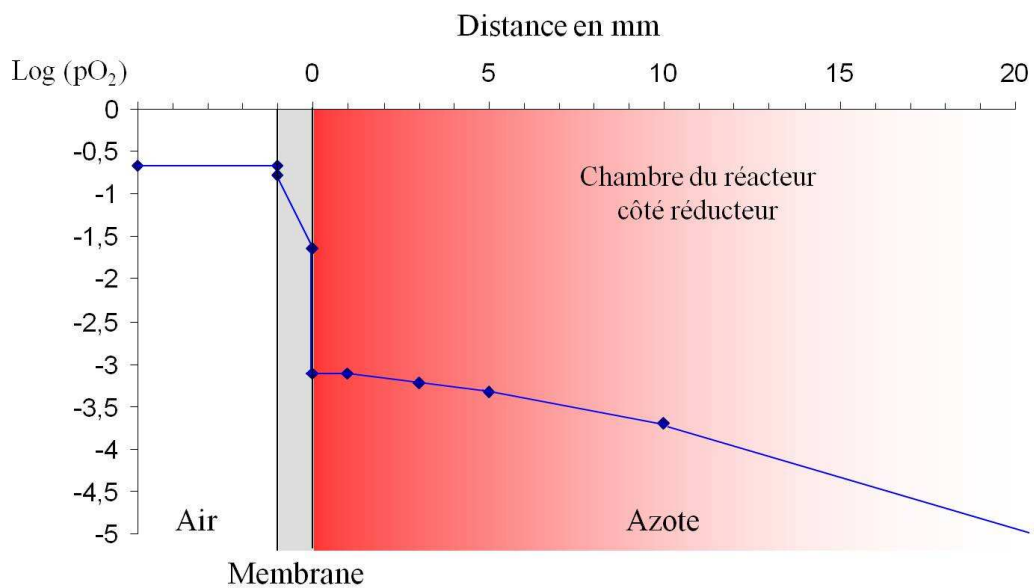
La hauteur de la pointe en zircon peut avoir aussi une influence sur la mesure réalisée. La mesure de potentiel électrique est réalisée sur la partie cylindrique en haut de la pointe zircon et recouverte de platine. Le haut de la pointe en zircon est en équilibre avec le gaz à

proximité de la surface de la membrane mais pas en équilibre avec la surface de la membrane. Une micro-jauge avec une référence interne a été instrumentée et insérée dans le réacteur en vue de mesurer la  $pO_2$  dans la chambre du réacteur (Figure 19). Nous avons pu mesurer la pression partielle de l'oxygène en fonction de la distance entre la micro-jauge et la surface de la membrane.



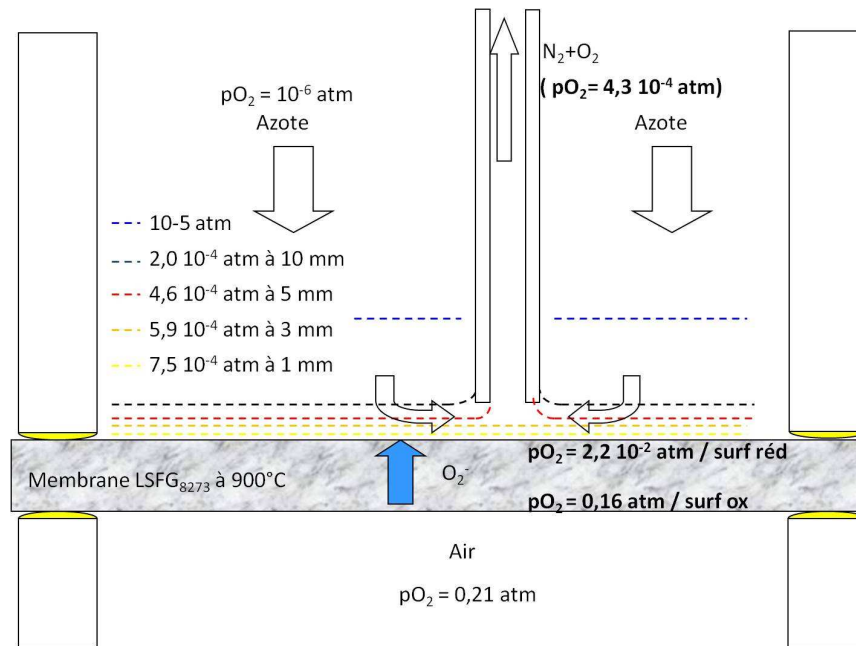
**Figure 19** Système d'électrodes et micro-jauge instrumenté dans la chambre côté réducteur

Le profil obtenu de  $pO_2$  dans le gaz réducteur à partir des mesures réalisées par la micro-jauge est représenté sur la figure 20.



**Figure 20** Profil de la pression partielle d'oxygène dans le gaz réducteur à partir de la surface de la membrane

Nous observons un gradient de  $pO_2$  dans la chambre réductrice à proximité de la surface de la membrane. La hauteur du cône de la pointe zircone étant de 3 mm, il est donc nécessaire de tenir compte de ce gradient de  $pO_2$  du gaz à proximité de la surface pour mesurer précisément l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane.



**Figure 21 Schéma de la membrane en fonctionnement avec la création d'un gradient de  $p_{O_2}$  dans le gaz réducteur proche de la membrane**

A partir des mesures réalisées à l'aide de la micro-jauge à référence interne, nous avons défini des lignes d'iso- $p_{O_2}$  dans le gaz réducteur proche de la surface de la membrane (Figure 21). La  $p_{O_2}$  du flux d'azote sortant de la chambre côté réducteur correspond à celle du gaz dans la chambre à environ 5 mm de la surface de la membrane. Ce résultat semble a priori cohérent avec la circulation des gaz décrite sur la figure 21 puisque le tube en alumine, par lequel ressortent les gaz, est placé à environ 10 mm de la surface de la membrane. Ainsi, la distance entre le tube d'échappement des gaz et la surface de la membrane est susceptible de modifier le gradient de  $p_{O_2}$  dans le gaz à proximité de la surface de la membrane. Il sera intéressant à l'avenir de vérifier cette hypothèse en modifiant cette distance et en mesurant des nouveaux profils de  $p_{O_2}$  du gaz dans l'enceinte du côté du gaz réducteur.

Ce système de double électrode a été mis en place sur les deux faces de la membrane pour obtenir des informations à la fois sur la surface réductrice et sur celle oxydante de la membrane.

### III.3. Echanges de surface et diffusion de l'oxygène

La mesure de semi-perméation à l'oxygène apporte une information sur l'ensemble des mécanismes régissant le transfert de l'oxygène à travers les membranes. Les mesures réalisées avec le système d'électrodes permettent d'obtenir des informations sur les cinétiques d'échanges sur les deux surfaces de la membrane. Ces échanges de surface peuvent également être étudiés par d'autres techniques telles que la méthode d'échanges isotopiques ou la

relaxation chimique. Il est intéressant de souligner que l'ensemble de ces techniques de mesures permettent de remonter à un coefficient de diffusion en volume de l'oxygène et aux coefficients d'échanges de surface de l'oxygène, qui ne sont pas forcément les mêmes ( $D^*$ ,  $D_O$  et  $k^*$ ,  $k_O$ ) selon la technique employée pour les mesurer.

Les coefficients de diffusion de l'oxygène et d'échanges de surfaces, respectivement notés  $D^*$  et  $k^*$ , sont mesurés par la méthode d'échanges isotopiques  $O^{16}$ - $O^{18}$  (Isotopic Exchange Depth Profile method) [27, 28]. Les mesures ont été réalisées à l'ICMCB. La membrane subit un traitement thermique sous une atmosphère enrichie en isotope de l'oxygène ( $O^{18}$ ) et le profil de pénétration de l'isotope est mesuré par la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) [29]. La membrane est recuite sous oxygène  $O^{16}$  à 0,21atm entre 973 et 1173K pour une période de temps 10 fois supérieure au temps d'échanges sous isotope traceur  $O^{18}$ . Ainsi, l'échantillon est bien à l'équilibre thermodynamique aux conditions de température et de pression de travail. Après stabilisation en température, l'atmosphère est subitement changée par l'isotope  $O^{18}$  ( $O^{18}$ , CEA, Euriso-top 97%) et la membrane est ensuite refroidie. L'oxygène marqué est cryogéniquement récupéré.

L'analyse SIMS est réalisée par caméra IMS munie d'une microsonde ionique et la mesure est effectuée sur une section polie de membrane. Pour chaque échantillon, deux profils symétriques de pénétration de  $O^{18}$  sont obtenus et les valeurs de  $D^*$  et  $k^*$  sont moyennées sur ces profils. La concentration normalisée du profil d' $O^{18}$  est affinée en utilisant la relation de Crank, qui est une solution de la seconde loi de Fick sur la diffusion d'un gaz dans un solide [30].

Avec cette méthode, les cinétiques de diffusion de l'oxygène dans la membrane et d'échanges de surface peuvent être caractérisées. Cependant les mesures par échanges isotopiques sont réalisées sous atmosphère en équilibre avec le matériau et non sous gradient d'oxygène, ce qui ne représente pas nos conditions opératoires. Il est donc intéressant de regrouper les informations recueillies par les deux méthodes (échanges isotopiques et systèmes de pointes) pour caractériser le matériau.

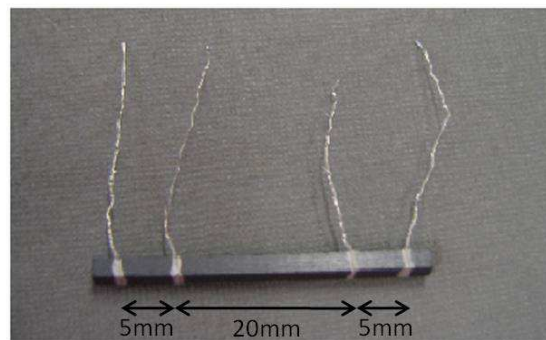
#### **III.4. Conductivité électrique**

Dans le cas de notre matériau, la conductivité électrique est majoritairement électronique [31]. Ainsi, la mesure de la conductivité électrique est particulièrement utile pour caractériser la nature des porteurs électroniques. Une bonne conductivité électronique de notre matériau

est une propriété essentielle pour obtenir d'excellentes performances en termes de semi-perméation à l'oxygène.

La conductivité électrique des matériaux LSFG a été mesurée à l'aide d'un montage de conductivité électrique de type 2 points. L'échantillon cylindrique est placé entre 2 électrodes de platine soumises à une différence de potentiel et une tension électrique est mesurée. Elle dépend de la résistivité du matériau. Les mesures sont effectuées en appliquant une rampe en température de la température ambiante à 1000°C en effectuant des relevés tous les 50°C.

Cependant, la résistance des électrodes de platine devient du même ordre de grandeur que celle de l'échantillon à haute température, ce qui nous a amené à étudier les propriétés électriques des matériaux LSFG à l'aide d'un montage 4 points [32]. Dans ce montage (Figure 22), un courant d'intensité  $I$  connue est imposé sur les électrodes externes du barreau et la tension est mesurée entre les 2 électrodes internes. La distance entre les électrodes externes et internes permet de diminuer les effets de champ dus à l'entrée du courant dans l'échantillon.



**Figure 22** Barreau de pérovskite utilisé pour la mesure de conductivité électrique 4 points

La résistivité est ensuite calculée à partir de la loi d'Ohm (relation 4) et la conductivité peut en être déduite par la relation 5. Les échantillons sont des barreaux de section carrée  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  et de longueur 36 mm.

$$\rho = \frac{U S \times 10^{-3}}{I L} \quad \text{Relation 4}$$

$$\sigma = 1/\rho \quad \text{Relation 5}$$

où  $\rho$  est la résistivité électrique ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $U$  la tension mesurée (mV),  $I$  l'intensité imposée (mA),  $S$  la section carrée de l'échantillon ( $\text{mm}^2$ ),  $L$  la longueur entre les électrodes de mesure (mm) et  $\sigma$  la conductivité électrique ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )



Les mesures peuvent être réalisées sous air ou en faisant varier la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère. Toutes ces données permettent d'avoir des informations sur la nature des porteurs de charge.

#### IV. Conclusion

La synthèse des matériaux pérovskite de la famille  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  est réalisée par deux méthodes différentes : par voie spray pyrolysis pour le matériau de référence LSFG<sub>8273</sub> et par réaction à l'état solide à partir de précurseurs d'oxydes et d'un carbonate pour les autres compositions. Les deux synthèses requièrent une étape de calcination et de broyage par attrition pour aboutir aux caractéristiques finales des poudres avant élaboration des membranes.

Les membranes sont mises en forme par le procédé de coulage en bande de suspensions céramiques, qui permet, par empilement de disques provenant d'une même ou de plusieurs bandes de réaliser des architectures monocouches ou multicouches. Les membranes obtenues présentent une microstructure homogène sur l'épaisseur avec une taille de grains après frittage proche de  $1\mu\text{m}$  pour l'ensemble des compositions. Les surfaces de ces membranes peuvent être modifiées par dépôt d'une couche poreuse par sérigraphie, en vue d'améliorer les propriétés d'échanges de surface entre l'oxygène et les sites actifs de la membrane.

Les différentes méthodes de caractérisation du transport de l'oxygène à travers une membrane ont été décrites dans ce chapitre. La mesure de semi-perméation à l'oxygène caractérise la cinétique globale de l'ensemble des mécanismes intervenant dans le processus de transport de l'oxygène à travers la membrane. Un nouveau système d'électrodes composé d'une pointe en zircon et d'une électrode en platine permet d'évaluer l'activité électrochimique de l'oxygène à la surface de la membrane, dans les conditions opératoires du réacteur membranaire. Des mesures d'échanges isotopiques  $\text{O}^{16}\text{-O}^{18}$  permettent de compléter ces données en apportant des informations sur la diffusion de l'oxygène en volume dans la membrane et sur les échanges de surface de l'oxygène en équilibre avec une pression partielle de 0,21 atm (air). Enfin, les mesures électriques contribuent à caractériser la nature des porteurs de charges électroniques dans le matériau et à vérifier que la conductivité électrique du matériau est majoritairement électronique.

Le chapitre suivant sera consacré à étudier l'influence de la composition des membranes en fonction de leurs taux de substitutions en strontium et gallium sur les propriétés de conduction de l'oxygène dans la membrane et sur les échanges de surface.

## V. Références

1. V. V. Kharton, A. L. Shaulo, A. P. Viskup, M. Avdeev, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, A. I. Kurbakov, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, *Perovskite-like system (Sr,La)(Fe,Ga)O<sub>3-d</sub>: Structure and ionic transport under oxidizing conditions*. Solid State Ionics, 2002. 150(3-4): p. 229-243.
2. G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*. 2005, Thèse Université de Limoges. p. 153.
3. F. Guillotin, *Elaboration de membranes conductrices ioniques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène*. 2001, Thèse Université de Limoges.
4. T. Chartier, *Tape casting*. The Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon, Cambridge, 1994. vol. 4: p. 1763-1767.
5. E. Juste, *Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées*, 2008, Thèse Université de Limoges. p. 146.
6. D. Bernache-Assolant, *Chimie-Physique du frittage*. Hermès ed. 1993.
7. P. M. Geffroy, J. M. Bassat, A. Vivet, S. Fourcade, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>(1-y)</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>3-d</sub> perovskite membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. 354(1-2): p. 6-13.
8. 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): p. 1399-1405.
9. W. Chu, W. Yang and L. Lin, *An improved Ni-based catalyst for partial oxidation of methane to syngas*. Chinese Journal of Catalysis, 2002. 23(2): p. 103-104.
10. I. Prigogine, *Introduction à la Thermodynamique des Processus Irréversibles, 1968, Dunod Paris, p.158*.
11. A. Vivet, P. M. Geffroy, V. Coudert, J. Fouletier, N. Richet and T. Chartier, *Influence of glass and gold sealants materials on oxygen permeation performances in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>O<sub>3-d</sub> perovskite membranes*. Journal of Membrane Science, 2011. 366(1-2): p. 132-138.
12. S. Lee, K. S. Lee, S. K. Woo, J. W. Kim, T. Ishihara and D. K. Kim, *Oxygen-permeating property of LaSrBFeO<sub>3-d</sub> (B=Co, Ga) perovskite membrane surface-modified by LaSrCoO<sub>3</sub>*. Solid State Ionics, 2003. 158(3-4): p. 287-296.
13. S. J. Xu and W. J. Thomson, *Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes*. Chemical Engineering Science, 1999. 54(17): p. 3839-3850.

14. E. Juste, A. Julian, P. M. Geffroy, A. Vivet, V. Coudert, N. Richet, C. Pirovano, T. Chartier and P. Del Gallo, *Influence of microstructure and architecture on oxygen permeation of  $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}(Ga, Ni)_yO_{3-d}$  perovskite catalytic membrane reactor*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(6): p. 1409-1417.
15. J. P. Kim, J. H. Park and Y. Yoon, *Effect of sealant materials on oxygen permeation in perovskite oxide membrane*. Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 2008. 19(4): p. 382-387.
16. M. J. Snyder, M. G. Mesko and J. E. Shelby, *Volatilization of boron from E-glass melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. 352(6-7 spec. iss.): p. 669-673.
17. T. Zhang, W. G. Fahrenholtz, S. T. Reis and R. K. Brow, *Borate volatility from SOFC sealing glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. 91(8): p. 2564-2569.
18. G. D. Khattak, N. Tabet and M. A. Salim, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of vanadium-strontium-borate  $[(V_2O_5)_x(SrO)_{0.2}(B_2O_3)_{0.8-x}]$  oxide glasses*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2003. 133(1-3): p. 103-111.
19. P. E. R. Blanchard, B. R. Slater, R. G. Cavell, A. Mar and A. P. Grosvenor, *Electronic structure of lanthanum transition-metal oxyarsenides  $LaMA_sO$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) and  $LaFe_{1-x}M_xAsO$  ( $M = Co, Ni$ ) by X-ray photoelectron and absorption spectroscopy*. Solid State Sciences, 2010. 12(1): p. 50-58.
20. 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): p. 87-98.
21. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, E. N. Naumovich and P. F. Kerko, *Perovskite-type oxides for high-temperature oxygen separation membranes*. Journal of Membrane Science, 1999. 163(2): p. 307-317.
22. J. Fouletier, *Nouvelles méthodes d'étude des cellules à électrolyte solide à l'aide des jauges et pompes à oxygène*, in *Université scientifique et médicale et institut National Polytechnique de Grenoble*. 1976, Thèse Université de Grenoble.
23. C. Bullière, *Diplôme d'études supérieures*. 1968: Grenoble.
24. J. Fouletier, P. Fabry and M. Kleitz, *Electrochemical Semipermeability and the Electrode Microsystem in Solid Oxide Electrolyte Cells*. Journal of the Electrochemical Society, 1976. 123(2): p. 203-213.
25. C. T. Au, C. F. Ng and M. S. Liao, *Methane dissociation and syngas formation on Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, and Au: A theoretical study*. Journal of Catalysis, 1999. 185(1): p. 12-22.
26. R. A. Roldàn, J. M. Ricart and F. Illas, *Influence of the exchange-correlation potential on the description of the molecular mechanism of oxygen dissociation by Au nanoparticles*. Theoretical Chemistry Accounts, 2009. 123(1-2): p. 119-126.

27. J. M. Bassat, M. Petitjean, J. Fouletier, C. Lalanne, G. Caboche, F. Mauvy and J. C. Grenier, *Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides*. Applied Catalysis A: General, 2005. 289(1): p. 84-89.
28. K J. A. Kilner, B. C. H. Steele and L. Ilkov, *Oxygen self-diffusion studies using negative-ion secondary ion mass spectrometry (SIMS)*. Solid State Ionics, 1984. 12(C): p. 89-97.
29. R. J. Chater, S. Carter, J. A. Kilner and B. C. H. Steele, *Development of a novel SIMS technique for oxygen self-diffusion and surface exchange coefficient measurements in oxides of high diffusivity*. Solid State Ionics, 1992. 53-56(PART 2): p. 859-867.
30. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. 2nd Edition ed. 1975: Oxford University.
31. I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, E. B. Mitberg, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton and F. M. B. Marques, *High-temperature electrical transport in  $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-d}$  ( $x = 0-0.5$ )*. Journal of Materials Chemistry, 2001. 11(4): p. 1201-1208.
32. C. Haavik, E. M. Ottesen, K. Nomura, J. A. Kilner and T. Norby, *Temperature dependence of oxygen ion transport in Sr+Mg-substituted  $LaGaO_3$  (LSGM) with varying grain sizes*. Solid State Ionics, 2004. 174(1-4): p. 233-243.



**Chapitre III : Influence de la composition  
du matériau de membrane sur les  
propriétés de conduction ( $D^*$ ,  $\sigma$ ), les  
échanges de surface ( $k^*$ ) et la semi-  
perméation à l'oxygène ( $j_{O_2}$ )**

## Table des matières

I.	Introduction .....	61
II.	Conductivité électrique .....	62
II.1.	Influence de la température .....	62
II.2.	Influence de la pression partielle d'oxygène.....	65
III.	Diffusion en volume.....	68
III.1.	Théorie de Wagner .....	68
III.2.	Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène.....	71
III.3.	Influence des substitutions cationiques sur le coefficient de diffusion de l'oxygène.....	72
IV.	Echanges de surface .....	74
IV.1.	Modèle des échanges de surface .....	74
IV.2.	Détermination du coefficient d'échanges de surface .....	76
IV.2.1.	Cas d'un saut de potentiel chimique important.....	76
IV.2.2.	Cas d'un saut de potentiel chimique faible .....	76
IV.3.	Influence des substitutions cationiques sur le coefficient d'échanges de surface	77
V.	Paramètres influençant la semi-perméation à l'oxygène.....	78
V.1.	Mise en évidence du mécanisme limitant le transport de l'oxygène.....	78
V.1.1.	Notion d'épaisseur critique.....	78
V.1.2.	Cas des pérovskites de type LSFG .....	81
V.1.2.a	Epaisseur critique pour les membranes LSFG à 900°C.....	81
V.1.2.b	Epaisseur critique pour les membranes LSFG en fonction de la température.....	82
V.2.	Influence des substitutions cationiques sur le flux d'oxygène.....	82
V.3.	Influence de l'épaisseur de la membrane sur le phénomène de semi-perméation à l'oxygène .....	85
VI.	Conclusion.....	86
VII.	Références .....	88



## I. Introduction

La famille des matériaux LSFG regroupe un ensemble de compositions avec des taux de substitution en strontium et en gallium différents. Ces matériaux sont généralement de structure cristallographique pérovskite avec une éventuelle présence de phases secondaires du type  $\text{SrFeLaO}_4, \dots$  selon les taux de Sr et Ga. L'introduction de strontium et de gallium modifie l'environnement électronique de Fe. Par exemple, le strontium est favorable à la présence de  $\text{Fe}^{4+}$  avec un degré d'oxydation jusqu'à des degrés d'oxydation exceptionnellement élevés +4. Par contre, le gallium est défavorable à la présence de  $\text{Fe}^{4+}$  [1]. La présence de  $\text{Fe}^{4+}$  dans la structure sous atmosphère oxydante ( $p\text{O}_2=0,21\text{atm}$ ) est à l'origine des excellentes propriétés de conduction électrique du matériau.

L'introduction de Sr dans la pérovskite entraîne la création de lacunes d'oxygène qui doit satisfaire à la conservation de l'électronéutralité du matériau et qui se traduit par la création de porteurs de charges électroniques. L'ajout de Ga destiné à améliorer la stabilité du matériau modifie aussi les propriétés des membranes et peut amplifier la création de lacunes engendrée par l'ajout du strontium. L'influence des taux de Ga et Sr dans la pérovskite ne peut donc pas être étudiée séparément car l'effet couplé du Ga et Sr peut avoir une influence sur les propriétés électriques du matériau.

Dans ce chapitre, la conductivité électrique du matériau sera étudiée en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'échantillon. L'influence des substitutions en Sr et Ga dans la pérovskite LSFG sur le coefficient de diffusion en volume ( $D^*$ , théorie de Wagner) et sur les coefficients d'échanges de surface ( $k^*$ , théorie des échanges de surface) sera également étudiée. A partir de ces deux paramètres,  $D^*$  et  $k^*$ , Bouwmeester [2] a défini un critère nommé épaisseur critique des membranes qui permet de déterminer la nature du mécanisme limitant le transport de l'oxygène en fonction de l'épaisseur de la membrane. Le mécanisme limitant dans le transport de l'oxygène à travers les membranes est généralement identifié comme étant soit un mécanisme d'échanges de surfaces, soit de diffusion en volume dans la membrane. La valeur de l'épaisseur critique du matériau de membrane permettra d'orienter nos recherches sur de nouvelles architectures de membrane en vue d'améliorer les performances de semi-perméation ce qui sera abordé dans le chapitre V de cette thèse.

## II. Conductivité électrique

Les propriétés électriques des matériaux LSFG ont été étudiées en fonction de la température sous air et en fonction de la pression partielle d'oxygène à 900°C. Les mesures sont réalisées sur un montage expérimental 4 points comme décrit dans le chapitre II.

### II.1. Influence de la température

Les mesures ont été effectuées sous air entre 25 et 1000°C sur les 5 compositions LSFG<sub>8273</sub>, LSFG<sub>9191</sub>, LSFG<sub>6491</sub>, LSFG<sub>7373</sub> et LSFG<sub>6464</sub> (Figure 1).

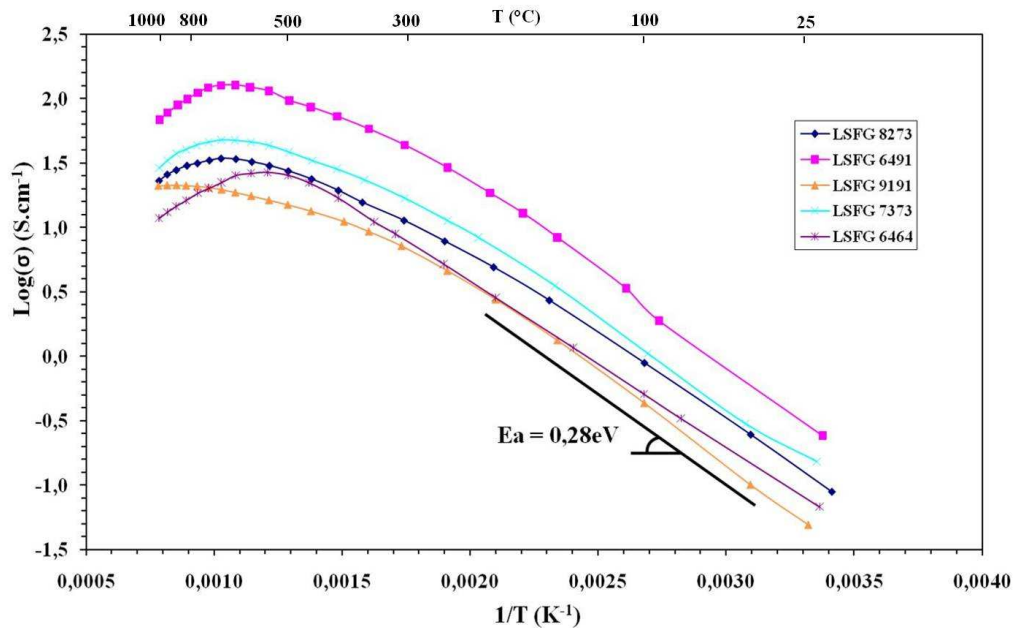


Figure 1 Conductivité électrique sur montage 4 points, balayage en température

La conductivité électrique totale ( $\sigma_t$ ) est la somme de la conductivité électronique ( $\sigma_e$ ) et de la conductivité ionique ( $\sigma_i$ ). Dans le cas de notre matériau qui présente majoritairement une conduction électronique, la conductivité totale dépend de la pression partielle d'oxygène selon la relation 1 dans laquelle les conductivités partielles  $\sigma_i^0$  ( $j = i, n, p$ ) sont les valeurs respectives de la conductivité des ions  $O^{2-}$ , des électrons et des trous électroniques [3].

$$\sigma_t = \sigma_i^0 + \sigma_n^0 \times pO_2^{-1/4} + \sigma_p^0 \times pO_2^{+1/4} \quad \text{Relation 1}$$

La conductivité ionique du matériau est liée à la présence de lacunes d'oxygène aléatoirement réparties et mobiles dans le réseau cristallin. Cette mobilité découle de la diffusion des anions  $O^{2-}$  par sauts atomiques (thermo-activés), d'un site occupé à un site vide, dans le sous-réseau de l'oxygène. Par contre, la conductivité électronique est liée au transfert de charges électroniques à travers le réseau de cations du fer en site B qui change de valence

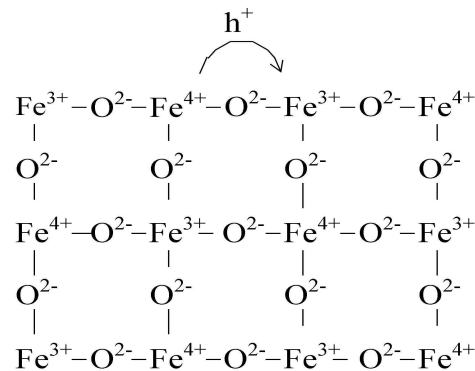
$Fe^{2+}/Fe^{3+}$  pour une conduction de type n (ou électron), ou de valence  $Fe^{3+}/Fe^{4+}$  pour une conduction de type p (trou électronique).

Les travaux de Kharton montrent que la contribution de la conductivité ionique de ces matériaux est de moins de 0,5% à 1000°C de la conductivité totale [4] et diminue avec la température [5]. La conductivité totale du matériau est donc contrôlée essentiellement par la conductivité électronique (relation 2).

$$\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e \approx \sigma_e \quad \text{Relation 2}$$

Aux basses températures ( $T < 300^\circ C$ ) la conductivité du matériau est faible et augmente avec la température (Figure 1). Le phénomène est thermoactivé [5, 6]. L'énergie d'activation est de 0,28 eV, ce qui correspond à une conduction par sauts électroniques (hopping) comme décrit par Patrakev [1].

L'origine de la conductivité électrique du matériau découlerait des sauts électroniques dans le réseau des cations du fer (Figure 2) [7]. Ceci correspond à un déplacement de trous électroniques ( $h^+$ ) à travers le réseau des cations de fer sur le site B dans la structure pérovskite.



**Figure 2 Phénomène de transport des charges au sein du matériau à travers le réseau de cations du fer**

Kharton et al. [4, 5, 8] ont montré que le matériau avait dans ce cas un comportement semi-conducteur à basse température et qu'il semblait présenter un comportement métallique (ou pseudo-métallique) vers 400-500°C. Ce changement de comportement résulte de la perte en oxygène du matériau à haute température que l'on observe par ATG (Figure 3) et qui s'accompagne de la diminution de la concentration des porteurs de charges électroniques de type p, selon la réaction 1.



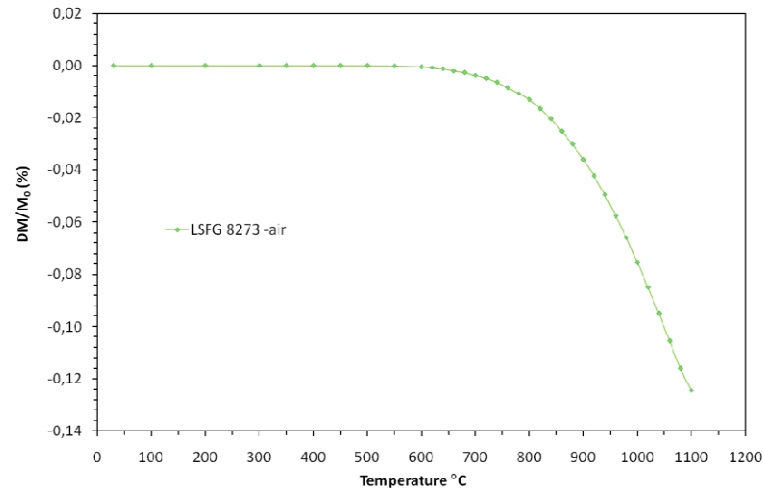


Figure 3 Perte de masse de LSF<sub>8273</sub> en fonction de la température sous air [9]

Une diminution de la concentration de  $\text{Fe}^{4+}$  (ou  $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$  selon le formalisme de Kröger-Vink) se traduit par une diminution de la conductivité électrique à haute température ( $700^{\circ}\text{C}$ ). Cette baisse s'accompagne d'un changement de valence des ions ferriques  $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  sur les sites B qui conduit à la création de lacunes d'oxygène, dont la mobilité est beaucoup plus faible que celle des trous électroniques ( $\text{h}^+$ ).

Ainsi, le taux de substitution en strontium est favorable à une augmentation de la conductivité électrique car il est favorable à la création de trous électroniques et de lacunes d'oxygène selon les réactions 2 et 3 respectivement.

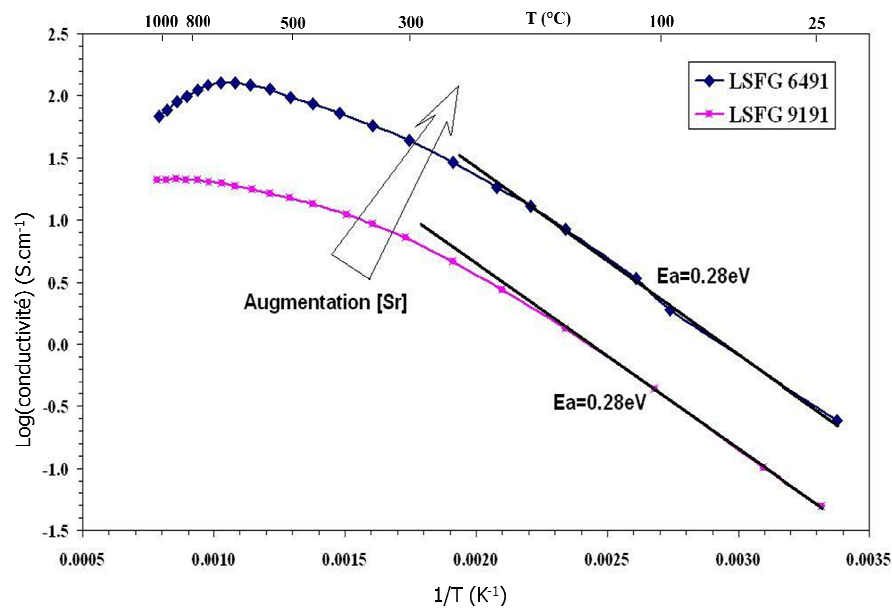


Figure 4 Conductivité électrique : Influence du strontium

Le maximum de conductivité électronique se déplace vers les basses températures lorsque le taux de Sr augmente (Figure 4). Ceci correspond à une diminution de la stabilité redox  $Fe^{\bullet}$  lorsque le taux de Sr augmente.



Une diminution du taux de substitution en gallium conduit à une augmentation de la conductivité et à un déplacement du maximum de conductivité électrique vers les hautes températures [10] (Figure 5). Nous supposons ici qu'une diminution de la concentration  $Fe^{\bullet}_{Fe}$  est favorable à sa stabilité redox dans la structure.

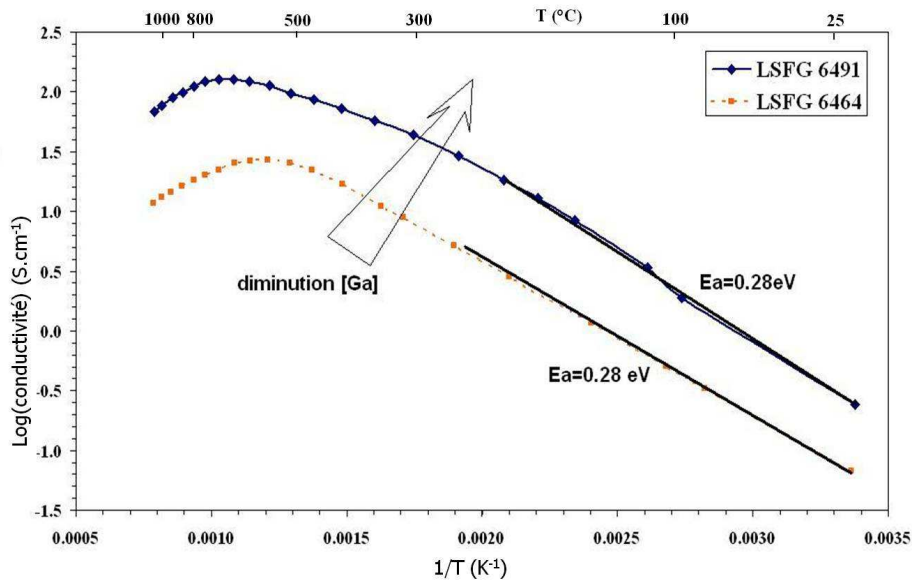


Figure 5 Conductivité électrique : Influence du gallium

L'introduction de gallium diminue la concentration des ions fer, ce qui diminue donc la conductivité électronique du matériau. Il semble aussi que l'ajout de Ga est favorable à une diminution de la concentration de  $Fe^{4+}$  qui s'accompagne d'une meilleure stabilité chimique et dimensionnelle du matériau [11]. Il faut donc ajuster le taux de Ga en vue de trouver le meilleur compromis entre stabilité et conductivité électronique de la membrane.

## II.2. Influence de la pression partielle d'oxygène

La seconde partie de cette étude sur les propriétés électriques des pérovskites LSGF a consisté à mesurer la conductivité électrique du matériau en fonction de la pression partielle en oxygène. La mesure a été réalisée à 900°C et la  $p_{O_2}$  a été contrôlée à l'aide de mélanges de gaz et de la pompe à oxygène (Figure 6).

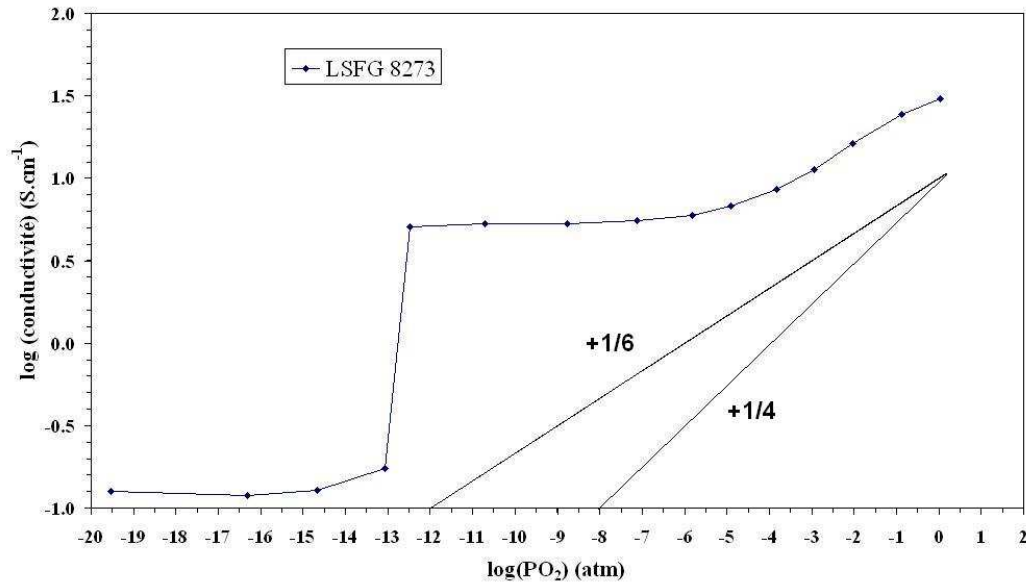


Figure 6 Conductivité électrique de LSGF<sub>8273</sub> : balayage en pression partielle d'oxygène

Pour des pressions partielles d'oxygène allant de 1 (oxygène pur) à  $10^{-5}$  atm (argon), on observe une droite dont la pente est +1/6, contrairement à une pente de +1/4 comme le décrit le modèle classique de défauts ponctuels dans la structure [7], voir les relations 3 et 4.

$$\log([h\cdot]) = \left(\frac{1}{2}\log([V_{O}^{\cdot\cdot}])\right) - \frac{1}{2}\log K + \frac{1}{4}\log(pO_2) \quad \text{Relation 3}$$

$$K = \frac{[V_{O}^{\cdot\cdot}]pO_2^{1/2}}{[h\cdot]^2} \Rightarrow [h\cdot] = \frac{[V_{O}^{\cdot\cdot}]^{1/2}pO_2^{1/4}}{K^{1/2}} \quad \text{Relation 4}$$

Cet écart pourrait être lié soit à la création d'une phase secondaire qui crée des trous électroniques en consommant du fer, soit à une transition de phase dans le matériau.

En dessous de  $10^{-5}$  atm, on observe un palier qui correspond au domaine électrolytique ( $2[V_{O}^{\cdot\cdot}] = [Sr]$ ) du matériau et une diminution brutale de la conductivité à  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  atm. Ce phénomène, peu fréquent dans les matériaux de structure pérovskite étudiés dans la littérature, a aussi été constaté par I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev et V.V. Kharton [1], sur un matériau pérovskite LSGF avec des taux de substitution différents en gallium et en strontium. Cette diminution brutale de la conductivité serait probablement associée à une transition de phase du matériau sous faible pression partielle d'oxygène [12, 13], ou à une diminution brutale de la mobilité des lacunes d'oxygène par association des lacunes d'oxygène selon des plans ou directions cristallographiques données, comme le passage d'une structure pérovskite à une structure brownmillerite, qui devrait s'accompagner de pics supplémentaires sur le diagramme de diffraction X.

Pour confirmer cette hypothèse, des analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un échantillon traité sous air et sous argon hydrogéné ( $pO_2 = 10^{-21}$  atm) à 900°C pendant 10h (Figure 7).

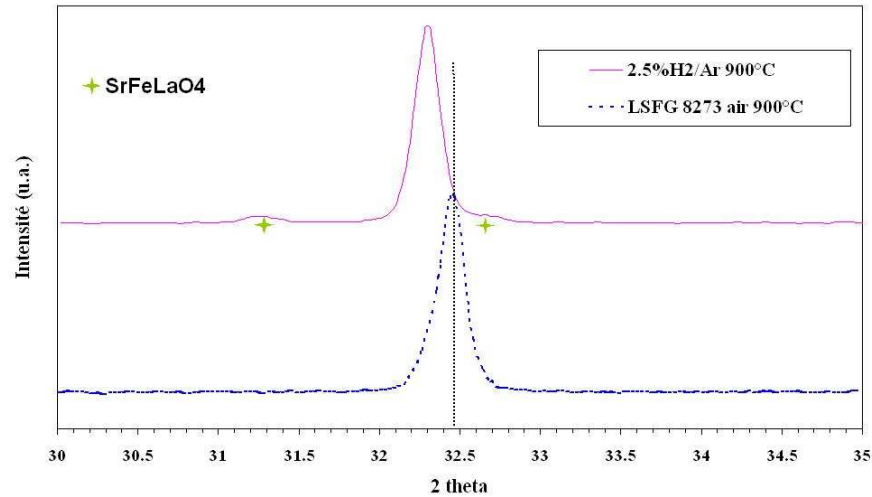


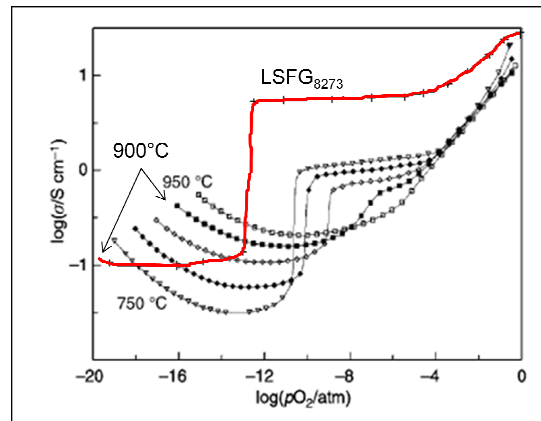
Figure 7 Diffractogramme de LSGF<sub>8273</sub> sous air et sous argon hydrogéné à 900°C

Un léger déplacement des pics de diffraction vers les petits angles apparaît pour l'échantillon traité sous argon hydrogéné mais il n'y a pas de création de nouveaux pics caractéristiques de la structure brownmillerite. On a donc une modification du paramètre de maille de la structure pérovskite, comme il a été mis en évidence par Etchegoyen [3]. De plus, il y a apparition d'une nouvelle phase en très faible proportion lorsque la pression partielle d'oxygène est faible, i.e. SrFeLaO<sub>4</sub>. Cependant cette phase ne semble pas contribuer notablement à la chute de conductivité électrique dans le matériau au entre  $10^{-12}$  et  $10^{-13}$  atm.

Cette diminution brutale de la conductivité ne ressemble pas non plus à un phénomène thermoactivé [12]. En effet, Kharton observe sur des matériaux LSGF qu'elle est de moins en moins marquée lorsque la température augmente, voire inexistant à haute température (Figure 8).

Dans notre étude, la mesure de la conductivité a été réalisée à 900°C et le phénomène de chute de conductivité est fortement marqué. Kharton n'observe plus cette diminution brutale pour des températures supérieures à 850°C. Cette différence peut être expliquée par les différences de taux de strontium et gallium entre les deux matériaux étudiés par Kharton et au cours de cette thèse. En effet, les mesures de Kharton ont été réalisées sur un échantillon de composition LSGF<sub>3782</sub> alors que nos mesures ont été obtenues sur la composition LSGF<sub>8273</sub>. Pour juger de l'influence spécifique de chaque dopant sur la conductivité électrique sous atmosphère, une étude complémentaire des différentes compositions devra être menée. A

partir des résultats de Kharton, l'augmentation du taux de substitution de strontium dans la pérovskite atténue cette diminution brutale de la conductivité à faible  $pO_2$ .



**Figure 8 Mesures de conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène réalisées par V.V. Kharton sur une pérovskite  $La_{0,3}Sr_{0,7}Fe_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-\delta}$  [1] et dans cette étude sur  $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$**

Le matériau  $LSFG_{8273}$  est donc un matériau dont la conductivité de type p dépend fortement des substitutions en Sr et Ga et qui présente une chute brutale de conductivité électrique à  $pO_2=10^{-12}$ - $10^{-13}$  atm à 900°C.

### III. Diffusion en volume

Le phénomène de semi-perméation à l'oxygène est régi par la diffusion des anions  $O^{2-}$  à travers la membrane lorsqu'elle est soumise à un gradient de  $pO_2$ . Ce phénomène a été décrit par Wagner dès 1930 pour initialement traiter de la cinétique d'oxydation à haute température dans les solides et, plus particulièrement, pour décrire le transport de l'oxygène dans les oxydes conducteurs mixtes [14, 15].

#### III.1. Théorie de Wagner

Les lois établies par Wagner pour décrire les phénomènes de transports de matière dans les solides s'appuient sur la thermodynamique des processus irréversibles. Dans le cas de la pérovskite, nous considérons que les anions  $O^{2-}$  et les trous électroniques sont les seules espèces mobiles dans le matériau. De plus, nous considérons que le mouvement des espèces ioniques est effectué par un mécanisme de sauts de lacunes d'un site occupé dans le réseau de la pérovskite à un site voisin libre. Enfin, nous considérons que l'électroneutralité est respectée « localement » dans le matériau, c'est-à-dire qu'il y a compensation des charges entre électrons et ions dans le matériau.



A partir de ces hypothèses, en supposant que les écarts à l'équilibre sont faibles dans le volume du matériau et que les grandeurs varient suffisamment lentement dans l'espace et dans le temps, il est possible d'exprimer le flux d'un porteur de charge  $k$  à travers un milieu conducteur homogène, à température et pression constantes :

$$\mathbf{j}_k = -L_{kk} \mathbf{grad}(\tilde{\mu}_k) \quad \text{Relation 5}$$

avec  $k=e$  ou  $i$  désignant respectivement l'électron ou l'ion oxygène,  $L_{kk}$  le coefficient général de transport défini par Onsager et  $\tilde{\mu}_k$  le potentiel électrochimique de l'espèce  $k$ .

Le coefficient d'Onsager  $L_{kk}$  peut être relié par la relation de Nernst-Einstein à la conductivité électrique de l'espèce  $k$  ( $\sigma_k$ ) et à sa charge ( $z_k$ ) :

$$L_{kk} = \frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \quad \text{Relation 6}$$

où  $F$  est la constante de Faraday.

Les termes croisés  $L_{ei}$  et  $L_{ie}$  peuvent être négligés du fait que la conduction électronique est largement prédominante dans notre cas et que ces termes s'annulent donc dans la relation générale.

La relation 5 prend alors la forme suivante :

$$\mathbf{j}_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \mathbf{grad}(\tilde{\mu}_k) \quad \text{Relation 7}$$

Le potentiel électrochimique de l'espèce  $k$  est défini par :

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi \quad \text{Relation 8}$$

où  $\mu_k$  est le potentiel chimique de l'espèce  $k$  et  $\phi$  le potentiel électrique.

En l'absence de toute application d'un champ électrique, d'après Wagner, l'équilibre thermodynamique local dans le matériau n'est pas perturbé. Le principe d'électroneutralité du matériau est respecté :

$$z_i \mathbf{j}_i + z_e \mathbf{j}_e = \mathbf{0} \quad \text{Relation 9}$$

En introduisant les relations 7 et 8 dans la relation 9, nous pouvons exprimer le flux, en accord avec la loi d'Ohm, sous la forme :

$$F \mathbf{grad}(\phi) = -\frac{1}{z_i z_e} \frac{\sigma_i \mathbf{grad}(\mu_i) + \sigma_e \mathbf{grad}(\mu_e)}{\sigma_i + \sigma_e} \quad \text{Relation 10}$$

L'équation 13 définit la diffusion des espèces chargées dans le matériau [16]. En couplant cette relation avec la relation 7, nous obtenons le flux de lacunes :

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 F^2} \mathbf{grad}(\mu_i) + \frac{\sigma_i}{z_e z_i^2 F^2} \frac{\sigma_i \mathbf{grad}(\mu_i) + \sigma_e \mathbf{grad}(\mu_e)}{\sigma_i + \sigma_e} \quad \text{Relation 11}$$

Dans le phénomène de semi-perméation, le dioxygène vient se dissocier à la surface du matériau en anions  $O^{2-}$ . Il y a donc formation d'électrons pour conserver l'électroneutralité.



Les potentiels chimiques des lacunes d'oxygène et des trous électroniques ne peuvent pas directement être mesurés. Cependant ils peuvent être reliés au potentiel chimique du dioxygène. En faisant l'hypothèse que nous sommes bien dans le cas d'un équilibre local (hypothèse de base de la théorie de Wagner), la réaction 4 peut alors être exprimée sous la forme de l'équilibre de potentiels chimiques, sachant que l'espèce  $i$  qui diffuse sous forme anionique dans le matériau est  $O^{2-}$ .

$$\frac{1}{2} \mu_{O_2} = \mu_i - 2\mu_e \quad \text{Relation 12}$$

Dans le cas de notre matériau,  $z_i=+2$ , ce qui correspond à la charge effective d'une lacune d'oxygène complètement ionisée et  $z_e=+1$ , ce qui correspond à la charge effective d'un trou électronique. La relation 11 du flux de lacunes prend alors la forme :

$$j_i = -\frac{1}{8F^2} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \mathbf{grad}(\mu_{O_2}) \quad \text{Relation 13}$$

De plus, nous avons :

$$2j_i = 2j_{O^{2-}} = j_{O_2} \quad \text{Relation 14}$$

Nous pouvons finalement définir la forme locale de la loi de Wagner :

$$j_{O_2} = -\frac{1}{16F^2} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \mathbf{grad}(\mu_{O_2}) \quad \text{Relation 15}$$

La membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène et le flux la traversant peut être considéré unidirectionnel. La relation 15 peut être alors moyennée en prenant  $\mathbf{grad}(\ln p_{O_2})$  sur l'épaisseur totale de la membrane en se servant de la relation :

$$\mathbf{grad}(\mu_{O_2}) = RT \frac{\partial \ln(p_{O_2})}{\partial x} \quad \text{Relation 16}$$

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

En passant d'une échelle locale à macroscopique, l'équation globale de Wagner pour la diffusion du dioxygène dans le matériau prend finalement la forme suivante :

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln(P_2)}^{\ln(P_1)} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln(pO_2) \quad \text{Relation 17}$$

où L est l'épaisseur de la membrane et  $P_1$  et  $P_2$  les pressions partielles d'oxygène dans le gaz proche des faces soumises aux hautes et faibles  $pO_2$ , respectivement.

La semi-perméation à l'oxygène dépend donc de paramètres propres au matériau et à la géométrie de la membrane :

- Matériau : conductivité ionique et conductivité électronique,
- Membrane : épaisseur et gradient de pression partielle d'oxygène à travers la membrane.

### III.2. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène

L'étape de diffusion en volume de l'oxygène dans le phénomène de semi-perméation à l'oxygène est usuellement considérée comme l'étape limitante dans le transport de l'oxygène à travers la membrane, comme le décrit la théorie de Wagner. Cependant, grâce aux mesures réalisées avec le système d'électrodes mis en place au SPCTS, nous avons montré que l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane n'est pas en équilibre avec celle du gaz proche de la surface. Dans ce cas, la théorie de Wagner doit être modifiée en tenant compte de l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane ( $P_1'$  et  $P_2'$ ) et non de celle du gaz proche de la membrane ( $P_1$  et  $P_2$ ).

La relation de Nernst-Einstein permet d'exprimer la conductivité ionique en fonction de paramètres liés aux porteurs de charges, soit le coefficient de diffusion chimique moyen de l'oxygène à travers la membrane sous gradient de  $pO_2$  ( $D_O$ ) et la concentration molaire moyenne de lacunes d'oxygène dans la phase pérovskite sous gradient de  $pO_2$  ( $C_O$ ) :

$$\sigma_i = \frac{4F^2 C_O D_O}{RT} \quad \text{Relation 18}$$

A partir des mesures de conductivité électrique détaillées dans le paragraphe précédent, nous avons constaté que la conductivité électrique est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la conductivité ionique. En effet, la conductivité totale pour le matériau pérovskite LSF<sub>8273</sub> est de 27,8 S.cm<sup>-1</sup> à 900°C alors que la conductivité ionique obtenue à partir des mesures de semi-perméation à l'oxygène est seulement de 1,76.10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>. L'hypothèse de départ exprimée par la relation 2 est donc bien vérifiée.

En tenant compte de ces données, nous pouvons établir une expression de la loi de Wagner modifiée :

$$j_{O_2} = \frac{D_O}{4L} \int_{P'_2}^{P'_1} C_O d \ln(pO_2) \quad \text{Relation 19}$$

d'où

$$D_O = 4Lj_{O_2} / \int_{P'_2}^{P'_1} C_O d \ln(pO_2) \quad \text{Relation 20}$$

Le coefficient de diffusion chimique moyen de l'oxygène est considéré constant sur l'épaisseur de la membrane en régime stationnaire et une répartition aléatoire des lacunes d'oxygène dans le réseau cristallin de la pérovskite doit aussi être vérifiée.

A partir de la loi de Nernst-Einstein et du coefficient de diffusion chimique moyen, nous obtenons la relation suivante [17] :

$$D_O = -D_{Chem} \frac{\partial \ln(pO_2)}{2 \partial \ln(C_O)} \quad \text{Relation 21}$$

où  $D_{Chem}$  est le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène.

Cependant nous mesurons un coefficient de diffusion de l'oxygène  $D^*$  à l'aide d'un traceur, par mesures d'échanges isotopiques  $O^{16}$ - $O^{18}$ . Le coefficient de diffusion du traceur de l'oxygène  $O^{18}$  est proportionnel à  $D_O$  par un facteur  $f$  (relation 22). Ce facteur  $f$  est appelé facteur de corrélation ou ratio d'Haven. Il dépend de l'arrangement géométrique des particules dans le réseau cristallin et du mécanisme de diffusion.

$$D^* = f D_O \quad \text{Relation 22}$$

Dans le cas d'une structure pérovskite idéale, le facteur  $f$  est égal à 0,69.

Finalement, en regroupant les relations 21 et 22, les coefficients  $D_{Chem}$  et  $D^*$  peuvent être liés par la relation 23 :

$$D^* = -f D_{chem} \frac{\partial \ln(pO_2)}{2 \partial \ln(C_O)} \quad \text{Relation 23}$$

### III.3. Influence des substitutions cationiques sur le coefficient de diffusion de l'oxygène

La figure 9 présente le tracé d'Arrhenius du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction des différents taux de substitutions cationiques en Sr et Ga. Ces mesures ont été réalisées par la méthode d'échanges isotopiques  $O^{16}$ - $O^{18}$  en collaboration avec J.M. Bassat à l'ICMCB.

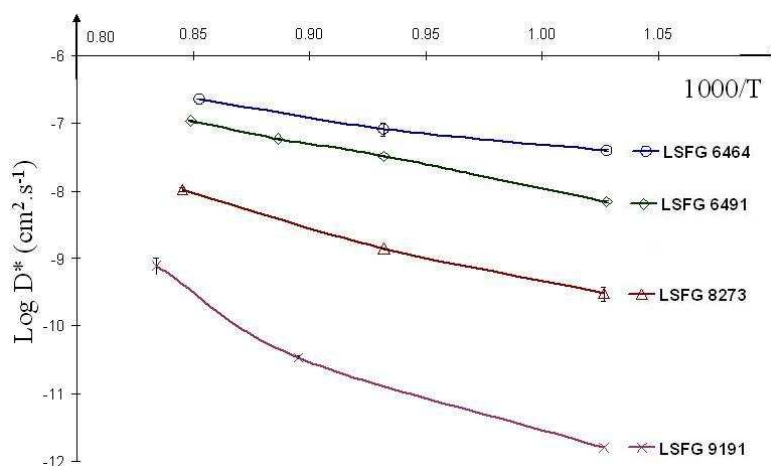


Figure 9 Tracé d'Arrhenius de la diffusion de traceurs de l'oxygène dans les pérovskites LSFG

La substitution partielle de La par Sr entraîne la création de lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite (cf. chapitre II), ce qui pourrait expliquer l'augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène par une augmentation des porteurs de charges mobiles.

La substitution de Fe par Ga tend à augmenter légèrement la concentration de lacunes d'oxygène et donc le coefficient de diffusion de l'oxygène. Le coefficient de diffusion  $D^*$  de LSFG<sub>6464</sub> est plus élevé que celui de LSFG<sub>6491</sub>. La première hypothèse est que la substitution de Fe par Ga tend à diminuer la concentration de  $Fe^\bullet$  et augmente la concentration de lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite. La seconde hypothèse est que le taux de Ga augmente le désordre sur le site B de la structure pérovskite, ce qui affecte la transition ordre-désordre avec des lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite. Cette augmentation du désordre conduirait à une augmentation de la mobilité des lacunes d'oxygène ou des sites d'accueil, comme décrit par Bayraktar et al. [18].

Par ailleurs, le gallium adopte généralement une configuration tétraédrique, ce qui est favorable à une localisation plus stable de lacunes d'oxygène dans l'environnement de Ga et donc est défavorable à la mobilité des lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite, ce qui contredit l'hypothèse présentée par Kharton [19].

Cependant les résultats expérimentaux semblent confirmer l'hypothèse de Kharton car l'énergie d'activation apparente diminue avec l'augmentation de la concentration de Ga. Pour valider ce point, une étude détaillée sur la mobilité des ions dans la structure pérovskite en fonction du taux de Ga devra être menée.

L'énergie d'activation apparente ( $E_a$ ), calculée à partir du coefficient de diffusion  $D^*$ , dépend fortement des substitutions en Sr et Ga (Tableau 1).

Formulation	LSFG <sub>9191</sub>	LSFG <sub>8273</sub>	LSFG <sub>6491</sub>	LSFG <sub>6464</sub>
Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	266	163	128	83

**Tableau 1 Energies d'activation apparentes calculées à partir de D\* pour les pérovskites LSFG**

Kharton et al. suggèrent qu'un taux modéré de Ga ( $y \approx 0,5$ ) augmente le désordre structurel dans les pérovskites LSFG [19, 20] et que le désordre sur le site B dû à Ga est associé à une transition ordre-désordre proportionnelle au taux de Sr. Ce phénomène est comparable à une transition brownmillerite-pérovskite qui s'opère sous faible pression partielle d'oxygène. La mobilité des lacunes d'oxygène est fortement affectée par ce désordre structurel. Pour les pérovskites LSFG, l'énergie d'activation de LSFG<sub>6464</sub> ( $E_a = 83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est plus faible que celle des autres compositions telles que LSFG<sub>6491</sub> ( $E_a = 128 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et LSFG<sub>9191</sub> ( $E_a = 266 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), ce qui tend à valider l'hypothèse énoncée précédemment. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs communiquées par Soggaard et al. [21] obtenues par la méthode de relaxation de la conductivité électrique. Par cette méthode, ces auteurs donnent une valeur de D\* égale à  $10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 1173K pour une composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$ . Cette valeur reste proche de celles que nous obtenons par échanges isotopiques de l'oxygène, soit  $1,1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour LSFG<sub>6491</sub> et  $2,3.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  pour LSFG<sub>6464</sub>.

Le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène est étroitement lié aux taux de strontium et de gallium dans la structure pérovskite et nous pouvons conclure que l'étape limitant le transport en volume de l'oxygène à travers la membrane dépend probablement des taux de substitution en Sr et Ga.

## IV. Echanges de surface

Nous dissocions le transport de l'oxygène à travers la membrane en trois parties distinctes (transport à travers la surface oxydante, transport en volume et transport à travers la surface réductrice), où chaque partie est associée à un mécanisme différent de transport de l'oxygène. Les échanges de surface entre l'atmosphère et la membrane peuvent jouer un rôle primordial dans le phénomène de semi-perméation à l'oxygène, bien que ceux-ci soient souvent négligés ou peu étudiés dans la littérature.

### IV.1. Modèle des échanges de surface

Lors du transport de l'oxygène à travers la membrane, différents mécanismes prennent place à la surface de la membrane (chapitre II-3), comme le décrivent Ishihara [22] et Dou [23].



où S correspond à la surface du matériau et ad à un élément adsorbé.

La réaction 5 représente l'adsorption de l'oxygène à la surface de la membrane, les réactions 6 et 8 correspondent au transfert de charges, la réaction 7 est relative à l'étape de dissociation de l'oxygène et enfin la réaction 9 correspond à l'incorporation des anions  $O^{2-}$  dans le réseau de la pérovskite. Ces réactions de surface sont associées au transport de charges à la surface de l'oxyde.

Si le flux d'oxygène à travers la membrane est partiellement ou totalement contrôlé par les cinétiques d'échanges de surface, la théorie de Wagner n'est alors plus applicable directement à l'ensemble de la membrane pour caractériser le transport de l'oxygène. Il faut introduire la contribution des surfaces en contact avec les atmosphères réductrice et oxydante pour utiliser la loi de Wagner uniquement dans le volume de la membrane. Ces contributions de surface peuvent être quantifiées grâce aux mesures obtenues avec le système d'électrodes mis en place au laboratoire et en collaboration avec le LEPMI. Le gradient de  $pO_2$  dans le volume vrai de la membrane est alors évalué en fonction des sauts d'activité de l'oxygène sur les deux faces de la membrane. Plus le saut d'activité de l'oxygène sur les surfaces de la membrane sera significatif, plus les cinétiques d'échanges de surface contrôleront le transport de l'oxygène à travers la membrane et constitueront l'étape limitante (Figure 10).

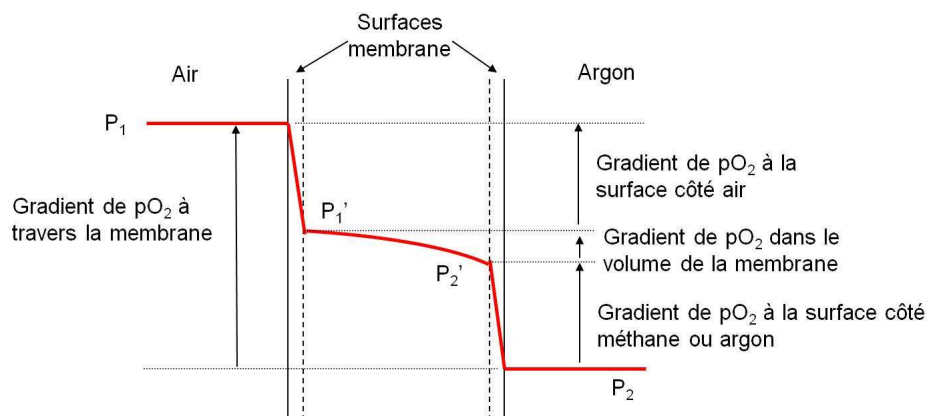


Figure 10 Profil schématique d'un gradient de  $pO_2$  à travers une membrane

## IV.2. Détermination du coefficient d'échanges de surface

Dans la littérature, deux cas sont généralement envisagés dans l'expression des cinétiques d'échanges de surface. Ils correspondent aux cas où le saut de potentiel chimique à la surface de la membrane est important ou faible.

### IV.2.1. Cas d'un saut de potentiel chimique important

Dans le cas d'un saut de potentiel chimique important à la surface, nous nous plaçons dans le cas des hypothèses données par les relations 24 et 25 :

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf\ ox} = RT \ln \left( \frac{P_1}{P_1'} \right) \gg RT \quad \text{Relation 24}$$

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf\ red} = RT \ln \left( \frac{P_2'}{P_2} \right) \gg RT \quad \text{Relation 25}$$

Les échanges de surface sont alors décrits par une relation exponentielle exprimant un saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la surface oxydante (relation 26) et à travers la surface réductrice (relation 27). Cette description est faite par Kim [24] (relations 26 et 27).

$$k_O = \frac{2j_{O_2}/C_0^{ox}}{\exp\left(\frac{n\mu_{O_2(g)}^{ox}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n\mu_{O_2(s)}^{ox}}{RT}\right)} \quad \text{Relation 26}$$

$$k_O = \frac{2j_{O_2}/C_0^{red}}{\exp\left(\frac{n\mu_{O_2(s)}^{red}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n\mu_{O_2(g)}^{red}}{RT}\right)} \quad \text{Relation 27}$$

où  $k_O$  est le coefficient d'échanges de l'oxygène en équilibre thermique à  $p_{O_2(g)}=p_{O_2(air)}$ ,  $C_0^{ox}$  et  $C_0^{red}$  les concentrations molaires en oxygène aux surfaces oxydante et réductrice,  $\mu_{O_2(g)}^{ox}$  et  $\mu_{O_2(g)}^{red}$  les potentiels chimiques de l'oxygène dans les gaz oxydant et réducteur,  $\mu_{O_2(s)}^{ox}$  et  $\mu_{O_2(s)}^{red}$  les potentiels chimiques de l'oxygène sur les surfaces oxydante et réductrice,  $n$  un coefficient pris généralement égale à 0,5 pour les conducteurs mixtes ionique et électronique [25-27].

### IV.2.2. Cas d'un saut de potentiel chimique faible

Dans le cas d'un faible saut de potentiel chimique à la surface, nous nous plaçons dans le cas des hypothèses données par les relations 28 et 29 :

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf\ ox} = RT \ln \left( \frac{P_1}{P_1'} \right) \ll RT \quad \text{Relation 28}$$

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf\ red} = RT \ln \left( \frac{P_2'}{P_2} \right) \ll RT \quad \text{Relation 29}$$



Le coefficient d'échanges de surface  $k_0$  défini par la relation 26 peut alors être exprimé, à partir des définitions des relations 30 et 31, par une relation linéaire en fonction du saut de potentiel chimique à travers la surface oxydante sous gradient de  $pO_2$  (relation 32).

$$k_{ex} = k_0 \left( \frac{P_{O_2(s)}}{P_{O_2(air)}} \right)^n \quad \text{Relation 30}$$

$$\Delta\mu_{O_2}^{surface} = \mu_{O_2(g)} - \mu_{O_2(s)} \quad \text{Relation 31}$$

$$\text{d'où } k_{ex} = \frac{4RTj_{O_2}}{C_0\Delta\mu_{O_2}^{surface}} \quad \text{Relation 32}$$

Le coefficient  $k_{ex}$  ainsi calculé peut être assimilé au coefficient  $k^*$  obtenu par la méthode d'échanges isotopiques [24]. Ce paramètre ( $k_{ex}$ ) peut donc être mesuré expérimentalement, notamment à partir des sauts de potentiel  $\Delta\mu_{O_2}^{surface}$  et des mesures de  $j_{O_2}$  obtenus à l'aide du banc de mesures de semi-perméation à l'oxygène mis en place au SPCTS.

### IV.3. Influence des substitutions cationiques sur le coefficient d'échanges de surface

La figure 11 présente le tracé d'Arrhenius du coefficient d'échanges de surface de l'oxygène pour les pérovskites LSFG. Ces mesures sont réalisées par la méthode d'échanges isotopiques  $O^{16}-O^{18}$  à l'ICMCB.

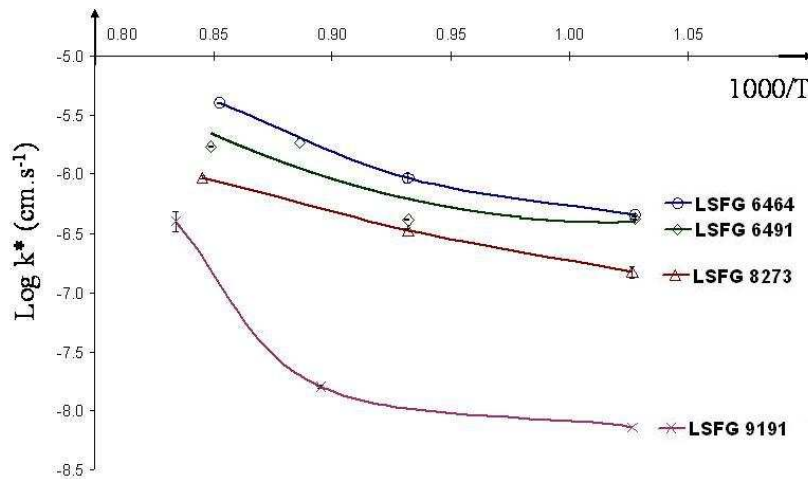


Figure 11 Tracé d'Arrhenius du coefficient d'échanges de surface de l'oxygène pour les pérovskites LSFG

La substitution de La par Sr implique une amélioration du coefficient d'échanges de surface de l'oxygène de  $4.10^{-7}$  à  $4.10^{-6}$   $cm.s^{-1}$  pour LSFG<sub>9191</sub> et LSFG<sub>6464</sub> respectivement. Les mesures de  $k^*$  peuvent néanmoins présenter une forte dispersion de mesures due à l'influence de l'état de surface des échantillons utilisés pour la mesure de  $k^*$ . L'influence de l'état de surface est d'autant plus ressenti sur l'incertitude de la mesure de  $k^*$  lorsque les échanges

avec l'oxygène  $O^{18}$  sont gouvernés par la diffusion en volume, comme pour la formulation LSFG<sub>9191</sub>.

L'influence du taux de Ga sur le coefficient d'échanges isotopiques de l'oxygène aux surfaces est moins significative que celle du Sr. Récemment, Tian rapporte à partir d'analyses XPS et TPR (Temperature Programmed Reaction analysis) que les échanges de surface sont affectés par les substitutions en Sr et Ga dans la pérovskite LSFG avec un coefficient d'échanges optimal pour un taux de Sr et Ga de  $x=0,3$  et  $y=0,3$  respectivement [28]. Dans notre cas, le coefficient d'échanges de surfaces maximum a été obtenu pour des substitutions de  $x=0,4$  et  $y=0,4$ , ce qui reste cohérent avec les résultats obtenus par Tian.

A partir des données obtenues par échanges isotopiques, les énergies d'activation apparente pour  $k^*$  ont été calculées (Tableau 2). L'énergie d'activation la plus élevée est obtenue pour LSFG<sub>9191</sub>. Les cinétiques d'échanges de surface semblent fortement affectées par le taux de substitution en Sr qui se traduit par une diminution significative de l'énergie d'activation avec l'augmentation du taux de Sr.

Formulation	LSFG <sub>9191</sub>	LSFG <sub>8273</sub>	LSFG <sub>6491</sub>	LSFG <sub>6464</sub>
Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	160-220	85	70-90	80-100

Tableau 2 Energies d'activation apparentes calculées à partir de  $k^*$  pour les pérovskites LSFG

## V. Paramètres influençant la semi-perméation à l'oxygène

### V.1. Mise en évidence du mécanisme limitant le transport de l'oxygène

#### V.1.1. Notion d'épaisseur critique

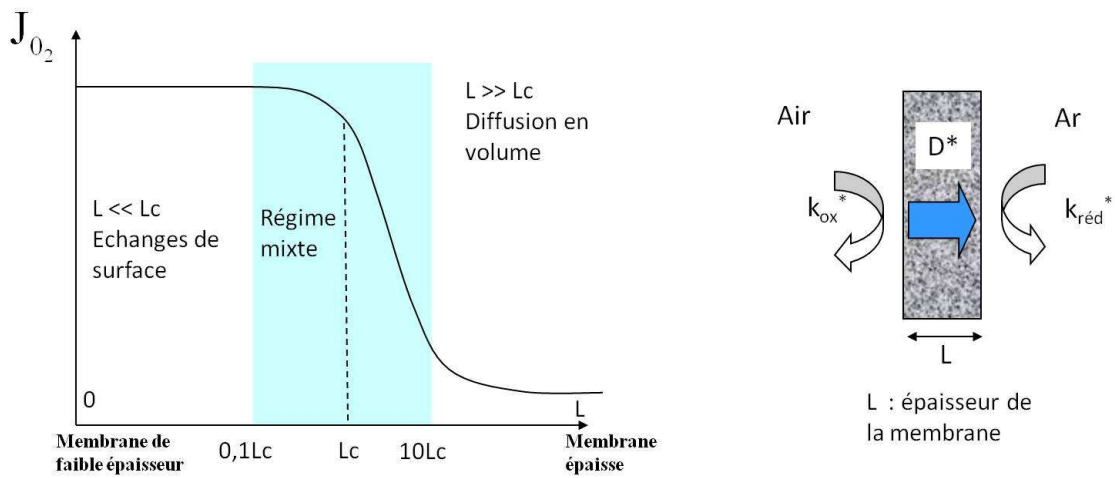
Comme nous l'avons vu précédemment, le transport de l'oxygène à travers la membrane peut être divisé en trois étapes comme suit :

- Echanges de surface avec l'oxygène côté surface oxydante de la membrane
- Diffusion en volume de l'oxygène
- Echanges de surface avec l'oxygène côté surface réductrice de la membrane

Le transport de l'oxygène à travers la membrane est gouverné soit par la diffusion en volume, soit par les échanges de surfaces. Dans le but d'identifier l'étape limitant le transport de l'oxygène, Bouwmeester et Burggraaf ont défini un critère appelé épaisseur critique de la membrane, notée  $L_c$  [2, 29, 30]. La figure 12 montre l'évolution du flux d'oxygène en fonction de l'épaisseur de la membrane. Quand l'épaisseur de la membrane est

significativement plus grande que  $L_c$ ,  $L > 10L_c$ , le flux d'oxygène est contrôlé par la diffusion en volume de l'oxygène à travers la membrane. Dans le cas contraire, lorsque l'épaisseur de la membrane est significativement plus faible que  $L_c$ ,  $10L < L_c$ , l'étape limitante dans le transport de l'oxygène est contrôlée par les échanges de surface de l'oxygène. Le cas intermédiaire, qui correspond au régime mixte, est un état dans lequel les deux étapes, les échanges de surface et la diffusion en volume, contrôlent le transport de l'oxygène. Ce régime correspond à une épaisseur de membrane de l'ordre de grandeur de la valeur de  $L_c$ .

Dans le cas de nos membranes pérovskites, les valeurs de  $L_c$  sont comparées à une épaisseur de membrane d'environ  $L=1\text{mm}$ .



**Figure 12 Représentation de l'étape limitante dans le transport de l'oxygène à travers la membrane en fonction de l'épaisseur critique de la membrane et de l'épaisseur de la membrane**

Dans le cas où la conductivité ionique est bien plus faible que la conductivité électronique, l'épaisseur caractéristique des membranes est définie par la relation 33. Cette propriété est généralement vérifiée pour les structures pérovskites qui ont une conductivité électrique majoritairement électronique.

$$L_c = \frac{D_o}{k_{ex}} \quad \text{Relation 33}$$

L'épaisseur critique peut également être définie comme l'épaisseur correspondant à l'égalité du saut de potentiel chimique à travers les surfaces et du saut de potentiel à travers le volume de la membrane :

$$\frac{1}{2} \Delta\mu_{O_2}^{total} = \Delta\mu_{O_2}^{volume} = \Delta\mu_{O_2}^{surf\ ox} + \Delta\mu_{O_2}^{surf\ red} \quad \text{Relation 34}$$

$$\text{d'où } \Delta\mu_{O_2}^{total} = \Delta\mu_{O_2}^{volume} + \Delta\mu_{O_2}^{surf\ ox} + \Delta\mu_{O_2}^{surf\ red} \quad \text{Relation 35}$$

L'épaisseur totale de la membrane peut donc être décomposée en trois composantes :

$$L^{totale} = L_c^{ox} + L^{vol} + L_c^{red} \quad \text{Relation 36}$$

où  $L_c^{ox}$  et  $L_c^{red}$  sont les épaisseurs caractéristiques de la membrane correspondant aux cinétiques d'échanges de surface sur les surfaces oxydante et réductrice, respectivement.

En accord avec la relation exprimée par Bouwmeester, le flux d'oxygène traversant la membrane peut alors être exprimé à partir de la loi de Wagner modifiée (relation 20) et des relations 35 et 36 :

$$j_{O_2} = \frac{C_O D_O}{4RTL(1 + \frac{L_c^{ox} + L_c^{red}}{L})} \Delta\mu_{O_2}^{total} \quad \text{Relation 37}$$

Bouwmeester suppose que le saut de potentiel chimique de l'oxygène aux interfaces gaz/membrane est faible et que les coefficients d'échanges de surface ( $k_{ex}$ ) sont équivalents sur les surfaces oxydante et réductrice de la membrane. Ceci est vrai si le gradient de  $pO_2$  est faible entre les 2 faces de la membrane. Cependant, d'après la relation 30, le coefficient d'échanges de surface dépend de la  $pO_2$  du gaz environnant la surface. Il faut donc tenir compte de cette dépendance à la  $pO_2$  dans l'expression de  $L_c$ . De plus, le gradient de  $pO_2$  de part et d'autre de la membrane est élevé dans l'application CMR. Les deux hypothèses ne sont donc pas validées dans le cas de notre matériau. Comme décrit dans les paragraphes précédents,  $k_{ex}$  augmente fortement avec la  $pO_2$  du gaz et  $D_O$  décroît généralement avec la  $pO_2$  [30-33]. La différence de  $pO_2$  entre les deux faces de la membrane étant élevée (gradient  $0,21/10^{-4}$  atm), cela implique que  $L_c^{red} \gg L_c^{ox}$ . Ceci correspond à des cinétiques d'échanges de surface plus lentes du côté réducteur que du côté oxydant de la membrane. Ceci suggère que le coefficient d'échanges de surface à la surface réductrice de la membrane est l'étape limitante dans le transport de l'oxygène à travers la membrane et non les échanges de surface sur les deux surfaces.  $L_c$  peut donc être identifié par la valeur de  $L_c^{red}$  et la relation 37 prend alors la forme :

$$j_{O_2} = \frac{C_O D_O}{4RTL(1 + \frac{L_c^{red}}{L})} \Delta\mu_{O_2}^{total} \quad \text{Relation 38}$$

Pour le calcul de  $L_c$  à partir des mesures d'échanges isotopiques de l'oxygène, il est généralement admis que :

$$L_c = \frac{D_O}{k_{ex}} \approx \frac{D^*}{k^*} \quad \text{Relation 39}$$

### V.1.2. Cas des pérovskites de type LSFG

#### V.1.2.a Épaisseur critique pour les membranes LSFG à 900°C

Nous avons vu que l'épaisseur critique est un critère permettant d'identifier la nature du mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Elle est calculée à partir des paramètres  $k^*$  et  $D^*$ . Cependant nous n'avons accès qu'à  $k^{*ox}$  ( $pO_2=0,21\text{atm}$ ) par mesure d'échanges isotopiques et non à  $k^{*red}$  ( $pO_2=10^{-4}\text{atm}$ ). Connaissant la dépendance à la  $pO_2$  du coefficient d'échanges de surface, il nous est possible d'évaluer  $k^{*red}$  au travers d'une loi en puissance :

$$k^{*red} = k^{*ox} \left( \frac{p_{O_2}^{red}}{p_{O_2}^{ox}} \right)^m \quad \text{Relation 40}$$

où  $k^{*red}$  et  $k^{*ox}$  sont les coefficients d'échanges de l'oxygène sur les surfaces réductrice et oxydante, respectivement et  $m$  un coefficient de puissance.

Pour un matériau de type  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-\delta}$  qui est un conducteur majoritairement électronique, Kim et al. ont donné un coefficient  $m$  égal à 0,5 à 900°C [26]. Ishigaki et al. [22] observent la même loi en puissance avec un coefficient  $m$  égal à 0,45 à 900°C pour une pérovskite  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-\delta}$  alors qu'elle est majoritairement conductrice ionique. De Souza et al. [25] et Van Doorn et al. [27] reportent aussi un coefficient  $m$  égal à 0,41 à 900°C pour des pérovskite  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  et  $La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-\delta}$ . Ainsi, nous supposons dans cette étude que le coefficient  $m$  est très proche de la valeur 0,5 pour nos pérovskites LSFG dans la relation 40.

Le tableau 3 donne les valeurs de  $L_c$  pour différentes compositions LSFG.  $k^{*red}$ , le coefficient d'échanges de surface pour de faibles  $pO_2$  ( $10^{-4}\text{atm}$ ), est calculé à partir de  $k^{*ox}$  mesuré sous air par échanges isotopiques à 900°C [17].

Composition	$D^*$ sous air ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$k^{*ox}$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$k^{*red}$ (calculé) ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$L_c$ (mm) calculée à partir de $k^{*red}$	Régime
LSFG <sub>9191</sub>	$7,7.10^{-10}$	$4,0.10^{-7}$	$8,8.10^{-9}$	0,9	Mixte
LSFG <sub>8273</sub>	$1,05.10^{-8}$	$9,3.10^{-7}$	$2,0.10^{-8}$	5,2	Mixte
LSFG <sub>6491</sub>	$1,1.10^{-7}$	$1,7.10^{-6}$	$3,7.10^{-8}$	30	Surface
LSFG <sub>6464</sub>	$2,3.10^{-7}$	$4,0.10^{-6}$	$8,7.10^{-8}$	26	Surface

Tableau 3 Valeurs de  $L_c$  calculées sous pression partielle d'oxygène de  $10^{-4}$  pour les pérovskites LSFG

L'épaisseur caractéristique de la membrane augmente avec le taux de Sr allant de 0,1 à 0,4. Ces résultats sont en accord avec les données mesurées par Ten Elshof et al. [34] pour des

pérovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . La membrane passe d'un régime de transport de l'oxygène mixte pour les compositions LSGG<sub>9191</sub> et LSGG<sub>8273</sub> à un régime contrôlé par les échanges de surface pour LSGG<sub>6491</sub> et LSGG<sub>6464</sub>. Les échanges de surface, et notamment du côté réducteur comme nous l'avons vu, deviennent le mécanisme limitant prédominant dans le transport de l'oxygène à travers la membrane avec l'augmentation du strontium dans le réseau de la pérovskite.

Le taux de substitution du gallium a une influence moins significative sur les valeurs de  $L_c$ . La valeur de  $L_c$  diminue lorsque Ga augmente pour un taux de substitution en strontium égal à 0,4.

### V.1.2.b Épaisseur critique pour les membranes LSGG en fonction de la température

Des mesures de  $D^*$  et  $k^*$  ont été réalisées par échanges isotopiques de l'oxygène à 700, 800 et 900°C sous air pour la pérovskite LSGG<sub>8273</sub>. La valeur de  $k^{*\text{red}}$  a été calculée pour une  $p\text{O}_2$  de  $2,1 \cdot 10^{-4}$  atm (valeur correspond à la  $p\text{O}_2$  de l'argon utilisé au laboratoire). Les valeurs de  $L_c$  obtenues pour ces températures sont données dans le tableau suivant [35] :

Température (°C)	700	800	900
$D^*$ sous air ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$
$k^{*\text{ox}}$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$9,3 \cdot 10^{-7}$
$k^{*\text{red}}$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$8,8 \cdot 10^{-10}$	$4,5 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-8}$
$L_c$ (mm) calculée à partir de $k^{*\text{red}}$	3,4	3,1	3,5

**Tableau 4** Valeurs de  $D^*$ ,  $k^{*\text{ox}}$ ,  $k^{*\text{red}}$  et  $L_c$  en fonction de la température pour la formulation LSGG<sub>8273</sub>

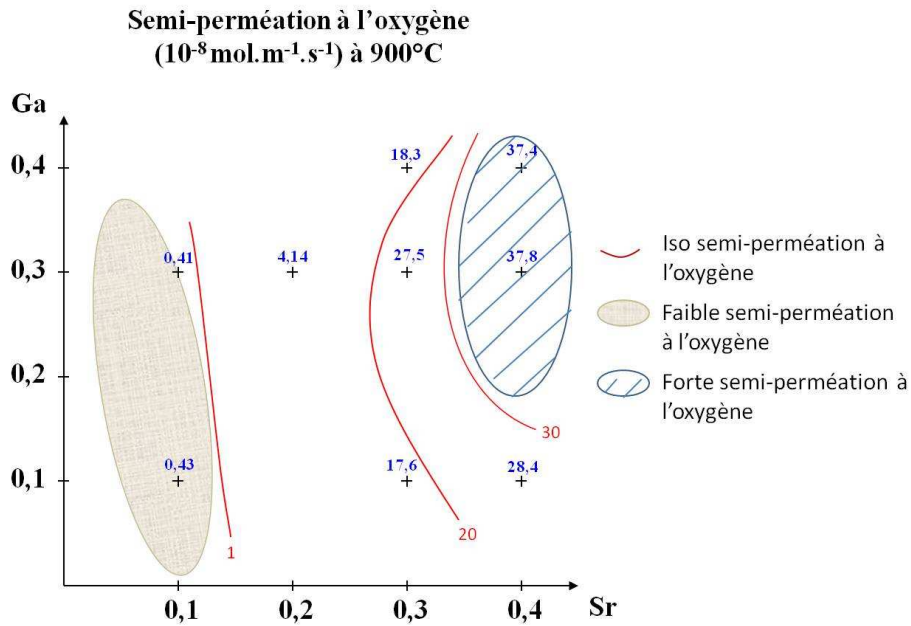
Nous constatons sur le tableau 4 que la température n'a pas ou peu d'influence sur les épaisseurs critiques de la membrane LSGG<sub>8273</sub>.

L'épaisseur critique des membranes dépend au final des taux de substitutions en strontium et en gallium et du gradient de pression de partielle d'oxygène imposé de chaque côté de la membrane mais elle reste indépendante de la température dans la gamme de mesures étudiée (700-900°C).

## V.2. Influence des substitutions cationiques sur le flux d'oxygène

La semi-perméation à l'oxygène à travers des membranes pérovskite de compositions  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  a été mesurée entre 700 et 1000°C. La semi-perméation à l'oxygène est un phénomène thermoactivé qui se traduit par une augmentation du flux d'oxygène avec la température. Cette augmentation du flux d'oxygène est liée à une augmentation de la mobilité

ou de la concentration de porteurs de charges ioniques [18, 19]. Les flux d'oxygène mesurés à 900°C sont résumés dans la figure 13 [36] :



**Figure 13** Semi-perméation à l'oxygène à 900°C sous un gradient de  $p_{\text{O}_2}$  air/Ar en fonction des taux de substitutions en Sr et Ga

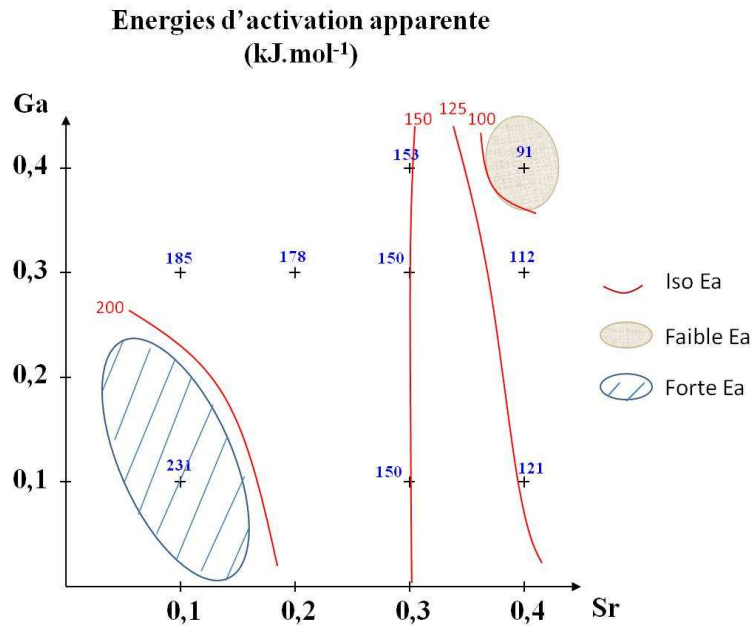
A 900°C, le meilleur flux est obtenu pour les compositions  $\text{LSFG}_{6464}$  et  $\text{LSFG}_{6473}$  alors que le moins élevé, 85 fois plus faible, est obtenu pour la composition  $\text{LSFG}_{9191}$ . Ces résultats suggèrent qu'un taux de substitution de La par Sr élevé, c'est-à-dire des matériaux avec une concentration élevée de lacunes d'oxygène, améliore le flux d'oxygène à travers la membrane. Pour obtenir une semi-perméation à l'oxygène satisfaisante, le taux de substitution en Sr doit être supérieur ou égal à 0,3.

Le gallium a également une influence significative sur les propriétés de semi-perméation à l'oxygène. Pour de faibles substitutions en Sr ( $x \leq 0,2$ ), le taux de Ga n'a pas d'influence significative sur le flux d'oxygène alors que pour des substitutions supérieures à 0,3, le flux d'oxygène augmente avec le taux de Ga. L'introduction de Ga dans la structure pérovskite a donc deux effets différents :

- i) diminuer l'expansion chimique induite par la diminution de la concentration de  $\text{Fe}^{4+}$  dans la structure de la pérovskite
- ii) augmenter les performances en termes de semi-perméation à l'oxygène.

Les énergies d'activation apparentes ( $E_a$ ) calculées à partir des valeurs de flux d'oxygène (Figure 14) confirment les valeurs d'énergies d'activation calculées à partir du coefficient de

diffusion en volume ( $D^*$ ) (Tableau 5).  $E_a$  diminue avec l'augmentation des concentrations de Sr et Ga dans la structure pérovskite.



**Figure 14 Energies d'activation apparentes calculées à partir des mesures de flux d'oxygène en fonction des taux de substitutions en Sr et Ga**

Formulation	LSFG <sub>9191</sub>	LSFG <sub>8273</sub>	LSFG <sub>6491</sub>	LSFG <sub>6464</sub>
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à partir de $j_{O_2}^*$	231	178	121	91
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à partir de $D^*$	266	163	128	83
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> ) à partir de $k^*$	160-220	85	70-90	80-100
$L_c$ (mm)	0,9	5,2	30	26

**Tableau 5 Comparatif des énergies d'activations apparentes selon la méthode de calculs comparés avec les valeurs de  $L_c$**

Kharton et al. [19, 20] supposent que la mobilité des lacunes d'oxygène est fortement affectée par leur concentration et par le désordre cationique sur les sites A et B de la pérovskite. La substitution de Fe par Ga augmente le désordre cationique sur le site B et de surcroît, la mobilité des lacunes d'oxygène. Cela pourrait expliquer que l'énergie d'activation de LSFG<sub>6464</sub> est beaucoup plus faible que celle de LSFG<sub>9191</sub> ou LSFG<sub>6491</sub>.

De plus, les travaux de Julian et al. [37, 38] suggèrent que la diminution de l'énergie d'activation est liée à une dissociation de l'oxygène à la surface de la membrane plus aisée et qu'ainsi les échanges de surface jouent un rôle important dans le phénomène de semi-perméation à l'oxygène. Cette hypothèse est en accord avec les résultats concernant l'épaisseur critique des membranes, à savoir que la membrane LSFG<sub>6464</sub> possède une



épaisseur critique de 26 mm et une énergie d'activation de 91 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui confirme dans ce cas que l'étape limitant le transport de l'oxygène est bien les échanges de surface. Par contre, la membrane LSFG<sub>9191</sub> possède une L<sub>c</sub> égale à 0,9 mm et une énergie d'activation de 231 kJ.mol<sup>-1</sup> montrant ainsi que la diffusion en volume joue dans ce cas un rôle important (Tableau 5).

### V.3. Influence de l'épaisseur de la membrane sur le phénomène de semi-perméation à l'oxygène

Différentes épaisseurs de membranes ont été testées en semi-perméation à l'oxygène. La figure 15 représente le flux d'oxygène traversant une membrane LSFG<sub>8273</sub> en fonction de son épaisseur lorsqu'elle est soumise à un gradient de pO<sub>2</sub> air/Ar. Les microstructures des membranes sont identiques et les membranes ont été réalisées dans les mêmes conditions.

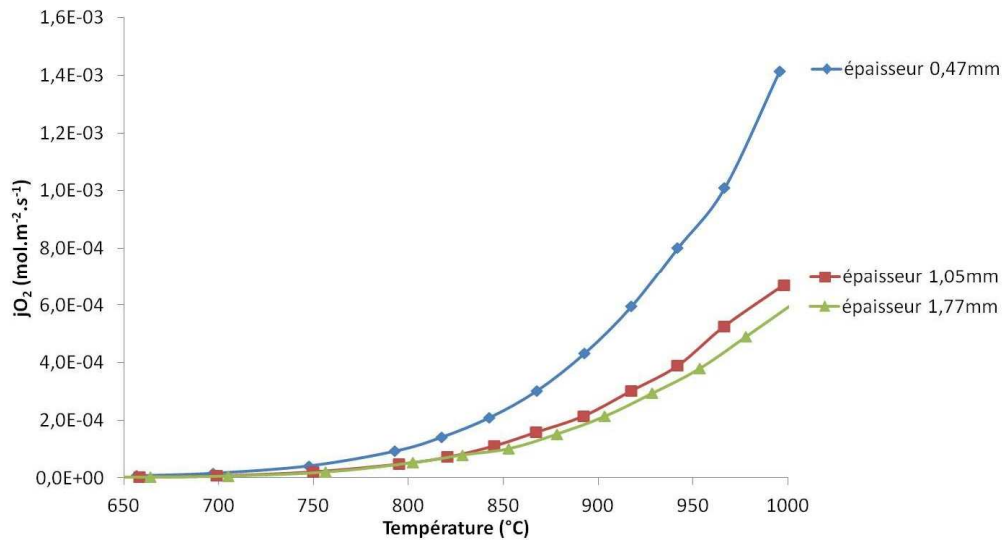


Figure 15 Flux d'oxygène à travers une membrane LSFG<sub>8273</sub> en fonction de l'épaisseur

Si le mécanisme limitant le transport de l'oxygène est la diffusion en volume, le flux doit dépendre de l'épaisseur de la membrane et être inversement proportionnel à cette épaisseur (relation 41 définie à partir de la relation 19).

$$j_{O_2} = \frac{C_O D_O \Delta \mu_{O_2}^{volume}}{4RTL} \quad \text{Relation 41}$$

Nous remarquons sur la figure 15 que le flux d'oxygène dépend de l'épaisseur de la membrane mais n'est pas inversement proportionnel à cette épaisseur. Au vu des épaisseurs de membranes LSFG<sub>8273</sub> testées, le transport de l'oxygène correspond à un régime mixte, échanges de surface et diffusion en volume. Les épaisseurs de membranes testées étant légèrement plus faible que L<sub>c</sub><sup>red</sup>, les échanges de surface côté réducteur doivent contrôler partiellement la semi-perméation à l'oxygène des membranes LSFG<sub>8273</sub>.

L'épaisseur des membranes a un impact sur les mesures de semi-perméation à l'oxygène uniquement dans le cas où le régime de transport de l'oxygène est un régime mixte ou un régime de diffusion en volume de l'oxygène à travers la membrane, ce qui est le cas des matériaux LSFG<sub>9191</sub> et LSFG<sub>8273</sub>.

## VI. Conclusion

Différentes méthodes ont été mises en œuvre pour caractériser les propriétés de conceptions électronique et ionique (diffusion volumique de l'oxygène) et d'échanges de surface de l'oxygène des membranes en fonction des taux de substitution en strontium et gallium de la famille de matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ .

Les mesures de conductivité électrique ( $\sigma$ ) effectuées entre 700 et 1000°C ont permis de mettre en évidence l'influence du Sr, qui augmente la conductivité électrique globale du matériau, et celle du Ga, qui lui diminue la conductivité mais augmente la stabilité du matériau. Les mesures électriques réalisées à 900°C sous différentes pressions partielles d'oxygène révèlent que le matériau LSFG présente une conductivité de type p qui subit une chute brutale de conductivité électrique à  $p\text{O}_2=10^{-12}$ - $10^{-13}$  atm, dont l'origine est encore difficile à cerner à ce stade de l'étude. Enfin, nous avons vérifié que les matériaux LSFG pour  $x \leq 0,4$  et  $y \leq 0,4$  sont des conducteurs majoritairement électroniques.

Le flux d'oxygène traversant le volume de la membrane peut être décrit par la théorie Wagner. Ce modèle doit néanmoins dans le cas de notre matériau être modifié pour s'affranchir des cinétiques d'échanges de surface. Les mesures de  $D^*$  réalisées par échanges isotopiques  $\text{O}^{16}$ - $\text{O}^{18}$  montrent que l'augmentation de la concentration en Sr dans la structure pérovskite améliore la diffusion de l'oxygène à travers la membrane du fait de l'augmentation de la concentration de lacunes d'oxygène. Par contre, l'influence du Ga est beaucoup moins marquée que celle du Sr sur le coefficient de diffusion volumique. Nous supposons que le Ga augmente le désordre sur le site B de la structure pérovskite, ce qui est favorable à une augmentation de la mobilité des lacunes d'oxygène.

Les mesures du coefficient d'échanges de surface ( $k^*$ ) par échanges isotopiques  $\text{O}^{16}$ - $\text{O}^{18}$  sous air montrent que  $k^*$  dépend de la sous-stœchiométrie en oxygène des formulations des pérovskites. Le coefficient d'échanges de surface pour la surface de la membrane en contact avec l'atmosphère réductrice est calculé à partir d'une loi en puissance décrite par De Souza [25, 26]. La contribution du strontium est la plus significative sur le coefficient d'échanges de

surface, ce qui est confirmé par les mesures d'énergie d'activation apparente du coefficient d'échanges de surface, qui diminue avec l'augmentation du taux de Sr.

A partir des coefficients de diffusion volumique et d'échanges de surface, l'épaisseur critique des membranes ( $L_c$ ) a pu être calculée. Ce critère permet d'identifier le régime de transport de l'oxygène à travers la membrane. Pour les faibles taux de substitution en Sr et Ga ( $x, y \leq 0,2$ ), la semi-perméation à l'oxygène à travers la membrane est contrôlée par un régime mixte, diffusion en volume et échanges de surface, alors que pour des taux plus élevés ( $x, y \geq 0,3$ ), le transport de l'oxygène à travers la membrane est contrôlé par les cinétiques d'échanges de surface côté réducteur. Le mécanisme limitant dans le transport de l'oxygène à travers la membrane évolue donc en fonction des taux de substitutions dans le matériau. Les régimes de transport de l'oxygène à travers les différentes membranes étudiées, et qui ont été déterminés à partir des mesures d'échanges isotopiques, sont reportés dans la Figure 16.

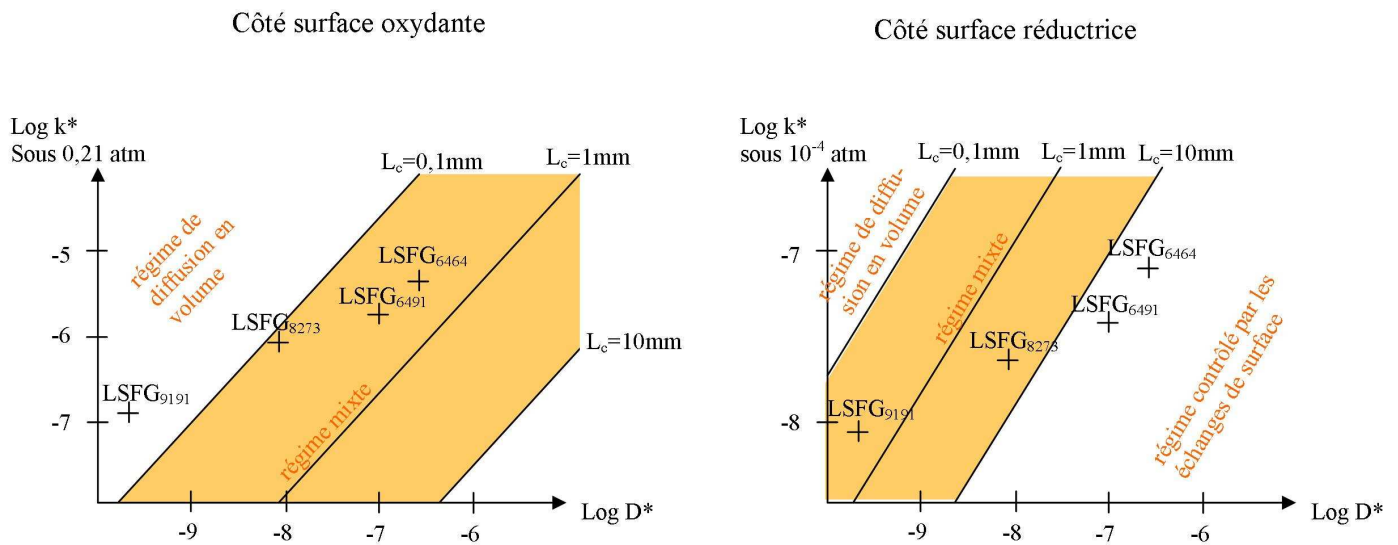


Figure 16 Régimes de conduction de l'oxygène pour les différentes compositions LSFG

Dans le prochain chapitre, nous nous intéresserons plus particulièrement à la compréhension des phénomènes d'échanges de surface. La mesure du potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane sera détaillée pour les deux surfaces de la membrane en fonction des différentes compositions de membranes. Sur la base de cette compréhension, nous définirons et élaborerons différentes architectures de membranes en vue d'améliorer les performances de semi-perméation à l'oxygène.

## VII. Références

1. M. V. Patrakeev, J. A. Bahteeva, E. B. Mitberg, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov and K. R. Poeppelmeier, *Electron/hole and ion transport in  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2003. 172(1): p. 219-231.
2. H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides*. Solid State Ionics, 1994. 72(Part 2): p. 185-194.
3. G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*. 2005, Thèse Université de Limoges. p. 153.
4. V. V. Kharton, M. V. Patrakeev, J. C. Waerenborgh, A. V. Kovalevsky, Y. V. Pivak, P. Gaczenski, A. A. Markov and A. A. Yaremchenko, *Oxygen nonstoichiometry, Mossbauer spectra and mixed conductivity of  $Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-d}$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007. 68(3): p. 355-366.
5. V. V. Kharton, J. C. Waerenborgh, A. P. Viskup, S. O. Yakovlev, M. V. Patrakeev, P. Gaczenski, I. P. Marozau and A. A. Yaremchenko, *Mixed conductivity and Mössbauer spectra of  $(La_{0.5}Sr_{0.5})_{1-x}Fe_{1-y}Al_yO_{3-d}$  ( $x=0-0.05$ ,  $y=0-0.30$ )*. Journal of Solid State Chemistry, 2006. 179(4): p. 1273-1284.
6. K. Swierczek and M. Gozu, *Structural and electrical properties of selected  $La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  and  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.2}O_3$  perovskite type oxides*. Journal of Power Sources, 2007. 173(2 SPEC. ISS.): p. 695-699.
7. J. F. Marucco, *Chimie des solides*, ed. E. Sciences. Vol. chapitre 7. 2004.
8. S. Koutcheiko, P. Whitfield and I. Davidson, *Electrical and thermal properties of  $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$  ceramics*. Ceramics International, 2006. 32(3): p. 339-344.
9. A. Julian, *Elaboration par coulage en bande et coffritage de Réacteurs Catalytiques Membranaires multicouches - Performances*. 2008, Thèse Université de Limoges. p. 139.
10. T. Ishihara, S. Ishikawa, T. Furuno, C. Yu, M. Ando, H. Nishiguchi and Y. Takita, *Estimation of theoretical oxygen permeation rate through  $La(Sr)Ga(Fe)O_3$  mixed conductor*. Solid State Ionics, 2004. 175(1-4): p. 367-370.
11. O. Valentin, *Modélisation thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes : application à la production de  $H_2/CO$* . 2010, Thèse Université d'Orléans. p. 192.
12. I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, E. B. Mitberg, M. V. Patrakeev, V. V. Kharton and F. M. B. Marques, *High-temperature electrical transport in  $La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{1-x}Ga_xO_{3-d}$  ( $x = 0-0.5$ )*. Journal of Materials Chemistry, 2001. 11(4): p. 1201-1208.
13. S. Wißmann and K. D. Becker, *Localization of electrons in nonstoichiometric  $SrFeO_{3-d}$* . Solid State Ionics, 1996. 85(1-4): p. 279-283.
14. C. Wagner, *Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals*. progress in Solid-State Chemistry, 1975. Vcl. 10: p. Part 1, pp. 3-16.

15. S. Diethelm, *Electrochemical characterisation of oxygen transport and nonstoichiometry in mixed conducting perovskite-type oxides*, 2001, Thèse Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. p. 164.
16. A. R. Allnatt and A. B. Lidiard, *Atomic Transport in Solids*, 1993: p. 209.
17. P. M. Geffroy, J. M. Bassat, A. Vivet, S. Fourcade, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-d}$  perovskite membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2010. 354(1-2): p. 6-13.
18. D. Bayraktar, S. Diethelm, P. Holtappels, T. Graule and J. Van Herle, *Oxygen transport in  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-y}Ti_yO_{3-d}$  ( $y=0.0, 0.2$ ) membranes*. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2006. 10(8): p. 589-596.
19. V. V. Kharton, A. L. Shaulo, A. P. Viskup, M. Avdeev, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, A. I. Kurbakov, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, *Perovskite-like system  $(Sr,La)(Fe,Ga)O_{3-d}$ : Structure and ionic transport under oxidizing conditions*. *Solid State Ionics*, 2002. 150(3-4): p. 229-243.
20. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, *Thermal and chemical induced expansion of  $La_{0.3}Sr_{0.7}(Fe,Ga)O_{3-d}$  ceramics*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. 23(9): p. 1417-1426.
21. M. Sogaard, P. Vang Hendriksen and M. Mogensen, *Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007. 180(4): p. 1489-1503.
22. T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa and Y. Takita, *Oxygen surface exchange and diffusion in  $LaGaO_3$  based perovskite type oxides*. *Solid State Ionics*, 1998. 113-115: p. 593-600.
23. 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): p. 1843-1849.
24. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson and B. Abeles, *Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membranes*. *Solid State Ionics*, 1999. 121(1): p. 31-36.
25. R. A. De Souza, *A universal empirical expression for the isotope surface exchange coefficients ( $k^*$ ) of acceptor-doped perovskite and fluorite oxides*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. 8(7): p. 890-897.
26. S. Kim, A. J. Jacobson and B. Abeles, *Oxygen transport kinetics in  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-d}$  membranes under both small and large oxygen partial pressure gradients*. *Material Research Society*, 1999. Vol 548.
27. R. H. E. Van Doorn, I. C. Fullarton, R. A. De Souza, J. A. Kilner, H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, *Surface oxygen exchange of  $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-d}$* . *Solid State Ionics*, 1997. 96(1-2): p. 1-7.

28. T. Tian, M. Zhan, W. Wang and C. Chen, *Surface properties and catalytic performance in methane combustion of  $La_{0.7}Sr_{0.3}Fe_{1-y}Ga_yO_{3-d}$  perovskite-type oxides*. Catalysis Communications, 2009. 10(5): p. 513-517.
29. H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, *Chapter 10 Dense ceramic membranes for oxygen separation*. 1996, Elsevier Science B.V. p. 435-528.
30. X. Chang, C. Zhang, Z. Wu, W. Jin and N. Xu, *Contribution of the surface reactions to the overall oxygen permeation of the mixed conducting membranes*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006. 45(8): p. 2824-2829.
31. S. J. Xu and W. J. Thomson, *Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes*. Chemical Engineering Science, 1999. 54(17): p. 3839-3850.
32. T. Ramos and A. Atkinson, *Oxygen diffusion and surface exchange in  $La_{1-x}Sr_xFe_{0.8}Cr_{0.2}O_{3-d}$  ( $x=0.2, 0.4$  and  $0.6$ )*. Solid State Ionics, 2004. 170(3-4): p. 275-286.
33. J. A. Lane, S. J. Benson, D. Waller and J. A. Kilner, *Oxygen transport in  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$* . Solid State Ionics, 1999. 121(1): p. 201-208.
34. J. E. ten Elshof, H. J. M. Bouwmeester and H. Verweij, *Oxygen transport through  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-d}$  membranes. I. Permeation in air/He gradients*. Solid State Ionics, 1995. 81(1-2): p. 97-109.
35. P. M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Influence of oxygen surface exchanges on oxygen semi-permeation through  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-d}$  dense membrane*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. 158(8): p. 1-9.
36. A. Vivet, P. M. Geffroy, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet,  *$La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-d}$  perovskite membrane: Oxygen semi-permeation, thermal expansion coefficient and chemical stability under reducing conditions*. Journal of Membrane Science, 2011. 372(1-2): p. 373-379.
37. A. Julian, E. Juste, P. M. Geffroy, V. Coudert, S. Degot, P. Del Gallo, N. Richet and T. Chartier, *Elaboration of  $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-d}/La_{0.8}M_{0.2}FeO_{3-d}$  ( $M = Ca, Sr$  and  $Ba$ ) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing*. Journal of Membrane Science, 2009. 333(1-2): p. 132-140.
38. A. Vivet, P. M. Geffroy, V. Coudert, J. Fouletier, N. Richet and T. Chartier, *Influence of glass and gold sealants materials on oxygen permeation performances in  $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-d}$  perovskite membranes*. Journal of Membrane Science, 2011. 366(1-2): p. 132-138.

**Chapitre IV : Compréhension des  
phénomènes d'échanges de surface à partir  
de la mesure du potentiel chimique de  
l'oxygène à la surface de la membrane**

## Table des matières

I.	Introduction .....	93
II.	Mesures des coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume .....	94
II.1.	Choix du modèle .....	94
II.2.	Mesures de D et k selon les méthodes d'échanges isotopiques et de mesures de flux d'oxygène.....	96
III.	Mesures du potentiel chimique de l'oxygène sur les surfaces de la membrane.....	97
III.1.	Profils du potentiel chimique de l'oxygène à température et gradient de pression partielle d'oxygène constants .....	98
III.2.	Mécanismes limitant le flux d'oxygène .....	99
III.2.1.	Définition des modèles .....	99
III.2.2.	Cas des matériaux LSFG .....	100
III.3.	Paramètres influençant le mécanisme limitant du transport de l'oxygène.....	103
III.3.1.	Effet de la température.....	103
III.3.2.	Effet du gradient de pression partielle d'oxygène .....	105
III.3.2.a	Protocole expérimental de mesures .....	105
III.3.2.b	Mesures avec variation du gradient de $pO_2$ .....	105
IV.	Compréhension des échanges de surface sur le flux d'oxygène en fonction de l'architecture des surfaces des membranes .....	108
IV.1.	Surfaces polies et non polies .....	108
IV.1.1.	Etat de surface .....	108
IV.1.2.	Performances en flux d'oxygène des membranes avec les surfaces polies	109
IV.2.	Surfaces poreuses .....	110
IV.2.1.	Etat de surface.....	110
IV.2.2.	Performances en flux d'oxygène des membranes avec couche poreuse...	111
IV.2.3.	Influence de la nature de la surface développée .....	113
V.	Influence de l'atmosphère environnant la membrane sur l'état de surface.....	114
V.1.	Performances en flux d'oxygène.....	115
V.2.	Etat de surface des membranes .....	116
VI.	Conclusion.....	118
VII.	Références .....	120



## I. Introduction

Le transport de l'oxygène à travers la membrane pérovskite peut être dissocié en plusieurs étapes : la diffusion en volume et les échanges de surface côté atmosphère oxydante et réductrice de la membrane. Dans le chapitre précédent, nous avons montré que ces différentes étapes n'avaient pas la même influence sur la cinétique globale contrôlant le flux d'oxygène à travers la membrane. Le flux d'oxygène est contrôlé par les cinétiques de l'étape la plus lente qui sont :

- Les cinétiques d'échanges de surface côté réducteur : régime de surface pour les taux élevés de substitution en Sr et Ga ( $x, y \geq 0,3$ ),
- les cinétiques d'échanges de surface côté réducteur et de volume : régime mixte pour les faibles taux de substitution en Sr et Ga ( $x, y \leq 0,2$ ).

Pour ces deux cas, les échanges de surface côté réducteur jouent un rôle majeur sur les performances de semi-perméation à l'oxygène de la membrane. Plusieurs paramètres peuvent influencer les cinétiques d'échanges de surface tels que la température, la pression partielle d'oxygène du gaz en contact avec la membrane ou encore le coefficient d'échanges de surface du matériau. Ce coefficient d'échanges de surface dépend des taux de substitution en Sr et Ga dans le matériau. Dans le chapitre III, le coefficient d'échanges de surface ( $k^*$ ) a été mesuré par échanges isotopiques  $O^{16}-O^{18}$ . Ces mesures ont été réalisées sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 atm à haute température. Grâce au système d'électrodes mis en place au SPCTS, il est possible de mesurer le potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane et donc d'en déduire le coefficient d'échanges de surface apparent ( $k_{ex}$ ) sur chaque face de la membrane. Dans ce cas, la mesure du coefficient  $k_{ex}$  est réalisée dans les conditions proches du fonctionnement visé de la membrane, c'est-à-dire sous un gradient important de pression partielle d'oxygène et à haute température (700-1000°C). Il sera donc intéressant de comparer les mesures obtenues par échanges isotopiques ( $k^*$ ,  $D^*$ ) et par semi-perméation à l'oxygène ( $k_{ex}$ ,  $D_O$ ), bien que les deux méthodes reposent sur des conditions expérimentales radicalement différentes.

Au cours de ce chapitre, le potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane sera étudié pour des membranes avec différents taux de substitution en Sr et Ga en fonction de la température et en fonction du gradient de pression partielle d'oxygène. La mesure du potentiel chimique de l'oxygène à la surface permet d'établir le profil de  $pO_2$  à travers la membrane et d'identifier l'étape ou les étapes limitantes. La détermination du régime de

transport de l'oxygène à travers les membranes pérovskites sous gradient de pression partielle d'oxygène permettra d'orienter le développement des nouvelles architectures de membranes. La nature de l'étape limitante sera confirmée en modifiant l'architecture de la membrane à l'aide du dépôt d'une couche poreuse sur les surfaces de la membrane. Enfin, la stabilité chimique des membranes LSFG sera étudiée et validée après des tests de vieillissement sous méthane.

## II. Mesures des coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume

Les coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume peuvent être déterminés à partir des mesures par échanges isotopiques O<sup>16</sup>-O<sup>18</sup> ou à partir des mesures de flux d'oxygène. Différents montages expérimentaux sont utilisés pour réaliser ces mesures et les résultats sont assujettis aux conditions opératoires et aux modèles associés.

### II.1. Choix du modèle

A partir des valeurs de coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume (chapitre III), Bouwmeester [1] définit la notion d'épaisseur critique des membranes pour déterminer le régime de transport de l'oxygène à travers la membrane par l'équation générale (relation 1) :

$$L_c = \frac{D}{k} \quad \text{Relation 1}$$

Cependant, cette expression de  $L_c$  suppose que le transport de l'oxygène vérifie la théorie de Wagner (pour  $D$ ) et un modèle linéaire d'échanges (pour  $k$ ) à la surface de la membrane.

Ainsi, Bouwmeester [1] se place dans l'hypothèse où  $\Delta_{\mu_{O_2}}^{surface} \ll RT$ , c'est-à-dire que nous considérons que le saut de potentiel aux surfaces de la membrane est faible. Le flux d'oxygène est alors exprimé selon le modèle linéaire suivant (relation 2) :

$$J_{O_2} = \frac{C_O k_{ex} \Delta_{\mu_{O_2}}^{surf}}{4RT} \quad \text{Relation 2}$$

Malheureusement, le gradient de  $p_{O_2}$ , utilisé dans notre cas et dans de nombreux cas relevés dans la littérature, est important à travers la membrane, ce qui implique que  $\Delta_{\mu_{O_2}}^{surface} \gg RT$ . Kim [2] et Geffroy [3] partent de cette constatation pour définir le flux

d'oxygène à la surface de la membrane, décrit par le formalisme de Butler-Volmer liant la cinétique de réaction au potentiel chimique appliqué (relations 3 et 4) :

$$J_{O_2} = \frac{1}{2} C_O^{ox} k_O \left( \exp\left(\frac{\mu_{O_2(g)}^{ox}}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_{O_2(s)}^{ox}}{2RT}\right) \right) \quad \text{Relation 3}$$

$$J_{O_2} = \frac{1}{2} C_O^{red} k_O \left( \exp\left(\frac{\mu_{O_2(s)}^{red}}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{\mu_{O_2(g)}^{red}}{2RT}\right) \right) \quad \text{Relation 4}$$

Les travaux de Kim [2, 4] et De Souza [5] montrent clairement que les coefficients  $k^*$  (mesurés par échanges isotopiques) et  $k_{ex}$  (mesurés à partir des potentiels chimiques) ne sont pas équivalents. Ainsi, Maier [6] montre que ces coefficients sont conceptuellement différents car les conditions de mesure pour les différentes méthodes utilisées sont très différentes. Dans un cas, le système est à l'équilibre thermodynamique tandis que dans l'autre cas, le système est dans un état stationnaire et donc hors équilibre. Dans la littérature, le terme  $L_c$  est généralement calculé à partir des valeurs  $D^*$  et  $k^*$ . Nous proposons dans les paragraphes suivants de vérifier que les coefficients  $D^*$  et  $k^*$  mesurés par échanges isotopiques sont bien différents des coefficients  $D_O$  et  $k_{ex}$  mesurés par semi-perméation à l'oxygène. Ainsi, les valeurs de  $L_c$  proposées généralement dans la littérature sont souvent très différentes du  $L_c$  mesuré par semi-perméation.

Par ailleurs, Bouwmeester considère que les cinétiques d'échanges sur les deux surfaces sont identiques. On définit alors  $L_c$  selon la relation 5 :

$$J_{O_2} = \frac{C_O D_O}{4RTL(1+2L_c/L)} \Delta\mu_{O_2}^{total} \quad \text{Relation 5}$$

Cependant, d'après les données présentées dans la littérature,  $k_{ex}$  augmente significativement avec la  $pO_2$  [7]. Il faut donc distinguer les cinétiques d'échanges de surface côté oxydant et réducteur lorsque la membrane est soumise à un gradient important de  $pO_2$ . Les atmosphères à proximité des deux surfaces étant très différentes en  $pO_2$ , nous avons donc généralement  $L_c^{ox} \ll L_c^{red}$ . Il faut alors tenir compte des deux contributions des surfaces dans le calcul de  $L_c$  (relation 6) :

$$J_{O_2} = \frac{C_O D_O}{4RTL(1+L_c^{ox}/L+L_c^{red}/L)} \Delta\mu_{O_2}^{total} \quad \text{Relation 6}$$

ce qui donne après simplification (relation 7) :

$$J_{O_2} = \frac{C_O D_O}{4RTL(1+L_c^{red}/L)} \Delta\mu_{O_2}^{total} \quad \text{Relation 7}$$

L'hypothèse de Bouwmeester selon laquelle les surfaces de la membrane présentent des cinétiques d'échanges de surface équivalentes n'est généralement pas vérifiée dans le cas de gradients importants de  $pO_2$  imposés entre les deux faces de la membrane. Ainsi, nous observons un facteur 2 entre la relation 5 proposée par Bouwmeester et la relation 7 proposée pour notre étude.

## II.2. Mesures de $D$ et $k$ selon les méthodes d'échanges isotopiques et de mesures de flux d'oxygène

Pour déterminer la valeur de  $L_c$  de nos matériaux, des mesures de coefficient d'échanges de surface et de coefficient de diffusion ont été réalisées par deux méthodes différentes :

- Par mesures d'échanges isotopiques  $O^{16}-O^{18}$  :  $D^*$  et  $k^*$
- Par mesures du flux d'oxygène à travers des membranes grâce au système d'électrodes :  $D_O$  et  $k_{ex}$

Ces mesures ont été réalisées sur les matériaux de la famille  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$  avec différents taux de Sr et Ga. L'ensemble des mesures est regroupé dans le tableau 1. La température est fixée à  $900^\circ C$  pour un gradient air/Ar ( $0,21\text{atm}/2.10^{-4}\text{atm}$ ).

Composition des membranes	Volume ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )		Surface oxydante (sous air) ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )		Surface réductrice (sous argon) ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	
	$D_O$	$D^*$ [8]	$k_{ex}^{ox}$	$k_{ox}^*$ [8]	$k_{ex}^{red}$	$k_{red}^*$ [8]
LSFG <sub>9191</sub> <sup>(1)</sup>	$6,58 \cdot 10^{-8}$	$7,70 \cdot 10^{-10}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-7}$	$3,94 \cdot 10^{-8}$	$9,11 \cdot 10^{-9}$
LSFG <sub>8273</sub>	$1,90 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$	$2,33 \cdot 10^{-6}$	$9,30 \cdot 10^{-7}$	$7,40 \cdot 10^{-8}$	$3,52 \cdot 10^{-8}$
LSFG <sub>6491</sub>	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$	$6,84 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$7,56 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-7}$
LSFG <sub>6464</sub>	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$2,30 \cdot 10^{-7}$	$7,70 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$	$9,25 \cdot 10^{-6}$	$4,80 \cdot 10^{-7}$

**Tableau 1 Valeurs comparatives de  $D_O$ ,  $D^*$ ,  $k_{ex}$  et  $k^*$  à  $900^\circ C$  pour différentes compositions LSFG**

<sup>(1)</sup> mesures effectuées à  $926^\circ C$

Nous notons que le coefficient  $D_O$  déterminé à partir des mesures de semi-perméation à l'oxygène est au moins d'un ordre de grandeur supérieur à  $D^*$  et que l'écart entre ces deux valeurs diminue avec le gradient de  $pO_2$  à travers la membrane. Le coefficient  $D_O$  mesuré par semi-perméation à l'oxygène correspond à une valeur moyenne du coefficient de diffusion du matériau sur la plage de  $pO_2$  entre  $0,21 \text{ atm}$  (air) et  $10^{-4} \text{ atm}$  (atmosphère réductrice). Par contre, le coefficient  $D^*$ , mesuré par échanges isotopiques, correspond au coefficient de diffusion de l'oxygène du matériau en équilibre avec une atmosphère donnée, dans notre cas  $0,21 \text{ atm}$ . La concentration en lacunes d'oxygène dans ce matériau augmente fortement sous

atmosphère réductrice. Par exemple, pour le matériau LSFG<sub>8273</sub>, la sous-stoechiométrie en oxygène, notée  $\delta$ , varie de 0,022 à 0,057, sous air et sous argon à 900°C, respectivement.  $D_O$  augmente donc avec la concentration de lacunes d'oxygène ou avec le gradient de  $pO_2$  à travers la membrane, selon la relation 8 :

$$D_O = \frac{C_v}{C_O} D_v \quad \text{Relation 8}$$

où  $C_v$  est la concentration molaire de lacunes d'oxygène ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ),  $C_O$  la concentration molaire d'oxygène ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) et  $D_v$  le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Ceci pourrait expliquer que le coefficient  $D_O$  déterminé par la mesure de flux d'oxygène sur une large gamme de  $pO_2$  est significativement plus grand que  $D^*$  déterminé par échanges isotopiques (Tableau 2).

La différence entre les coefficients  $k_{ex}$  et  $k^*$  peut s'expliquer par la différence d'état de surface entre les deux échantillons. Pour les mesures par échanges isotopiques, les échantillons sont polis alors que pour les mesures de semi-perméation à l'oxygène, la surface est brute sans polissage préalable après frittage. Ces différences d'état de surface peuvent être à l'origine des différences de coefficients d'échanges de surface apparent (Tableau 2).

	LSFG <sub>9191</sub>	LSFG <sub>8273</sub>	LSFG <sub>6491</sub>	LSFG <sub>6464</sub>
$D_O/D^*$	85,45	18,10	12,91	8,48
$k_{ex}^{ox}/k^*_{\text{sous air}}$	4,33	2,51	40,24	19,25
$k_{ex}^{red}/k^*_2$	4,32	2,10	40,21	19,27

**Tableau 2 Différences entre les mesures par semi-perméation à l'oxygène et par échanges isotopiques**

### III. Mesures du potentiel chimique de l'oxygène sur les surfaces de la membrane

Le potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane peut être mesuré à l'aide du système d'électrodes mis en place au SPCTS en collaboration avec le LEPMI et qui a déjà été présenté dans le chapitre II partie III.2.6. La différence de potentiel électrique mesurée entre ces deux électrodes permet, à partir de la loi de Nernst, de déterminer la pression partielle d'oxygène à la surface de la membrane, ou plus exactement l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane. Le potentiel chimique de l'oxygène peut être déterminé pour

chaque partie de la membrane à partir de la relation suivante et des pressions partielles d'oxygène du gaz au voisinage de la surface :

$$\Delta\mu_{O_2} = RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P_{O_2(gaz\ ox)}}\right) \quad \text{Relation 9}$$

### III.1. Profils du potentiel chimique de l'oxygène à température et gradient de pression partielle d'oxygène constants

Le potentiel chimique de l'oxygène a été mesuré sur les surfaces oxydantes et réductrices de différentes membranes pérovskites LSFG avec des taux de substitution en Sr et Ga variant de 0,1 à 0,4. La température est fixée à 900°C pour un gradient de pression partielle en oxygène air/argon enrichi en oxygène ( $p_{O_2}=0,21 \text{ atm}/p_{O_2}=10^{-4} \text{ atm}$ ). Le profil de potentiel chimique de l'oxygène à travers une membrane LSFG<sub>8273</sub>, obtenu à partir des mesures de potentiels électriques, est représenté sur la figure 1.

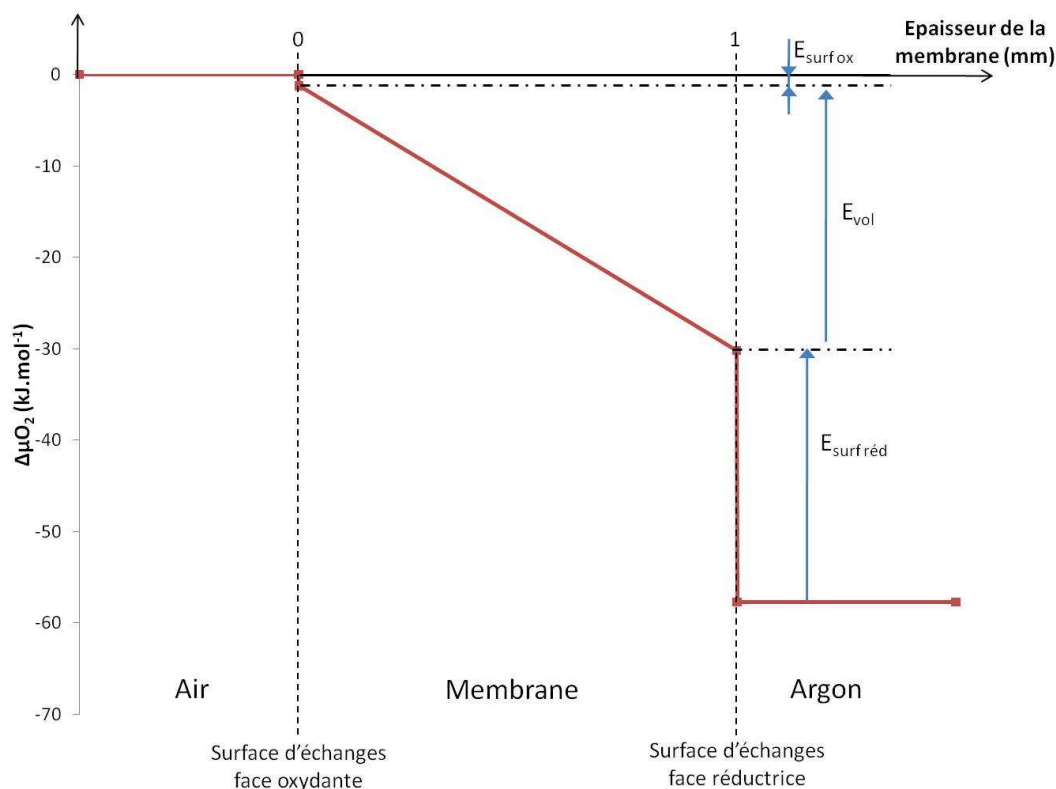
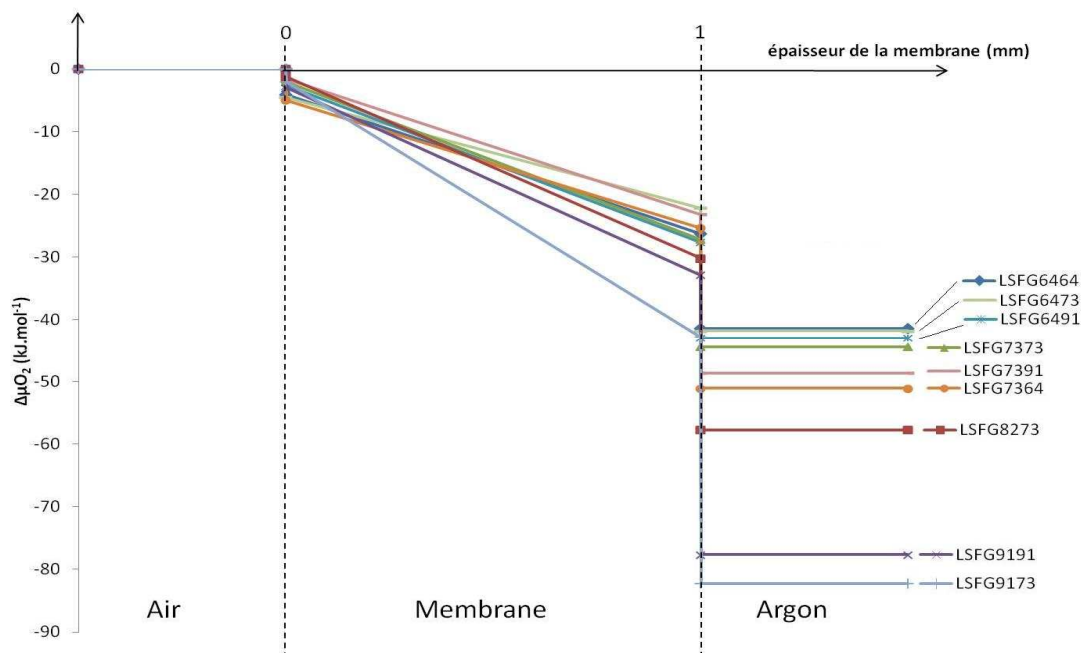


Figure 1 Profil du potentiel chimique de l'oxygène pour une membrane LSFG<sub>8273</sub>

Le profil du potentiel chimique de l'oxygène pour la membrane LSFG<sub>8273</sub> présente deux sauts importants de potentiel  $E_{\text{surf réd}}$  (entre la surface réductrice de la membrane et l'atmosphère environnant la membrane) et  $E_{\text{vol}}$  (entre les deux surfaces de la membrane). Par contre, le saut de potentiel entre la surface oxydante et l'atmosphère oxydante ( $E_{\text{surf ox}}$ ) n'est pas significatif au regard des deux autres contributions. Cela confirme que les échanges de

surface côté oxydant ne correspondent pas à l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane.

Dans un second temps, les profils du potentiel chimique de l'oxygène ont été comparés pour les membranes LSFG avec des taux de substitution en Sr et Ga différents (Figure 2).



**Figure 2** Profils de potentiels chimiques de l'oxygène pour les membranes de la famille LSFG

Le saut de potentiel sur la surface oxydante reste très faible pour l'ensemble des membranes vis-à-vis de la contribution du volume et de la surface réductrice. Nous pouvons en déduire que les échanges de surface côté oxydant jouent un rôle mineur dans le transport de l'oxygène à travers l'ensemble des membranes pérovskites de la famille  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Par contre, les échanges de surface côté réducteur semblent être l'une des étapes limitant le transport de l'oxygène à travers les membranes LSFG. Ce résultat sera discuté et confirmé dans les paragraphes suivants à partir des mesures de  $L_c$ .

### III.2. Mécanismes limitant le flux d'oxygène

Le transport de l'oxygène à travers la membrane est contrôlé par les cinétiques de l'étape la plus lente limitant le flux d'oxygène.

#### III.2.1. Définition des modèles

Le régime de transport de l'oxygène à travers la membrane est généralement défini à partir de la valeur de l'épaisseur critique des membranes. Sa valeur peut être calculée soit à partir des mesures de  $k^*$  et  $D^*$  par échanges isotopiques de l'oxygène (l'approche de

Bouwmeester), soit des mesures de  $k_{ex}$  et  $D_O$ . Une troisième approche peut être envisagée à partir des mesures de potentiels chimiques de l'oxygène réalisées avec le système d'électrodes.

Cette dernière approche est basée sur l'hypothèse où les deux surfaces de la membrane n'ont pas les mêmes cinétiques d'échanges de surface, comme décrit dans la relation 7 précédente.

Nous pouvons définir l'épaisseur critique comme suivant :

si  $L=L_c$ , alors

$$\Delta\mu_{O_2}^{surfaces} = \Delta\mu_{O_2}^{volume} = \frac{1}{2}\Delta\mu_{O_2}^{total} \quad \text{Relation 10}$$

L'épaisseur critique des membranes est alors définie par le rapport des potentiels chimiques de l'oxygène entre les surfaces et le volume :

$$\frac{L_c}{L} = \frac{\Delta\mu_{O_2}^{surfaces}}{\Delta\mu_{O_2}^{volume}} \quad \text{Relation 11}$$

Sachant que  $\Delta\mu_{O_2}^{surf\ red} \gg \Delta\mu_{O_2}^{surf\ ox}$  dans le cas des pérovskites LSFG et que  $L=1$  mm, la relation 11 devient alors après modification :

$$L_c = \frac{\Delta\mu_{O_2}^{surf\ red}}{\Delta\mu_{O_2}^{volume}} \quad \text{Relation 12}$$

### III.2.2. Cas des matériaux LSFG

Les valeurs d'épaisseurs critiques des membranes ont été calculées à partir des trois approches définies précédemment : échanges isotopiques, flux d'oxygène et potentiels chimiques de l'oxygène (Tableau 3). Les mesures sont réalisées à 900°C.

Composition de la membrane	Echanges isotopiques $L_c=D^*/k^*$ (mm)		Flux d'oxygène $L_c=D_O/k_{ex}$ (mm)		Potentiels chimiques $L_c= \Delta\mu_{O_2}^{surf} / \Delta\mu_{O_2}^{volume}$ avec $L=1$ mm (mm)	
	$L_c^{ox}$	$L_c^{red}$	$L_c^{ox}$	$L_c^{red}$	$L_c^{ox}$	$L_c^{red}$
LSFG <sub>9191</sub> <sup>(1)</sup>	0,02	0,84	0,38	16,70	0,11	1,55
LSFG <sub>8273</sub>	0,11	0,82	2,99	25,81	0,04	0,95
LSFG <sub>6491</sub>	0,65	5,86	0,21	1,88	0,11	0,62
LSFG <sub>6464</sub>	0,58	4,79	0,22	4,01	0,18	0,68

Tableau 3 Valeurs de  $L_c$  selon le modèle utilisé <sup>(1)</sup> mesures effectuées à 926°C)



Quelle que soit la méthode utilisée,  $L_c^{ox}$  est très faible, ce qui confirme que le mécanisme de transport de l'oxygène sur cette surface n'est pas limité par les échanges de surface. L'hypothèse  $L_c^{red} \gg L_c^{ox}$  est donc vérifiée.

Par contre, les valeurs de l'épaisseur critique calculées pour la surface réductrice diffèrent fortement selon le modèle utilisé :

- Les valeurs de  $L_c$  obtenues à partir des mesures de flux d'oxygène sont très élevées par rapport à celles obtenues à partir des profils de  $pO_2$  à travers la membrane. En effet, l'expression de  $L_c$  à partir de  $D_O$  et  $k_{ex}$  est valable si nous vérifions un modèle d'échanges de surface linéaire ou  $\Delta\mu_{O_2}^{surf} \ll RT$ . Malheureusement, dans notre cas  $\Delta\mu_{O_2}^{surf} \gg RT$  et l'expression de  $L_c$  proposée n'est alors plus valable. Ceci explique la différence entre les valeurs de  $L_c$  obtenues à partir des échanges isotopiques de celles obtenues par semi-perméation à l'oxygène (Tableau 3).

- A partir des mesures de gradient d'activité de l'oxygène à la surface de la membrane, le flux d'oxygène à travers les membranes LSFG semble être contrôlé par un régime mixte. Les valeurs de  $L_c$  obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par échanges isotopiques. L'intérêt de calculer  $L_c$  directement à partir du profil de  $pO_2$  de la membrane est de s'affranchir du type de modèle utilisé pour le transport de l'oxygène à travers la membrane. Une mesure de  $L_c$  à partir du rapport  $\Delta\mu_{O_2}^{surf}/\Delta\mu_{O_2}^{vol}$  apparaît donc plus pertinente que les deux mesures précédentes à partir de  $D^*$ ,  $k^*$  et  $D_O$ ,  $k_{ex}$ . Néanmoins, le gradient de  $pO_2$  à travers la membrane diffère fortement selon les performances en semi-perméation à l'oxygène du matériau. Une membrane avec un flux élevé d'oxygène telle que LSFG<sub>6464</sub> aura un gradient de  $pO_2$  plus faible qu'une membrane avec un faible flux d'oxygène telle que LSFG<sub>9191</sub> (Figure 3).

$\Delta\mu^{total}$  dépend donc des performances en semi-perméation des membranes. Il faudrait donc idéalement travailler à gradient de  $pO_2$  constant pour avoir une étude comparative précise entre les différents matériaux de membrane.

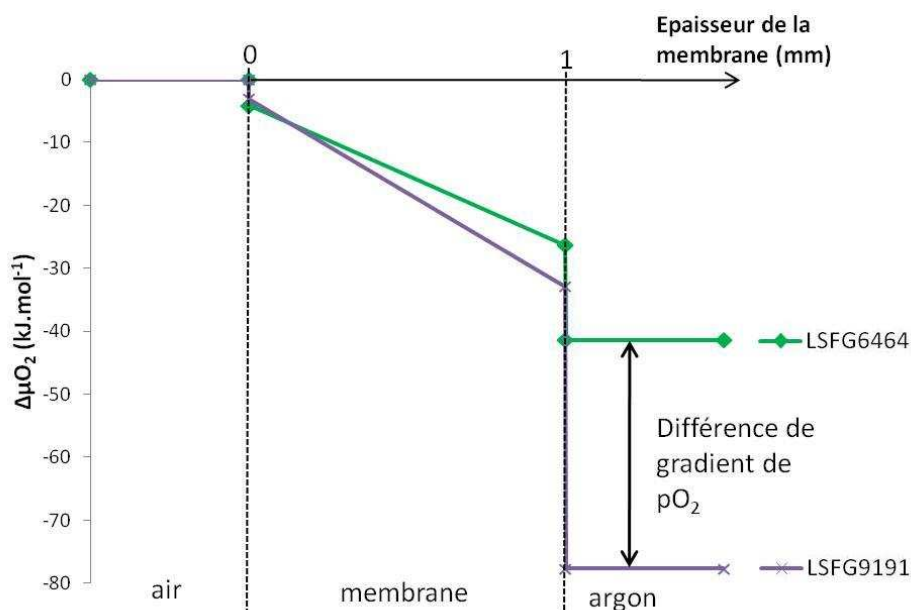


Figure 3 Différence de gradient de  $pO_2$  selon les performances en flux d'oxygène des membranes

- A partir des mesures réalisées par échanges isotopiques, le flux d'oxygène traversant les membranes LSFG<sub>9191</sub> et LSFG<sub>8273</sub> semble être contrôlé par un régime mixte (volume + surface) alors que le flux traversant les membranes LSFG<sub>6491</sub> et LSFG<sub>6464</sub> semble être contrôlé par les échanges de surface côté réducteur. La valeur de  $k^*_{red}$  est donc calculée à partir de la valeur de  $k^*_{ox}$  mesurée sous  $pO_2=0,21$  atm et selon une loi linéaire en puissance  $1/2$  décrite par De Souza [5].

$$k^* \propto pO_2^{1/2}$$

Relation 13

Nous supposons donc que le système est à l'équilibre thermodynamique, ce qui n'est pas le cas lors des mesures de  $D_O$  et  $k_{ex}$  où le système est en régime stationnaire sous l'action d'un gradient de  $pO_2$ . La valeur de  $k_{ex}^{red}$  du matériau est donc différente de  $k^*_{red}$  calculée à partir des mesures par échanges isotopiques. La même constatation reste valable pour les coefficients de diffusion  $D^*$  et  $D_O$ . La membrane est soumise à un gradient de  $pO_2$ , ce qui implique que la concentration de lacunes d'oxygène n'est pas homogène dans tout le volume de la membrane, tandis que la membrane est à l'équilibre avec  $pO_2=0,21$  atm lors des mesures par échanges isotopiques. Le flux d'oxygène calculé selon l'équation de Wagner et à partir de  $D^*$  est ainsi d'un ordre de grandeur inférieur à celui mesuré (Tableau 4).

Composition membrane	JO <sub>2</sub> calculé à partir de D* (mol.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	JO <sub>2</sub> calculé à partir de D <sub>O</sub> (mol.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	JO <sub>2</sub> mesuré (mol.cm <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
LSFG <sub>9191</sub>	1,33.10 <sup>-12</sup>	2,21.10 <sup>-10</sup>	7,33.10 <sup>-11</sup>
LSFG <sub>8273</sub>	1,82.10 <sup>-11</sup>	9,76.10 <sup>-10</sup>	1,67.10 <sup>-10</sup>
LSFG <sub>6491</sub>	1,91.10 <sup>-10</sup>	7,01.10 <sup>-9</sup>	2,92.10 <sup>-9</sup>
LSFG <sub>6464</sub>	3,98.10 <sup>-10</sup>	9,46.10 <sup>-9</sup>	3,83.10 <sup>-9</sup>

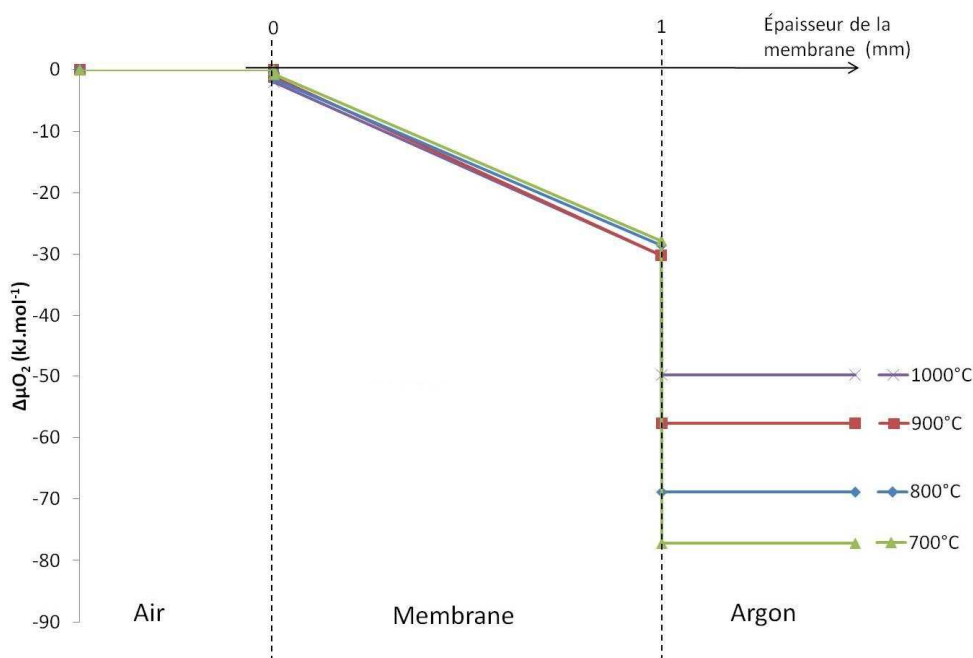
**Tableau 4 Flux d'oxygène calculés à partir de D\* et D<sub>O</sub> mesurés sous gradient de pO<sub>2</sub>, sans prendre en compte les cinétiques d'échanges à la surface de la membrane**

Finalement, les trois modèles utilisés pour calculer L<sub>c</sub> reposent sur certaines hypothèses qui ne sont pas toujours vérifiées. Seule la valeur de L<sub>c</sub> calculée à partir du gradient de potentiel chimique en surface et en volume nous semble pertinente car (i) la valeur de L<sub>c</sub> est indépendante des modèles de transport utilisés en volume et en surface, (ii) la valeur de L<sub>c</sub> est calculée à partir de données dans les conditions d'utilisation de la membrane. Cependant, l'ensemble des valeurs obtenues de L<sub>c</sub> montre que le flux d'oxygène est contrôlé, au moins partiellement, par les échanges de surface côté réducteur. Cette hypothèse sera alors vérifiée expérimentalement en modifiant l'état de surface des membranes dans la partie IV de ce chapitre.

### III.3. Paramètres influençant le mécanisme limitant du transport de l'oxygène

#### III.3.1. Effet de la température

Le potentiel chimique de l'oxygène sur les deux faces des membranes LSFG a été mesuré en faisant varier la température, par pas de 100°C, tout en gardant un gradient de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane imposé par les deux atmosphères, air et argon respectivement. La température de la membrane est déterminée par la moyenne des deux thermocouples placés de chaque côté de la membrane. Les variations de profils de potentiels chimiques de l'oxygène en fonction de la température sont représentées dans la Figure 4 pour la membrane LSFG<sub>8273</sub>.



**Figure 4 Profils de potentiels chimiques de l'oxygène pour une membrane LSFG<sub>8273</sub> à différentes températures**

Nous constatons que la pression partielle d'oxygène dans le gaz côté réducteur de la membrane augmente avec la température car le flux d'oxygène traversant la membrane correspond à un phénomène thermoactivé [9, 10]. L'enrichissement en oxygène de l'argon augmente avec la température, ce qui conduit à diminuer le gradient de  $pO_2$  à travers la membrane.

La figure 4 montre que les variations de température n'ont pas ou peu d'influence sur le potentiel chimique de l'oxygène sur la surface oxydante et réductrice de la membrane. Un abaissement de la température correspond à une augmentation du saut de potentiel chimique de l'oxygène entre la surface réductrice de la membrane et le gaz côté réducteur. La contribution de la surface réductrice diminue donc avec l'augmentation de la température, ou en d'autres termes  $L_c$  augmente quand la température diminue.

Le tableau 5 reprend les valeurs de potentiel chimique établies à partir des mesures de pression partielle d'oxygène aux surfaces de la membrane LSFG<sub>8273</sub> en fonction de la température. Nous avons établi à partir des mesures d'échanges isotopiques que l'épaisseur critique des membranes pour la membrane LSFG<sub>8273</sub> à 900°C ( $L_c^{red}=0,95$  mm) correspondait à un régime mixte de transport de l'oxygène à travers la membrane. C'est-à-dire que la diffusion de l'oxygène en volume de la membrane et les échanges de surfaces côté réducteur contrôlent dans les mêmes proportions le transport de l'oxygène à travers la membrane.  $L_c^{red}$  diminue avec la température de 1,83 à 0,70 pour 700°C et 1000°C respectivement. Cette variation de

$L_c$  avec la température se traduit par une évolution des mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane, passant d'un mécanisme contrôlé par un régime mixte à haute température à un mécanisme contrôlé par la surface réductrice à basse température.

Température (°C)	Volume		Surface réductrice		$L_c^{red}$ (mm)
	$\Delta\mu_{O_2 \text{ volume}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D_{O_2}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta\mu_{O_2 \text{ surf red}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$k_{ex}^{red}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	
1000	28,13	$2,7.10^{-7}$	19,65	$3,7.10^{-6}$	0,70
900	28,94	$6,7.10^{-8}$	27,53	$6,3.10^{-7}$	0,95
800	27,05	$1,2.10^{-8}$	40,33	$5,4.10^{-8}$	1,49
700	27,03	$1,4.10^{-9}$	49,37	$3,3.10^{-9}$	1,83

**Tableau 5** Différence de potentiels chimiques dans le volume et à la surface réductrice d'une membrane LSFG<sub>8273</sub> en fonction de la température

### III.3.2. Effet du gradient de pression partielle d'oxygène

Le potentiel chimique de l'oxygène à travers une membrane LSFG<sub>8273</sub> a été mesuré en faisant varier la pression partielle d'oxygène dans le gaz oxydant de la membrane, tout en gardant une température constante de 900°C pour la membrane.

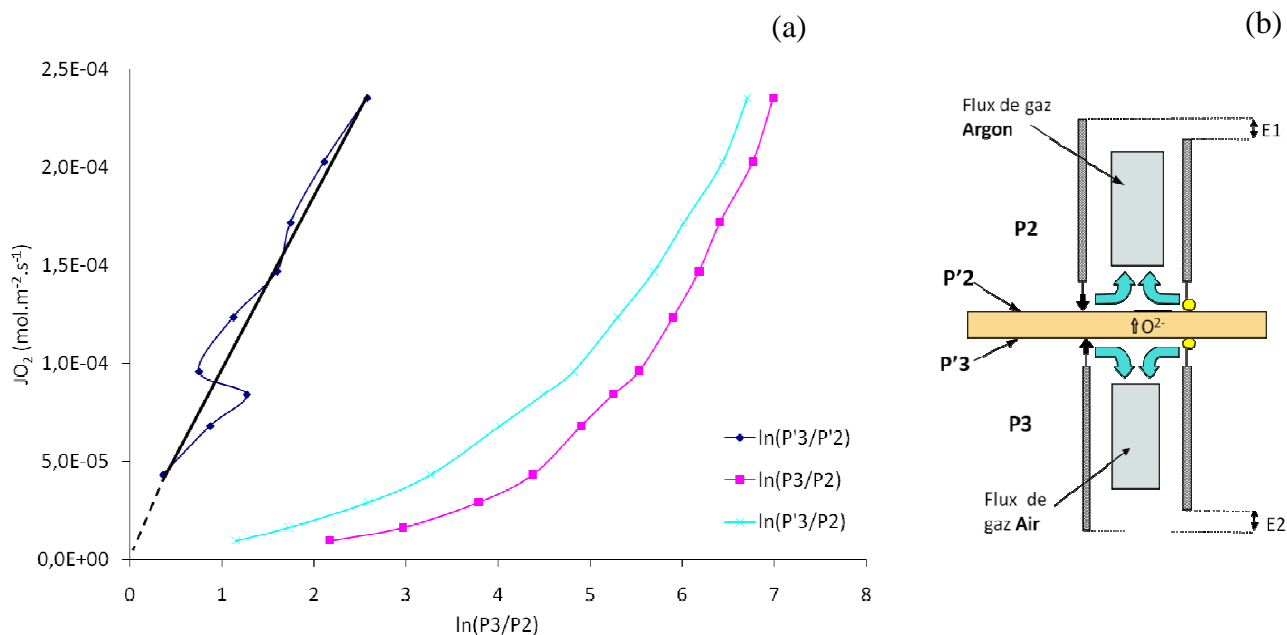
#### III.3.2.a Protocole expérimental de mesures

Nous avons fait varier l'atmosphère de travail pour la chambre contenant le gaz oxydant de 0,5 atm à  $3,6.10^{-4}$  atm en partant d'une atmosphère riche en oxygène et en l'appauvrissant.

Pour la plage des pressions partielles d'oxygène comprise entre 0,5 atm et  $8,4.10^{-3}$  atm, la  $p_{O_2}$  visée est obtenue par des mélanges de gaz (oxygène et azote) grâce à des débitmètres massiques, tout en gardant un débit de gaz constant de 100 mL.min<sup>-1</sup> côté atmosphère oxydante. Pour la plage des  $p_{O_2}$  plus faibles, le gaz porteur utilisé est de l'azote qui est ensuite enrichi à l'aide d'une pompe à oxygène. Il est alors possible d'obtenir la  $p_{O_2}$  souhaitée en imposant un courant d'intensité I sur la pompe à oxygène (voir chapitre II). Les mesures sont réalisées après 24h de mise à l'équilibre pour chaque point.

#### III.3.2.b Mesures avec variation du gradient de $p_{O_2}$

Les mesures de flux d'oxygène en fonction du gradient d'oxygène imposé à la membrane sont représentées sur la figure 5. Les différentes contributions des deux surfaces de la membrane ont pu être dissociées de l'ensemble de la membrane grâce au système d'électrodes.



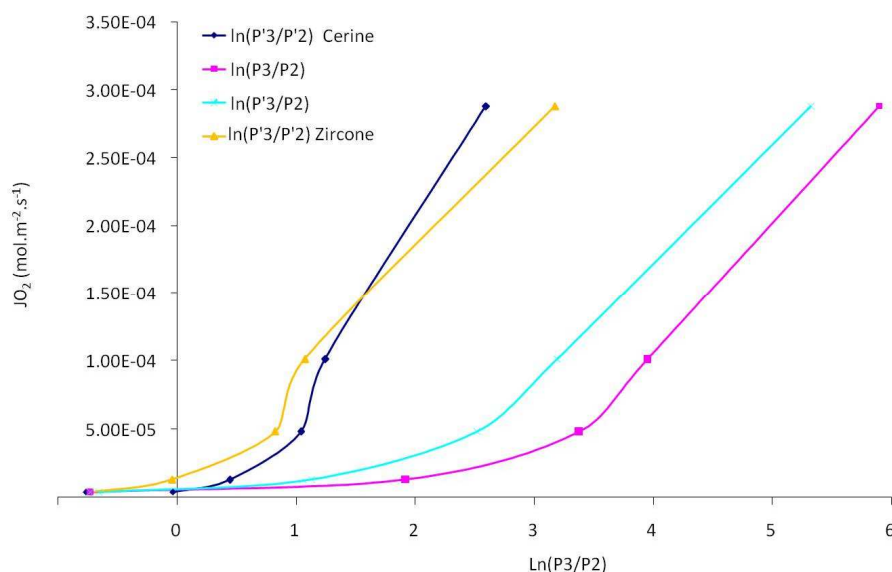
**Figure 5 (a) Flux d'oxygène pour LSGF<sub>8273</sub> en fonction de du gradient de pO<sub>2</sub> imposé à la membrane**  
**(b) Rappel des différentes pO<sub>2</sub> par rapport à la membrane**

P3' est la pression partielle d'oxygène équivalente à la surface oxydante. Or,  $\ln(P'3/P'2) \approx \ln(P_3/P_2)$  puisque la surface oxydante n'a que très peu d'influence sur le flux d'oxygène quelque soit le gradient de pO<sub>2</sub> imposé à la membrane. Par contre,  $\ln(P'3/P'2) \neq \ln(P_3/P_2)$ , puisque les échanges à la surface réductrice ont une influence significative sur le transport de l'oxygène à travers la membrane. La surface réductrice est bien l'étape limitant le transport de l'oxygène.

La courbe  $\ln(P'3/P'2)$  représente la variation du gradient de pO<sub>2</sub> à travers le volume de la membrane en fonction du flux d'oxygène. Cette courbe peut être assimilée à une droite passant par l'origine si nous vérifions la loi de Wagner avec  $D_O$  supposé constant.

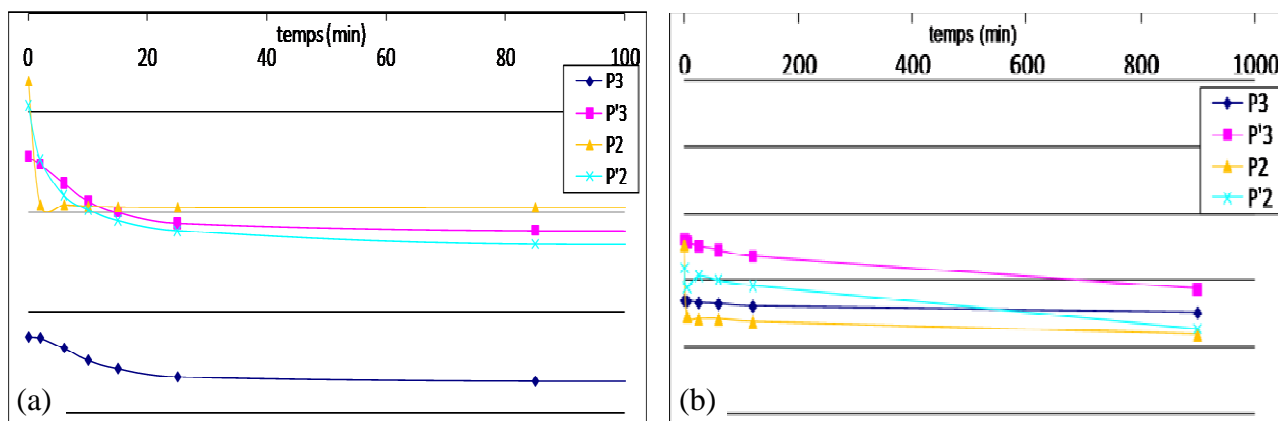
Nous observons que les mesures de P'3 présentent une incertitude de mesure importante. Deux hypothèses peuvent expliquer ces variations : (i) la pointe en zircon réagit avec la surface de la membrane, (ii) les cinétiques de mise à l'équilibre de la membrane sous faible gradient de pO<sub>2</sub> sont très longues.

La première hypothèse a été vérifiée en utilisant une pointe de nature différente, en cérine (Figure 6). Les valeurs obtenues pour les deux natures de pointes sont très proches, ce qui montre qu'il n'y a pas d'influence entre les deux matériaux utilisés.



**Figure 6 Influence de la nature des pointes sur les mesures de  $pO_2$  aux surfaces de  $LSFG_{8273}$  en fonction du gradient de  $pO_2$**

Concernant la seconde hypothèse, nous observons que les cinétiques de mise à l'équilibre de la surface sont de courtes durées à  $900^\circ\text{C}$  pour un fort gradient d'oxygène à travers la membrane de type air/argon mais elles passent à plusieurs jours, voire semaines, pour les très faibles gradients de  $pO_2$  ( $<10^{-4}$  atm) (Figure 7). Ces mesures ont été effectuées en faisant varier brutalement la  $pO_2$  dans la chambre côté réducteur de la membrane, ce qui a pour effet de modifier le gradient de  $pO_2$  à travers la membrane. Les activités de l'oxygène à la surface de la membrane et dans les gaz ont été mesurées en fonction du temps en vue de suivre les cinétiques de mise à l'équilibre de la membrane. La figure 7 montre des temps de mise à l'équilibre de l'ordre de 30 à 40 minutes lorsque la  $pO_2$  passe de 0,21 à  $1,2\cdot 10^{-2}$  atm. Par contre, le temps de mise à l'équilibre augmente considérablement lorsque la  $pO_2$  diminue, jusqu'à plus d'une journée.



**Figure 7 Cinétiques de mise à l'équilibre pour (a) un fort gradient de  $pO_2$  et (b) un faible gradient de  $pO_2$**

Ainsi, l'utilisation d'une pointe avec une micro-jauge interne permettrait de s'affranchir du gradient de  $pO_2$  dans le gaz proche de la surface et donc d'avoir des mesures plus fiables et plus précises. Ce type de pointes serait particulièrement intéressant pour améliorer encore les mesures d'activité de l'oxygène à la surface de la membrane.

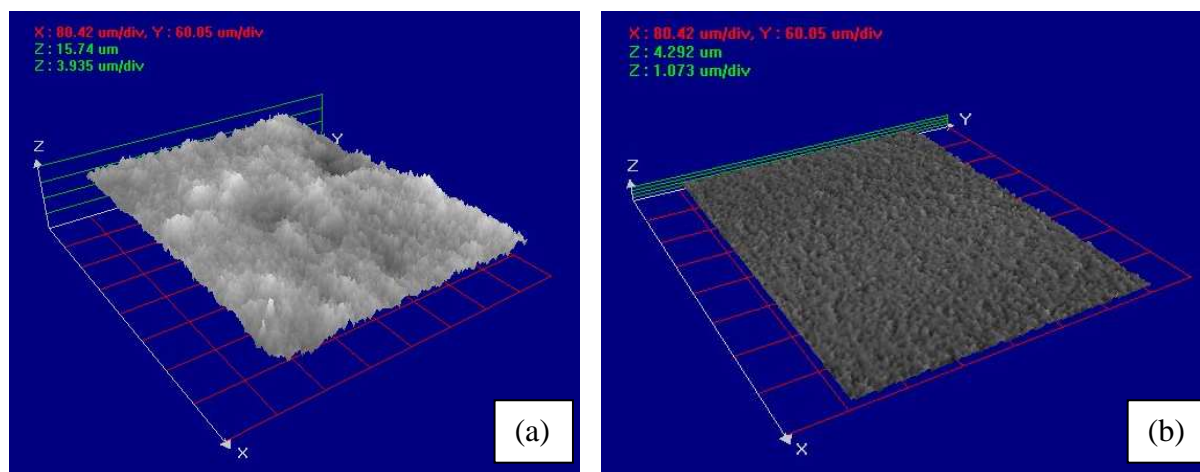
## IV. Compréhension des échanges de surface sur le flux d'oxygène en fonction de l'architecture des surfaces des membranes

L'état de surface des membranes joue un rôle majeur sur les performances en semi-perméation à l'oxygène des membranes. Il dépend du procédé de fabrication de la membrane et en particulier du polissage ou non de ses surfaces. Les échanges de surface dépendent aussi de l'état de surface des membranes. Ainsi, cet état de surface des membranes doit être contrôlé et comparable si nous souhaitons comparer les performances des matériaux.

### IV.1. Surfaces polies et non polies

#### IV.1.1. Etat de surface

Le polissage d'une membrane LSF<sub>8273</sub> a été réalisé jusqu'à une taille de particules abrasives de  $1/4 \mu\text{m}$ . Le microscope interférométrique permet d'élaborer des cartographies en 3D d'une surface et de mesurer la rugosité moyenne de cette surface. Les cartographies de la figure 8 représentent une membrane pérovskite après frittage (Figure 8a) et sur une membrane ayant subi un polissage à  $0,3 \mu\text{m}$  (Figure 8b).



**Figure 8 Représentations 3D obtenues par microscope interféromètre : (a) membrane après frittage, (b) membrane après polissage**

Après polissage, la rugosité de la surface de la membrane est nettement plus faible,  $Ra=0,25 \mu\text{m}$  contre  $Ra=0,79 \mu\text{m}$  pour les surfaces polies et non polies, respectivement.



Néanmoins, cette méthode ne permet pas de quantifier la surface réellement développée par la rugosité de surface.

#### IV.1.2. Performances en flux d'oxygène des membranes avec les surfaces polies

Le polissage à  $0,3 \mu\text{m}$  d'une membrane  $\text{LSFG}_{8273}$  a été réalisé. Les profils des potentiels chimiques de l'oxygène à travers les membranes de membranes  $\text{LSFG}_{8273}$  polies et non polies à  $900^\circ\text{C}$  sont représentés figure 9. Quel que soit l'état de surface, la surface oxydante n'est pas modifiée et reste toujours non limitante pour le mécanisme de transport de l'oxygène. Par contre, lorsque la surface réductrice est polie, le flux d'oxygène traversant la membrane est plus élevé et le gradient de potentiel chimique total à travers la membrane est donc plus faible.

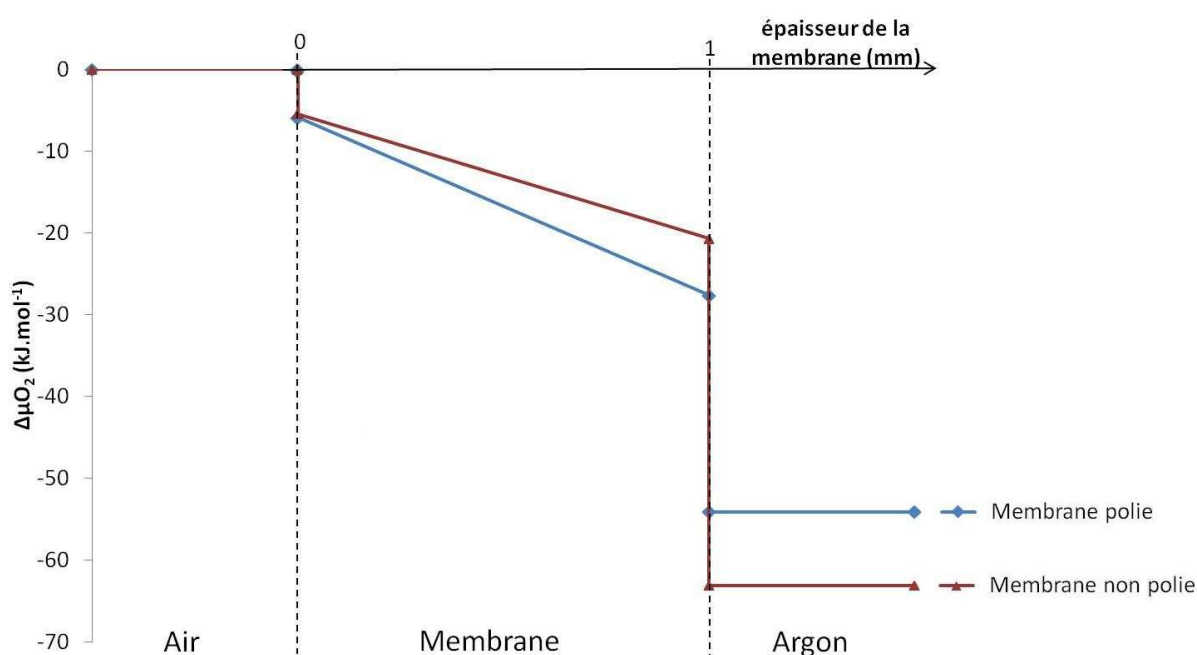


Figure 9 Influence du polissage sur le potentiel chimique de l'oxygène pour  $\text{LSFG}_{8273}$  à  $900^\circ\text{C}$

Le gradient de  $p_{\text{O}_2}$  sur la surface réductrice diminue avec le polissage, ce qui se traduit par une amélioration des échanges de surface. Ce résultat semble contradictoire car le polissage devrait réduire la surface d'échanges et non l'augmenter. Nous supposons ici que le polissage permet d'éliminer les éventuelles pollutions de surface ou la ségrégation d'espèces chimiques comme le gallium à la surface à l'issue de l'étape de frittage.

Membrane	Volume			Surface oxydante			Surface réductrice			Flux
	$\Delta\mu_{O_2 \text{ vol}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D_{O_2}$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\mu_{O_2 \text{ ox}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$k_{\text{ex}}^{\text{ox}}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\mu_{O_2 \text{ réd}}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$k_{\text{ex}}^{\text{red}}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Non polie	17,36	$1,9.10^{-7}$	180	5,34	$2,3.10^{-6}$	135	38,22	$7,4.10^{-8}$	211	154
polie	23,05	$2,1.10^{-7}$	151	5,20	$3,0.10^{-5}$	159	24,20	$2,1.10^{-6}$	224	130

**Tableau 6 Différence de potentiels chimiques et énergies d'activation apparentes dans le volume et à la surface réductrice d'une membrane LSFG<sub>8273</sub> en fonction de l'état de polissage de la surface**

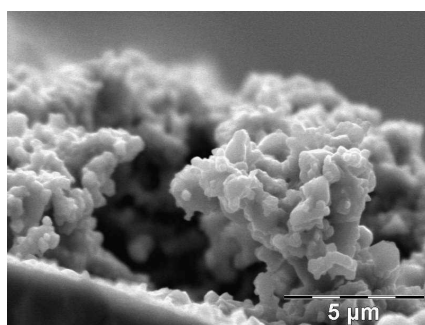
Nous remarquons que le gradient de  $p_{O_2}$  à travers le volume est lui aussi modifié lorsque les surfaces de la membrane sont polies, 38,22 kJ.mol<sup>-1</sup> et 24,20 kJ.mol<sup>-1</sup> pour les membranes non polies et polies, respectivement (Tableau 6). En effet, lorsque les échanges de surface sont améliorés, le flux d'oxygène traversant la membrane est plus élevé, ce qui se traduit par un gradient de  $p_{O_2}$  plus important en volume et plus faible à la surface de la membrane. Par contre, le coefficient de diffusion reste quant à lui peu comparable car le volume de la membrane n'est pas modifié.

## IV.2. Surfaces poreuses

Pour modifier l'état de surface des membranes, il est possible d'enlever de la matière, comme par polissage mais il est également envisageable de rajouter de la matière en surface, comme par dépôt d'une couche sur la membrane.

### IV.2.1. Etat de surface

La surface de la membrane peut être développée en déposant une couche poreuse par sérigraphie (Figure 10). Cette couche poreuse, composée de grains à structure pérovskite, est préfrittée sur la membrane dense. Les analyses MEB n'ont pas permis d'observer d'interface entre le support et la couche poreuse.



**Figure 10 Image MEB d'une couche poreuse déposée par sérigraphie**

La surface de la membrane avec une couche poreuse est bien supérieure à celle d'une membrane dense «classique» mais reste difficilement quantifiable par analyse MEB ou BET.

#### IV.2.2. Performances en flux d'oxygène des membranes avec couche poreuse

En vue de vérifier l'influence des surfaces d'échanges sur les performances en flux d'oxygène des membranes et de valider les hypothèses de régime mixte ou de surfaces côté réducteur de transport de l'oxygène, les surfaces d'une membrane pérovskite LSGF<sub>8273</sub> ont été développées par le dépôt d'une couche sérigraphiée LSGF<sub>7373</sub> (Figure 11). Ce dépôt a pour but d'augmenter la surface d'échanges entre le gaz et la surface de la membrane, soit de modifier le coefficient  $k_{ex}$  apparent.

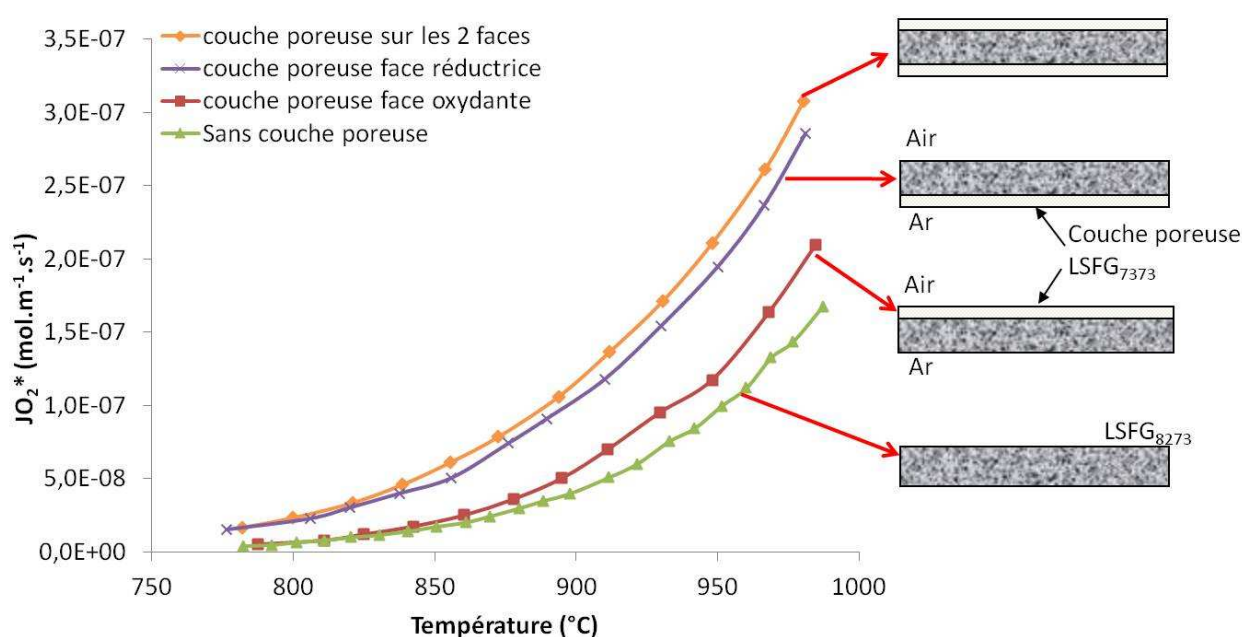


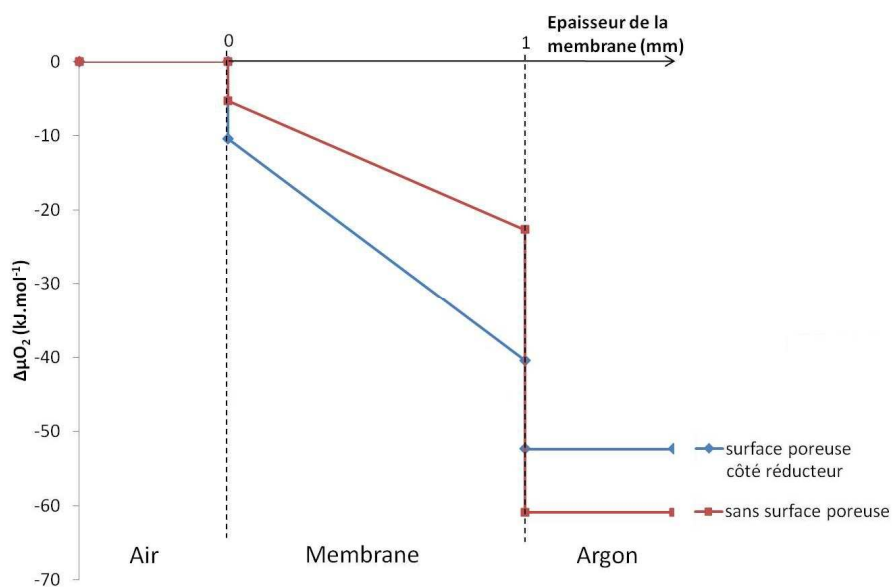
Figure 11 Influence d'une couche poreuse LSGF<sub>7373</sub> sur la semi-perméation à l'oxygène

Le flux d'oxygène n'augmente pas significativement avec la couche poreuse déposée sur la surface oxydante. Par contre, le flux augmente significativement avec le développement de la surface réductrice. Ce résultat confirme que les échanges de surface côté réducteur de la membrane limitent le transport de l'oxygène à travers la membrane. De plus, lorsque la surface réductrice est développée, l'énergie d'activation apparente change de 186 à 137 kJ.mol<sup>-1</sup> (Tableau 7). Le mécanisme de transport de l'oxygène à travers la membrane est donc bien modifié par une amélioration des échanges de surface.

	Sans couche poreuse	Couche poreuse face oxydante	Couche poreuse face réductrice	Couche poreuse sur les 2 faces
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	196	186	137	135

**Tableau 7 Energies d'activation apparentes selon la surface développée**

Cette assertion peut être confirmée à partir du profil du potentiel chimique de l'oxygène entre une membrane LSFG<sub>8273</sub> sans couche poreuse et une membrane LSFG<sub>8273</sub> avec couche poreuse LSFG<sub>7373</sub> (Figure 12). Le saut de potentiel chimique de la surface réductrice est fortement diminué, de 38,22 à 11,88 kJ.mol<sup>-1</sup>, lorsqu'une couche poreuse est déposée à la surface de la membrane. Les échanges de surface sont donc améliorés de  $7,4 \cdot 10^{-8}$  à  $5,7 \cdot 10^{-6}$  kJ.mol<sup>-1</sup> sans et avec couche poreuse sur la membrane, respectivement (Tableau 8). Cette amélioration de  $k_{ex}$  apparent s'accompagne naturellement d'une augmentation du gradient de potentiel chimique de l'oxygène du volume et de la surface côté oxydant, de 17,36 à 30,08 kJ.mol<sup>-1</sup>, car le flux d'oxygène augmente.


**Figure 12 Profils de potentiels chimiques de l'oxygène selon l'état de surface**

Une valeur de  $L_c$  supérieure à 1 correspond à un flux d'oxygène contrôlé d'avantage par les échanges de surface, tandis qu'une valeur de  $L_c$  inférieure à 1 correspond à un flux d'oxygène contrôlé d'avantage par la diffusion en volume (Tableau 8). Dans le cas de la membrane LSFG<sub>8273</sub>, le flux est bien contrôlé par un régime mixte qui passe d'un régime contrôlé majoritairement par les surfaces à un régime contrôlé majoritairement par le volume lorsque l'on vient déposer une couche poreuse côté réducteur.

	Surface oxydante		Volume		Surface réductrice		$L_c = \frac{\Delta\mu O_2^{surf}}{\Delta\mu O_2^{vol}}$ (mm)
	$\Delta\mu O_2^{ox}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$k_{ex}^{ox}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta\mu O_2^{vol}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$D_O$ (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$\Delta\mu O_2^{red}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$k_{ex}^{red}$ (cm.s <sup>-1</sup> )	
Avec couche poreuse	10,41	$8,5 \cdot 10^{-5}$	30,08	$2,2 \cdot 10^{-7}$	11,88	$5,7 \cdot 10^{-6}$	0,74
Sans couche poreuse	5,34	$2,3 \cdot 10^{-6}$	17,36	$1,9 \cdot 10^{-7}$	38,22	$7,4 \cdot 10^{-8}$	2,51

**Tableau 8 Valeurs de  $L_c$  pour différents états de surfaces**

Quand nous modifions les cinétiques d'échanges à la surface de la membrane LSGF<sub>8273</sub>, nous modifions finalement l'ensemble du profil de pO<sub>2</sub> à travers la membrane. Ainsi, les coefficients  $k_{ex}$  et  $D_O$  sont fortement liés du fait de la forte interaction entre les mécanismes de volume et de surface. Il est parfois difficile d'extrapoler les coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume en fonction du gradient de pO<sub>2</sub> car ces coefficients dépendent fortement de la pO<sub>2</sub> ou de l'activité de l'oxygène dans le matériau.

#### IV.2.3. Influence de la nature de la surface développée

Pour améliorer le flux d'oxygène traversant la membrane, un matériau avec un coefficient d'échanges de surface élevé, par exemple un matériau à base de nickel ou cobalt, peut être déposé sur la surface de la membrane [11]. L'influence d'une couche catalytique poreuse déposée sur la surface réductrice de la membrane a donc été étudiée.

Une couche poreuse de structure pérovskite La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ni<sub>0,3</sub>O<sub>3-δ</sub> a été déposée par sérigraphie sur la surface réductrice de la membrane. Le nickel est bien connu comme catalyseur pour le reformage du méthane et serait intéressant pour une application CMR [12-15]. L'ajout de nickel dans une structure pérovskite permet dans notre cas d'améliorer les cinétiques d'échanges de surface du matériau.

Les performances d'une membrane dense LSGF<sub>8273</sub> avec une couche poreuse à base de catalyseur au nickel ou de gallium ont été étudiées et comparées (Figure 13). La couche poreuse a été déposée sur la surface réductrice des membranes.

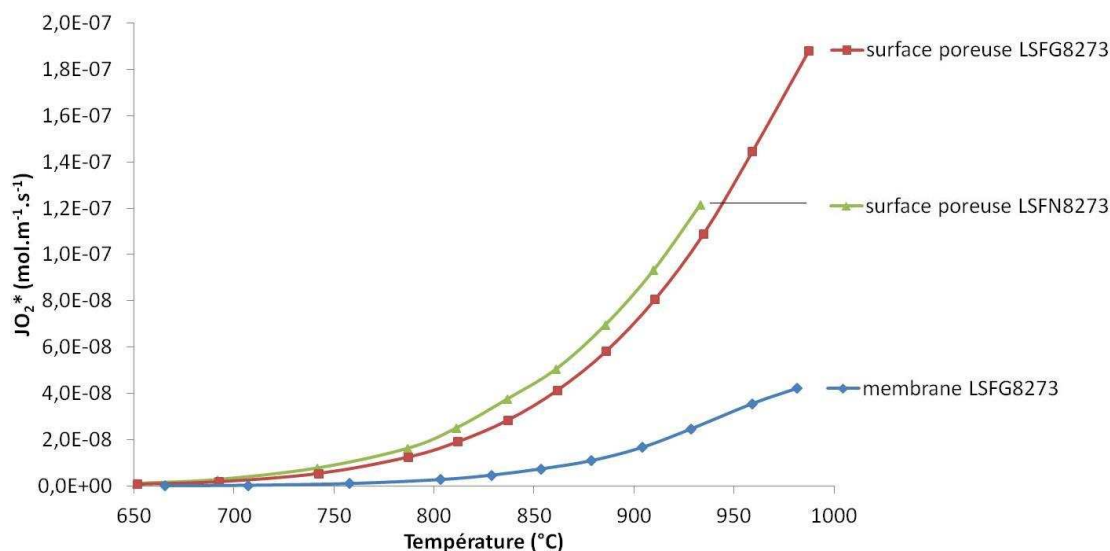


Figure 13 Influence de la couche poreuse LSFN<sub>8273</sub> sur le flux d'oxygène

La membrane sur laquelle est déposée la couche poreuse LSFN<sub>8273</sub> possède un flux comparable à une membrane LSF8<sub>273</sub> sur laquelle est déposée une couche poreuse LSF8<sub>273</sub>. A 900°C, le flux des membranes avec une couche poreuse est 4-5 fois supérieur à une membrane non sérigraphiée.

Cette augmentation du flux d'oxygène peut être expliquée soit par une augmentation de la surface d'échanges effective grâce à la couche poreuse, soit par une augmentation des cinétiques d'échanges de la désorption de l'oxygène liée à la présence du nickel [16].

La nature de la couche poreuse a donc une influence sur les cinétiques d'échanges de surface et ainsi sur les performances de la membrane.

Le flux d'oxygène augmente plus de 4 fois en modifiant la surface côté réducteur alors que l'on observait initialement un régime mixte pour la membrane LSF8<sub>273</sub>. Nous supposons alors qu'une modification des échanges de surface côté réducteur conduit à une modification du profil de pO<sub>2</sub> à travers la membrane ainsi que du coefficient de diffusion moyen D<sub>O</sub> à travers la membrane. Il est alors difficile de prévoir la nature de l'étape limitante lorsque nous modifions k<sub>ex</sub> ou D<sub>O</sub> en jouant sur l'architecture de la membrane.

## V. Influence de l'atmosphère environnant la membrane sur l'état de surface

Pour l'application de reformage du méthane, la membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène très sévère 0,21/10<sup>-19</sup> atm. La structure de la membrane peut alors être fortement modifiée, notamment proche de la surface qui est en contact avec une

atmosphère très réductrice. Cette modification structurale, voire modification partielle de la stoechiométrie de la phase pérovskite, peut être limitée en jouant sur l'architecture de la membrane (chapitre V). Par ailleurs les réactions d'oxydation partielle du méthane peuvent produire des sous-produits de réaction, tels que le carbone, qui peut se déposer à la surface de la membrane. Ce dépôt peut altérer les performances de semi-perméation à l'oxygène à long terme des membranes.

### V.1. Performances en flux d'oxygène

Pour prévenir de ces effets lors de l'utilisation en conditions industrielles des membranes, la stabilité des pérovskites a été testée sous différentes atmosphères réductrices. Les tests ont été réalisés sur des échantillons de poudre. Après 24h à 900°C sous CO<sub>2</sub>, toutes les formulations de pérovskites testées sont stables. Par contre, après 24h à 900°C sous 3%CH<sub>4</sub>/Ar, nous notons l'apparition de phases secondaires dans la pérovskite. Cela suppose une décomposition partielle de la structure pérovskite, qui augmente avec les taux de substitutions en Sr et Ga (Figure 14) [17].

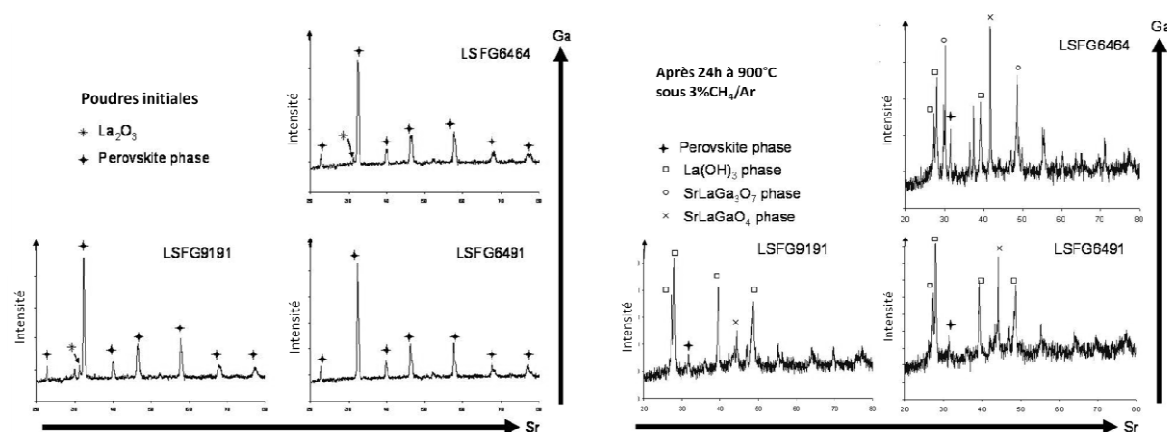
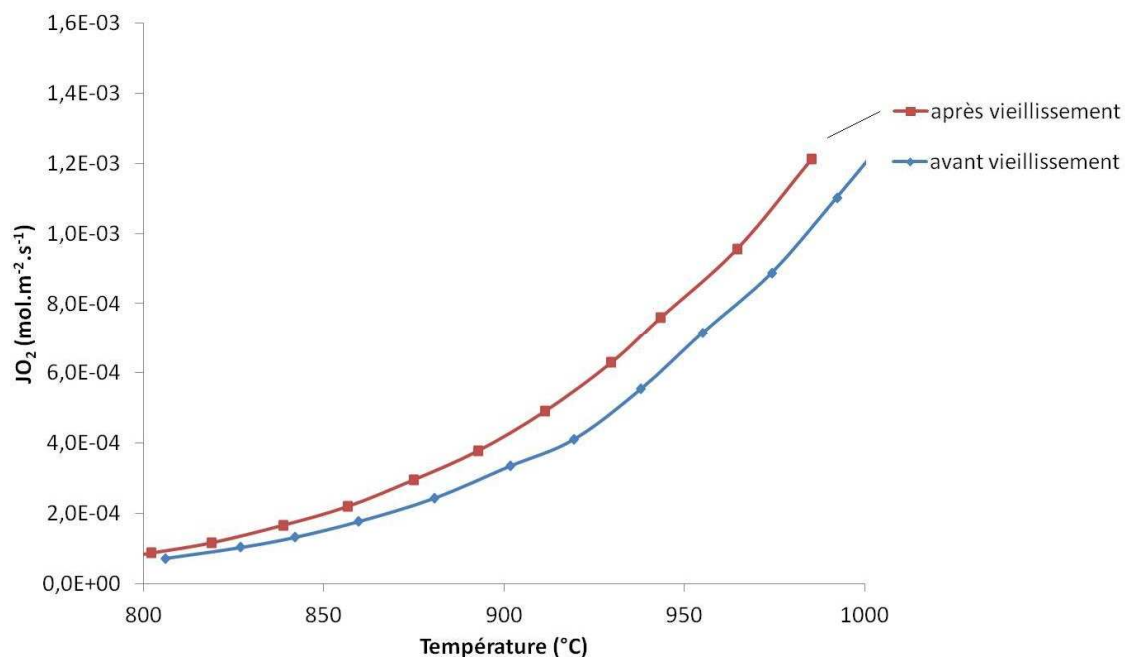


Figure 14 Evolution de la structure pérovskite après 24h à 900°C sous 3%CH<sub>4</sub>/Ar

Ces tests sont particulièrement sévères par rapport aux conditions d'utilisation visées car ils ont été réalisés sur des échantillons de poudre. De plus, ils ne sont pas représentatifs des conditions d'utilisation de la membrane pour deux raisons (i) seule la surface de la membrane est en contact avec l'atmosphère réductrice et (ii) le saut de pO<sub>2</sub> à la surface réductrice de la membrane montre que le matériau n'est pas en équilibre avec l'atmosphère très réductrice du méthane. Dans un deuxième temps, il a donc été réalisé des tests complémentaires de stabilité de la membrane à 900°C sous un gradient air/(5%CH<sub>4</sub>/Ar) pendant une durée de 260h. Le flux d'oxygène est mesuré avant et après vieillissement sous un gradient air/argon pour suivre l'évolution des performances en semi-perméation de la membrane (Figure 15).

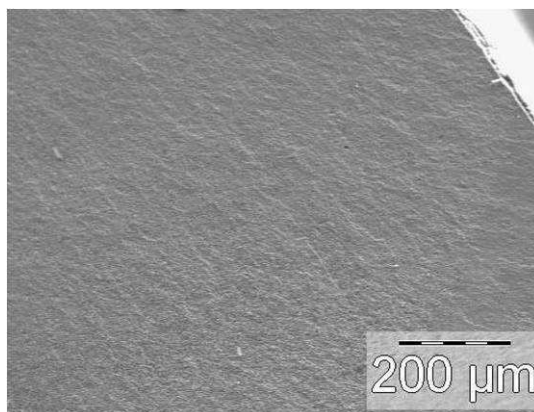


**Figure 15** Evolution des performances en flux d'oxygène d'une membrane LSGF<sub>8273</sub> après traitement sous 5%CH<sub>4</sub>/Ar

Il apparaît clairement qu'il n'y a pas d'évolutions du flux d'oxygène pour les membranes avant ou après vieillissement sous gradient air/(5%CH<sub>4</sub>/Ar). Les membranes sont donc stables proches des conditions opératoires du CMR.

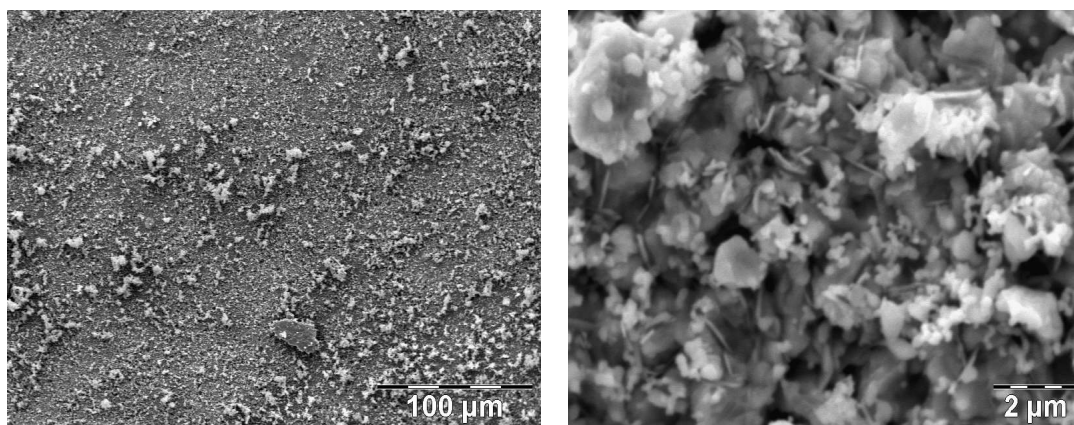
## V.2. Etat de surface des membranes

Si les performances de la membrane ne sont pas altérées par une atmosphère très réductrice (5%CH<sub>4</sub>/Ar), l'état de surface de la membrane est quant à lui modifié (Figure 16 et Figure 17).



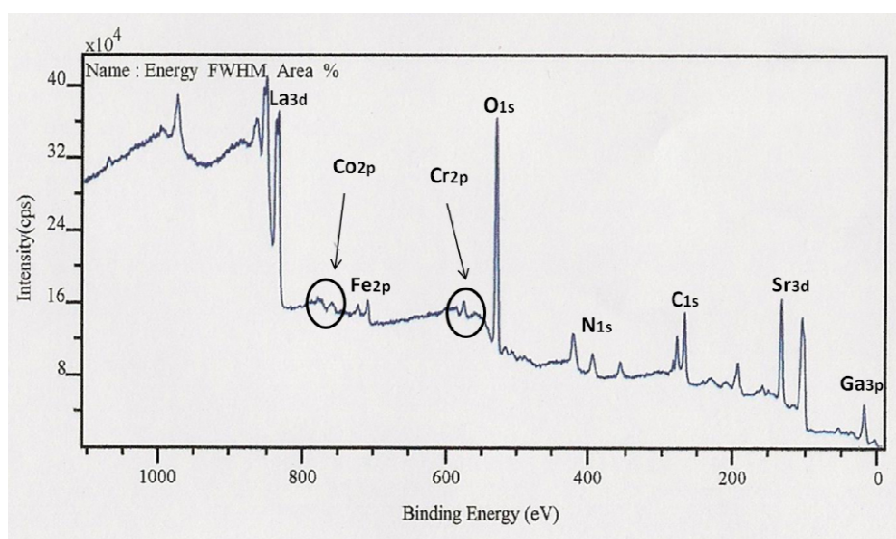
**Figure 16** Aspect de surface d'une membrane LSGF<sub>8273</sub> avant vieillissement sous 5%CH<sub>4</sub>/Ar





**Figure 17 Aspect de surface d'une membrane LSFG<sub>8273</sub> après vieillissement sous 5%CH<sub>4</sub>/Ar**

Nous observons un dépôt solide disséminé sur la surface de la membrane. Ce dépôt est formé de particules de différentes tailles (1-5µm) mais il reste très poreux. La nature chimique de ce dépôt n'a pas clairement été définie. A partir d'analyse XPS, il a pu être observé la présence de Cr à la surface de la membrane, ainsi que de Co, mais en très faibles quantités (Figure 18). Ces éléments peuvent provenir des impuretés des gaz employés ou des relargages des éléments chauffants du four. L'analyse quantitative des éléments chimiques présents sur la surface de la membrane révèle une quantité anormalement élevée de Ga ( $\approx 40\%$  massique) et une quasi disparition de Fe ( $< 2\%$  massique). Nous supposons qu'il y a alors une décomposition partielle de la pérovskite à la surface de la membrane avec la création de phases secondaires.



**Figure 18 Analyse XPS du dépôt de surface après vieillissement sous 5%CH<sub>4</sub>/Ar : présence d'éléments de pollution**

Par contre, nous n'avons pas réussi à quantifier la présence probable de carbone ou carbonates sur la surface de la membrane à partir des analyses MEB et XPS. Cependant, le

dépôt poreux n'affecte pas ou très peu les cinétiques d'échanges de surface de la membrane, ne modifiant pas les performances en flux d'oxygène de la membrane.

## VI. Conclusion

A travers les mesures du potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane, ce chapitre avait pour but de discuter de l'influence des paramètres limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane.

Le régime de transport de l'oxygène à travers la membrane est généralement déterminé par le critère d'épaisseur critique des membranes ( $L_c$ ), qui est calculé à partir des mesures des coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume. Il faut néanmoins vérifier les hypothèses de départ utilisées pour le calcul de  $L_c$  car les valeurs de  $L_c$  peuvent différer selon le modèle utilisé : mesures des coefficients par échanges isotopiques de l'oxygène ou à partir des mesures de flux d'oxygène.

A partir des mesures du flux d'oxygène et des mesures obtenues avec le système d'électrodes mis en place au laboratoire, le potentiel chimique de l'oxygène a pu être mesuré à la surface de la membrane. Les profils de potentiels chimiques de l'oxygène ont été définis à travers les membranes en fonction de la température et du gradient de pression partielle d'oxygène. Les principales étapes du transport de l'oxygène à travers la membrane ont été identifiées : diffusion en volume et échanges de surface côté oxydant et réducteur. La surface oxydante n'est donc pas l'étape limitant le transport de l'oxygène. Selon les taux de substitution en Sr et Ga, la membrane passe d'un régime du transport mixte à un régime de transport contrôlé par les échanges à la surface côté réducteur. Lorsque la température diminue, le régime de transport est d'avantage contrôlé par les cinétiques d'échanges sur la surface réductrice de la membrane.

Les mesures de profils de potentiels chimiques ont été validées en modifiant les architectures de surface des membranes, notamment avec le polissage des surfaces ou le dépôt d'une couche poreuse par sérigraphie. Ces modifications de surfaces améliorent les cinétiques d'échanges de surface et donc le coefficient d'échanges de surface. Nous avons constaté que les échanges de surface côté réducteur pour une membrane LSFG<sub>8273</sub> étaient le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Ainsi, lorsque nous déposons une couche poreuse sur cette surface, le flux d'oxygène est amélioré. L'ajout d'un catalyseur de réaction de type nickel améliore d'avantage les performances en termes de flux d'oxygène.

Par contre, la modification des cinétiques d'échanges de surface de la membrane ne modifie pas notablement la valeur moyenne du coefficient de diffusion en volume de l'oxygène.

L'état de surface des membranes, autrement dit la stabilité chimique des matériaux LSFG, a été étudié sous conditions de fonctionnement de la membrane. Après vieillissement sous 5%CH<sub>4</sub>/Ar des membranes à 900°C, les performances en semi-perméation à l'oxygène des membranes ne sont pas altérées. L'architecture de surface est modifiée avec l'apparition d'un dépôt de surface très poreux mais qui n'est pas préjudiciable sur les performances de la membrane. Les performances des membranes pérovskite LSFG sont stables sous un gradient air/(5%CH<sub>4</sub>/Ar) sur de longues durées de fonctionnement (260h).

En exploitant les données recueillies dans ce chapitre, nous développerons dans le prochain chapitre de nouvelles architectures de membranes afin d'augmenter la tenue mécanique des membranes sous un gradient de pression partielle d'oxygène, à travers des membranes à gradient de composition en strontium, ou d'augmenter les performances en semi-perméation à l'oxygène des membranes en améliorant les cinétiques d'échanges de surface avec le développement d'un support ultra-poreux sous forme de mousse ou par le dépôt d'un sol ultra divisé de pérovskite sur les surfaces de la membrane.

## VII. Références

1. H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides*. Solid State Ionics, 1994. 72(Part 2): p. 185-194.
2. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson and B. Abeles, *Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membranes*. Solid State Ionics, 1999. 121(1): p. 31-36.
3. P. M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Influence of oxygen surface exchanges on oxygen semi-permeation through  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-d}$  dense membrane*. Journal of the Electrochemical Society, 2011. 158(8): p. 1-9.
4. S. Kim, A. J. Jacobson and B. Abeles, *Oxygen transport kinetics in  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-d}$  membranes under both small and large oxygen partial pressure gradients*. Material Research Society, 1999. Vol 548.
5. R. A. De Souza, *A universal empirical expression for the isotope surface exchange coefficients ( $k^*$ ) of acceptor-doped perovskite and fluorite oxides*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. 8(7): p. 890-897.
6. J. Maier, *On the correlation of macroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry*. Solid State Ionics, 1998. 112(3-4): p. 197-228.
7. R. A. De Souza and J. A. Kilner, *Oxygen transport in  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Co_yO_{3-d}$  perovskites. Part II. Oxygen surface exchange*. Solid State Ionics, 1999. 126(1): p. 153-161.
8. P. M. Geffroy, J. M. Bassat, A. Vivet, S. Fourcade, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-d}$  perovskite membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. 354(1-2): p. 6-13.
9. V. V. Kharton, A. L. Shaulo, A. P. Viskup, M. Avdeev, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, A. I. Kurbakov, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, *Perovskite-like system  $(Sr,La)(Fe,Ga)O_{3-d}$ : Structure and ionic transport under oxidizing conditions*. Solid State Ionics, 2002. 150(3-4): p. 229-243.
10. D. Bayraktar, S. Diethelm, P. Holtappels, T. Graule and J. Van Herle, *Oxygen transport in  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-y}Ti_yO_{3-d}$  ( $y=0.0, 0.2$ ) membranes*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2006. 10(8): p. 589-596.
11. S. Kim, S. Wang, X. Chen, Y. L. Yang, N. Wu, A. Ignatiev, A. J. Jacobson and B. Abeles, *Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductors: application to  $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-d}$* . Journal of the Electrochemical Society, 2000. 147(6): p. 2398-2406.
12. 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): p. 1399-1405.

13. Y. Chu, S. Li, J. Lin, J. Gu and Y. Yang, *Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over NiO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Applied Catalysis A: General, 1996. 134(1): p. 67-80.
14. W. Chu, W. Yang and L. Lin, *An improved Ni-based catalyst for partial oxidation of methane to syngas*. Chinese Journal of Catalysis, 2002. 23(2): p. 103-104.
15. Y. Chu, S. Li, J. Lin, J. Gu and Y. Yang, *Methane partial oxidation to syngas: II. Catalytic behavior of composite nickel oxide catalysts*. Chinese Journal of Catalysis, 1996. 17(3): p. 207-211.
16. V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, M. V. Patrakeev, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, *Thermal and chemical induced expansion of La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>(Fe,Ga)O<sub>3-d</sub> ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. 23(9): p. 1417-1426.
17. A. Vivet, P. M. Geffroy, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>(1-y)</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>3-d</sub> perovskite membrane: Oxygen semi-permeation, thermal expansion coefficient and chemical stability under reducing conditions*. Journal of Membrane Science, 2011. 372(1-2): p. 373-379.



# **Chapitre V : Développement de nouvelles architectures de membranes**

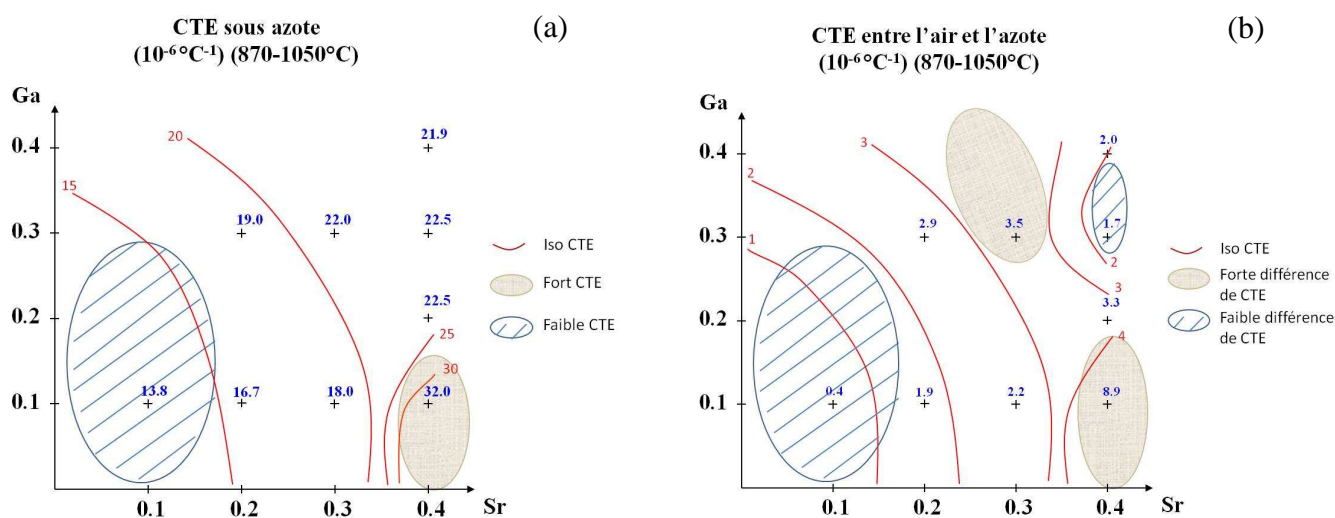
## Table des matières

I.	Introduction .....	125
II.	Membranes multicouches : membranes à gradient de composition.....	126
II.1.	Choix de la membrane multicouche.....	127
II.1.1.	Calculs des profils des contraintes internes maximales en traction pour la membrane .....	127
II.1.1.a	Calcul du profil du potentiel chimique à travers la membrane .....	127
II.1.1.b	Calcul des contraintes dans la membrane .....	128
II.1.2.	Choix des épaisseurs des couches .....	130
II.2.	Mise en forme des membranes.....	130
II.3.	Performances en semi-perméation à l’oxygène .....	131
II.4.	Conclusion.....	132
III.	Membranes avec surface d’échanges de l’oxygène développée .....	132
III.1.	Sol ultra divisé de pérovskite .....	133
III.1.1.	Synthèse du sol de pérovskite .....	133
III.1.2.	Dépôt du sol de pérovskite par dip-coating .....	134
III.1.3.	Caractérisations du dépôt.....	135
III.1.4.	Performances des membranes recouvertes de sol.....	138
III.1.4.a	Performances en semi-perméation à l’oxygène .....	138
III.1.4.b	Stabilité des membranes sous atmosphère réductrice.....	139
III.1.5.	Conclusion .....	140
III.2.	Membranes avec support ultra-poreux : mousses de pérovskite.....	141
III.2.1.	Méthode employée pour réaliser les mousses.....	141
III.2.2.	Elaboration de la suspension de trempage .....	141
III.2.3.	Mise en forme de la mousse.....	142
III.2.3.a	Méthodologie d’imprégnation .....	142
III.2.3.b	Déliantage et frittage .....	143
III.2.3.c	Consolidation des brins de la mousse .....	144
III.2.4.	Assemblage de l’architecture .....	145
III.2.4.a	Cofrittage d’une membrane plane et d’une mousse en cru.....	145
III.2.4.b	Cofrittage d’une mousse avec une membrane étanche à la surface.....	146
III.2.5.	Conclusion .....	147
IV.	Conclusion.....	148
V.	Références .....	150



## I. Introduction

Lors de son fonctionnement, la membrane est soumise à deux contraintes fortes : une température élevée (900°C) et un gradient de pression partielle d'oxygène important de part et d'autre de la membrane. Ainsi, le matériau de membrane doit avoir une bonne tenue mécanique en température et une bonne stabilité dimensionnelle (ou dilatation minimale) en température et sous une large gamme de  $pO_2$ . La dilatation de la membrane est composée de deux contributions : (i) la dilatation thermique et (ii) la dilatation chimique induite par la variation de pression partielle d'oxygène imposée à la membrane. La dilatation thermique est a priori homogène dans l'ensemble de la membrane, varie de  $13,8 \cdot 10^{-6}$  à  $32,0 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$  selon le taux de Sr et Ga (Figure 1a) et est identique sur toute la gamme de température de 20 à 1050°C alors que la dilatation chimique, qui apparaît à partir de 870°C, induit une expansion différentielle de la membrane entre sa face soumise à l'air et celle soumise à une atmosphère réductrice (Figure 1b) [1]. Cette expansion différentielle est proportionnelle au gradient de  $pO_2$  à travers la membrane jusqu'à une  $pO_2$  de  $10^{-6}$  atm [2] et peut conduire à la rupture mécanique de la membrane en cours d'utilisation.



**Figure 1** Cartographies des coefficients d'expansion (a) thermique sous azote et (b) chimique entre l'air et l'azote pour les membranes  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$

La dilatation chimique de la membrane dépend fortement du taux de substitution en Sr. Pour réduire la dilatation chimique des matériaux en équilibre avec les atmosphères sur les deux faces de la membrane et réduire les contraintes mécaniques dans l'épaisseur de la membrane, nous avons développé des membranes à gradient de composition chimique en strontium sur l'épaisseur de la membrane. Elles seront présentées dans la première partie de ce chapitre.

A partir des différentes mesures réalisées au cours de cette thèse et présentées dans les chapitres précédents, il a été mis en évidence que les échanges de surface de l'oxygène sur la surface réductrice étaient l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la plupart des membranes pérovskite du type LSGF, notamment pour les membranes à taux de substitutions en Sr et Ga élevés ( $x, y \geq 0,3$ ). La modification de cette surface d'échanges pourrait alors améliorer les performances en semi-perméation à l'oxygène de la membrane. Pour cela, la première méthode envisagée a été de déposer à la surface de la membrane une couche poreuse par sérigraphie (chapitre IV, partie III). Cette couche a pour but de développer la surface d'échanges, ce qui augmente le flux d'oxygène. Dans la même optique, une seconde approche consiste à augmenter d'avantage les performances de la membrane en déposant à la surface une couche de grains nanométriques par procédé sol-gel. Cette couche est réalisée par le dépôt d'un sol de pérovskite qui sera présenté dans la deuxième partie de ce chapitre.

En résumé, la membrane doit présenter à la fois une semi-perméation à l'oxygène élevée et une bonne tenue mécanique. Ainsi, un support ultra-poreux, composé d'une mousse pérovskite, permettrait de remplir ces deux fonctions en servant de support mécanique et en développant une excellente cinétique d'échanges entre le gaz réducteur et la surface de la membrane. Cette architecture de membrane avec un support ultra-poreux sous forme de mousse de pérovskite sera étudiée dans la troisième partie de ce chapitre comme renfort mécanique développant de la surface d'échanges pour la membrane dense.

## **II. Membranes multicouches : membranes à gradient de composition**

Le développement de membranes multicouches à gradient de strontium complexifie l'élaboration des membranes en introduisant de nouvelles contraintes, en particulier liées au cofrittage des différentes couches lors d'une même étape de densification. La faisabilité de membranes multicouches a été démontrée par Wachsman [3, 4] et al., Yahiro et al. [5] et Chen et al [6] pour la réalisation d'électrolytes bicouches pour SOFC ou pour la réalisation de membranes pour les réacteurs catalytiques membranaires comportant une couche protectrice. Dans notre cas, le choix de travailler sur de telles architectures se justifie dans le but d'obtenir le meilleur compromis entre une bonne tenue mécanique sous gradient de pression partielle d'oxygène et une semi-perméation élevée à l'oxygène des membranes.

## **II.1. Choix de la membrane multicouche**

La dilatation chimique dépend fortement du taux de substitution en Sr. La membrane à gradient de Sr permet d'obtenir une concentration élevée de lacunes d'oxygène proche de la surface oxydante, où la pression partielle d'oxygène est défavorable à la création de lacunes d'oxygène. Elle permet aussi de diminuer la concentration de  $\text{Fe}^{4+}$  [2], ce qui est favorable à une bonne stabilité chimique et dimensionnelle de la membrane.

Une approche numérique basée sur les calculs de contraintes réalisés sur les pérovskites LSFG a permis de choisir les matériaux candidats pour les membranes multicouches. Ces résultats ont été corrélés aux performances en semi-perméation à l'oxygène de ces matériaux. Finalement, le choix a été pris de réaliser des membranes multicouches composées de 3 couches de pérovskite de type LSFG de compositions différentes avec des épaisseurs différentes pour élaborer les membranes à gradient de strontium.

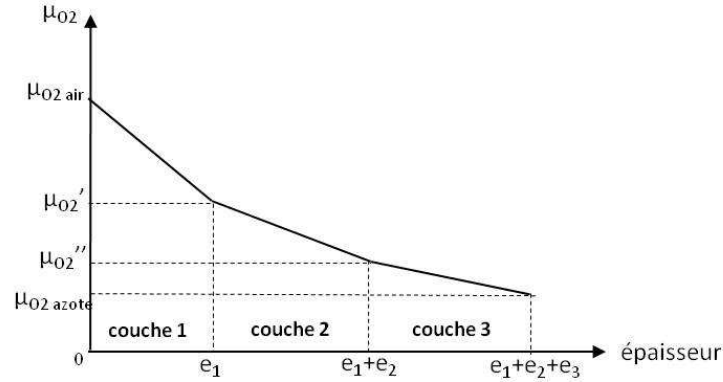
### **II.1.1. Calculs des profils des contraintes internes maximales en traction pour la membrane**

Des premiers calculs ont été réalisés par E. Juste [7] au cours de sa thèse en considérant que l'activité de l'oxygène était constante au sein de chaque couche. Cette approche a conduit à déterminer un tricouche optimisé  $\text{LSFG}_{6464}/\text{LSFG}_{7391}/\text{LSFG}_{8273}$ .

Cependant, grâce aux mesures réalisées avec le système d'électrodes, nous avons observé que l'activité de l'oxygène pouvait varier très rapidement d'un point à l'autre de la membrane. Une seconde approche a donc été envisagée en tenant compte du gradient de l'activité de l'oxygène au sein de chaque couche, notamment en calculant les profils de potentiels chimiques dans chaque couche. Ce travail a été réalisé en collaboration avec L. Nguyen lors de son projet de fin d'études de l'ENSCI ainsi qu'avec E. Blond et O. Valentin au laboratoire PRISME.

#### **II.1.1.a Calcul du profil du potentiel chimique à travers la membrane**

Le profil du potentiel chimique de l'oxygène peut être représenté par la figure 2 pour une membrane soumise à un gradient de  $\text{pO}_2$  air/azote :



**Figure 2** Schéma de profil du potentiel chimique de l'oxygène dans une membrane tricouche

Les différents potentiels chimiques  $\mu_{O_2 \text{air}}$ ,  $\mu_{O_2}'$ ,  $\mu_{O_2}''$  et  $\mu_{O_2 \text{azote}}$  sont calculés à partir de l'équation de Wagner (chapitre III équation 21) en supposant qu'il y a conservation du flux sur toute l'épaisseur de la membrane (relation 1 et Tableau 1).

$$\frac{\sigma_{i1}}{e_1} \int_{\mu_{O_2 \text{air}}}^{\mu_{O_2}'} d\mu_{O_2} = \frac{\sigma_{i2}}{e_2} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} d\mu_{O_2} = \frac{\sigma_{i3}}{e_3} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2 \text{azote}}} d\mu_{O_2} \quad \text{Relation 1}$$

où  $\sigma_{i1}$ ,  $\sigma_{i2}$  et  $\sigma_{i3}$  sont les conductivités ioniques des couches 1, 2 et 3 respectivement.

### II.1.1.b Calcul des contraintes dans la membrane

A partir du profil du potentiel chimique ( $\mu(x)$ ), il est possible de calculer le profil de déformation chimique ( $\varepsilon_c(x)$ ) en postulant, à température constante, qu'il existe une relation directe entre le potentiel chimique et la dilatation chimique. Les données obtenues d'après les travaux de E. Blond [8] sont récapitulées dans le tableau 1, où  $\beta$  est le coefficient d'expansion chimique du matériau.

	<b>couche 1</b> $0 < x < e_1$	<b>couche 2</b> $e_1 < x < e_2$	<b>couche 3</b> $e_2 < x < e_3$
$\mu(x)$	$\mu_{O_2 \text{air}} - \frac{\mu_{O_2 \text{air}} - \mu_{O_2}'}{e_1} x$	$\mu_{O_2}' - \frac{\mu_{O_2}' - \mu_{O_2}''}{e_2 - e_1} (x - e_1)$	$\mu_{O_2}'' - \frac{\mu_{O_2}'' - \mu_{O_2 \text{azote}}}{e_3 - e_2} (x - (e_1 + e_2))$
$\varepsilon_c(x)$	$\beta_1(\mu(x) - \mu_{O_2 \text{air}})$	$\beta_2(\mu(x) - \mu_{O_2 \text{air}})$	$\beta_3(\mu(x) - \mu_{O_2 \text{air}})$

**Tableau 1** Calculs des déformations chimiques pour chacune des couches de la membrane

Un coefficient d'expansion chimique  $\beta$  a été mesuré pour LSGF<sub>8273</sub> par diffraction des rayons X dans le domaine de  $p_{O_2}$  de  $10^{-6}$  à 1 atm par O. Valentin [2, 9]. Pour les autres taux de substitution en Sr et Ga, le coefficient d'expansion chimique est évalué à partir de  $\beta_{8273}$  avec la relation suivante :

$$\beta_i = \beta_{8273} * \frac{\Delta CTE_i}{\Delta CTE_{8273}} \quad \text{Relation 2}$$

où  $\Delta CTE_i$  est la différence d'expansion chimique entre l'azote et l'air (Figure 1b) du matériau  $i$  et  $\Delta CTE_{8273}$  est la différence d'expansion chimique entre l'azote et l'air du matériau LSFG<sub>8273</sub>.

Les contraintes dans la couche  $i$  sont alors calculées à partir de la relation 3 :

$$\sigma_i(x) = \frac{E_i}{1-\nu} (\bar{\epsilon}_c - \epsilon_{ic}) \quad \text{Relation 3}$$

où  $E_i$  est le module d'Young du matériau  $i$ ,  $\nu$  le coefficient de poisson pris égal à 0,27 pour les trois matériaux et  $\bar{\epsilon}_c$  la moyenne des déformations chimiques au sein du tricouche.

Dans le cas d'une membrane monocouche, la contrainte interne maximale en traction varie fortement selon la composition en Sr et Ga du matériau (Tableau 2). Les matériaux à faible substitution en Sr ( $x=0,1$ ) ne seront pas pris en considération en raison de leurs faibles performances en semi-perméation à l'oxygène.

Composition	LSFG <sub>6464</sub>	LSFG <sub>6473</sub>	LSFG <sub>6491</sub>	LSFG <sub>7373</sub>	LSFG <sub>7391</sub>	LSFG <sub>8273</sub>	LSFG <sub>8291</sub>
$\sigma_{\max}$ (MPa)	-59	-50	-262	-103	-64	-85	-56

**Tableau 2 Contraintes internes maximales en traction pour une membrane monocouche**

Dans le cas des membranes multicouches, diverses architectures ont été envisagées (Tableau 3). L'objectif du tricouche est d'avoir le meilleur compromis entre tenue mécanique et bonnes propriétés en semi-perméation à l'oxygène. La couche en contact avec l'atmosphère réductrice doit donc avoir une contrainte en traction la plus faible possible mais en ayant une concentration en lacunes d'oxygène la plus élevée possible pour avoir un flux d'oxygène élevé. Les différentes architectures testées correspondent à des membranes tricouches composées de 3 couches de même épaisseurs.

Membrane multicouche	$\sigma_{\max}$ (MPa)	Membrane multicouche	$\sigma_{\max}$ (MPa)
LSFG <sub>6464</sub> /LSFG <sub>7373</sub> /LSFG <sub>8273</sub>	- 65	LSFG <sub>6473</sub> /LSFG <sub>7391</sub> /LSFG <sub>8273</sub>	- 51
LSFG <sub>6464</sub> /LSFG <sub>7373</sub> /LSFG <sub>8291</sub>	- 60	<b>LSFG<sub>6473</sub>/LSFG<sub>7391</sub>/LSFG<sub>8291</sub></b>	<b>- 46</b>
LSFG <sub>6464</sub> /LSFG <sub>7391</sub> /LSFG <sub>8273</sub>	- 54	LSFG <sub>6491</sub> /LSFG <sub>7373</sub> /LSFG <sub>8273</sub>	- 101
LSFG <sub>6464</sub> /LSFG <sub>7391</sub> /LSFG <sub>8291</sub>	- 49	LSFG <sub>6491</sub> /LSFG <sub>7373</sub> /LSFG <sub>8291</sub>	- 106
LSFG <sub>6473</sub> /LSFG <sub>7373</sub> /LSFG <sub>8273</sub>	- 62	LSFG <sub>6491</sub> /LSFG <sub>7391</sub> /LSFG <sub>8273</sub>	- 92
LSFG <sub>6473</sub> /LSFG <sub>7373</sub> /LSFG <sub>8291</sub>	- 57	LSFG <sub>6491</sub> /LSFG <sub>7391</sub> /LSFG <sub>8291</sub>	- 97

**Tableau 3 Contraintes internes maximales en traction pour des membranes tricouches. Le matériau de gauche est en contact avec l'atmosphère oxydante**

La membrane multicouche possédant les contraintes internes minimales est l'architecture LSF<sub>G6473</sub>/LSF<sub>G7391</sub>/LSF<sub>G8291</sub>.

### II.1.2. Choix des épaisseurs des couches

Dans l'objectif de réduire les contraintes internes dues au gradient de pression partielle d'oxygène imposé à la membrane, nous avons évalué l'influence de l'épaisseur des couches sur les contraintes, sachant que dans la membrane il doit toujours être vérifié :

$$\int \sigma_i d\epsilon_i = 0$$

**Relation 4**

Différentes épaisseurs ont été testées pour chacune des couches constituant le tricouche en conservant une épaisseur de tricouche égale à 1 mm. Les valeurs de contraintes internes maximales déterminées dans le Tableau 3 pour des épaisseurs constantes ne sont que très peu affectées par les variations d'épaisseurs des couches et la membrane possédant finalement la contrainte interne minimale reste le tricouche LSF<sub>G6473</sub>/LSF<sub>G7391</sub>/LSF<sub>G8291</sub> avec  $\sigma_{\max} = -45$  MPa pour des épaisseurs de couches égales à 0,12 mm pour LSF<sub>G6473</sub> et LSF<sub>G7391</sub> et 0,76 mm pour LSF<sub>G8291</sub>.

## II.2. Mise en forme des membranes

La préparation des pastilles pérovskites avant la thermocompression suit le protocole de synthèse des poudres et de coulage en bande décrit dans le chapitre II. Le gradient de concentration de lacunes d'oxygène sur l'épaisseur de la membrane dense est obtenu en cofrittant des couches avec des concentrations en Sr différentes. Les pastilles sont alors empilées de façon à respecter les épaisseurs de couche désirées dans la membrane multicouche, ainsi que la composition des couches, puis thermocompressées.

L'étape critique dans la mise en forme des membranes multicouches réside dans l'étape de cofrittage des membranes. En effet, 3 paramètres peuvent intervenir lors du frittage et peuvent endommager la membrane [10] (Figure 3) :

- Décalage de la température de début de frittage : une délamination des différentes couches peut survenir.
- Vitesses de densification différentes entre les couches : une déformation ainsi que de la fissuration peuvent apparaître sur la membrane.
- Retraits finaux différents entre les couches : mêmes conséquences que précédemment.

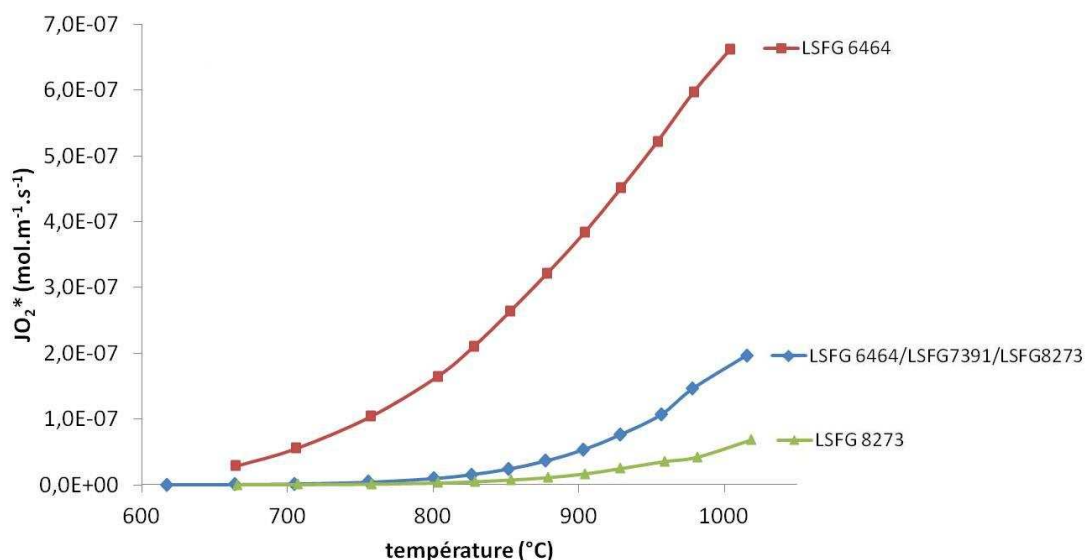


**Figure 3 Différents défauts de la membrane après frittage**

Pour s'affranchir de ces défauts après frittage, il convient d'ajuster ces trois paramètres, notamment en adaptant la granulométrie des poudres initiales et en optimisant les formulations de coulage en bande. Le tricouche LSFG<sub>6464</sub>/LSFG<sub>7391</sub>/LSFG<sub>8273</sub>, défini par E. Juste, a pu être mis en forme correctement tandis que les essais pour le tricouche optimisé LSFG<sub>6473</sub>/LSFG<sub>7391</sub>/LSFG<sub>8291</sub> se sont soldés à ce jour par la casse de la membrane après l'étape de cofrittage. La réactivité du matériau LSFG<sub>8291</sub> est plus élevée que celle des matériaux des autres couches. Le retrait lors du frittage commence alors à une température inférieure à celui des deux autres couches et occasionne les défauts après frittage. Cette différence importante de réactivité au frittage rend l'élaboration de ce tricouche particulièrement difficile.

### II.3. Performances en semi-perméation à l'oxygène

Dans ce contexte, seule la membrane tricouche LSFG<sub>6464</sub>/LSFG<sub>7391</sub>/LSFG<sub>8273</sub> a pu être testée en semi-perméation à l'oxygène (Figure 4). Les conditions opératoires utilisées sont identiques à celles décrites dans le chapitre II.



**Figure 4 Semi-perméation à l'oxygène d'une membrane tricouche comparée aux membranes monocouches constituant les couches externes**

Les performances de la membrane tricouche sont comprises entre celles des membranes LSFG<sub>8273</sub> et LSFG<sub>6464</sub>. Les cinétiques de transport de l'oxygène étant contrôlées par la surface

réductrice de la membrane ou par la couche avec le coefficient de diffusion le plus faible, le flux d'oxygène du tricouche est donc contrôlé par les échanges de surface de la couche LSFG<sub>8273</sub> côté réducteur. Les performances du tricouche sont donc proches de celle de la membrane monocouche LSFG<sub>8273</sub>. La membrane multicouche ne permet donc pas d'améliorer significativement le flux d'oxygène mais la tenue mécanique de la membrane sera a priori accrue. Malheureusement, le choc chimique réalisé à 900°C entre l'air et 2% H<sub>2</sub>/Ar n'a pas été discriminant et il n'a pas pu mettre en évidence une amélioration de la tenue mécanique de la membrane tricouche par rapport aux monocouches LSFG<sub>8273</sub> et LSFG<sub>6464</sub> qui ont tenu aussi à ce choc chimique.

#### **II.4. Conclusion**

A partir des données expérimentales, une membrane tricouche à gradient de composition en strontium a pu être optimisée avec une contrainte interne maximale en traction estimée à - 45 MPa à 900°C sous un gradient air/azote. La mise en forme du tricouche n'a malheureusement pas pu être finalisée car l'étape de cofrittage est très délicate pour ce type de tricouche. Un second multicouche présentant une contrainte interne supérieure (i.e. - 54 MPa) mais plus approprié au cofrittage a pu être réalisé (LSFG<sub>6464</sub>/LSFG<sub>7391</sub>/LSFG<sub>8273</sub>) et ses performances en semi-perméation à l'oxygène ont été mesurées. Les membranes à gradient de Sr devraient a priori augmenter la tenue mécanique des membranes sous gradient de pO<sub>2</sub> tout en gardant des flux d'oxygène comparables aux membranes monocouches. Malheureusement, les tests de choc chimique à 900°C entre l'air et 2% H<sub>2</sub>/Ar n'ont pas permis à ce jour de valider l'intérêt des multicouches en termes de tenue mécanique.

Il serait à l'avenir intéressant de réaliser la membrane tricouche comportant la contrainte interne minimale et d'associer cette technologie de membrane à des dépôts de surface (développés dans le paragraphe suivant) pour améliorer les performances en flux d'oxygène.

### **III. Membranes avec surface d'échanges de l'oxygène développée**

Les mesures d'épaisseurs critiques des membranes (chapitre III) ainsi que les mesures réalisées avec le système d'électrodes (chapitre IV) confirment que les cinétiques d'échanges avec l'oxygène sur la face réductrice de la membrane limitent le transport de l'oxygène à travers la membrane [11-13]. Plusieurs solutions ont été envisagées pour améliorer les performances en semi-perméation de la membrane, particulièrement avec le dépôt d'une couche poreuse par sérigraphie et l'utilisation de nickel comme catalyseur de la réaction



d'oxydation partielle. Une nouvelle méthode a été recherchée pour développer d'avantage les cinétiques d'échanges à la surface de la membrane : déposer une couche avec des grains de très faible diamètre (de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) par voie sol-gel.

### **III.1. Sol ultra divisé de pérovskite**

Le développement d'une nanostructure contrôlée à la surface des membranes s'inscrit dans la recherche de membranes possédant des échanges de surface à l'oxygène les plus élevés possibles dans les conditions opératoires. Il a donc été envisagé de réaliser un sol de pérovskite et de le déposer par dip-coating. Cette méthode de synthèse de matériau permet d'obtenir une pérovskite ultra divisée composée de cristallites de 50-100 nm de diamètre. Cela permettrait d'augmenter les échanges de surface et en même temps d'augmenter le nombre de sites actifs (ou densité de joints de grains) où ont a priori préférentiellement lieu les échanges. Cette méthode présente l'avantage de maximiser la surface d'échanges avec un faible encombrement.

#### **III.1.1. Synthèse du sol de pérovskite**

Le protocole de synthèse du sol de pérovskite est fortement inspiré des protocoles classiques de synthèse des couches mésostructurées [14-17] et notamment des alumines mésoporeuses [18-21]. La synthèse du sol de pérovskite est basée sur les travaux de Wan et al. [22] décrivant la synthèse d'une alumine mésoporeuse.

Les quatre principaux constituants d'un sol sont les suivants :

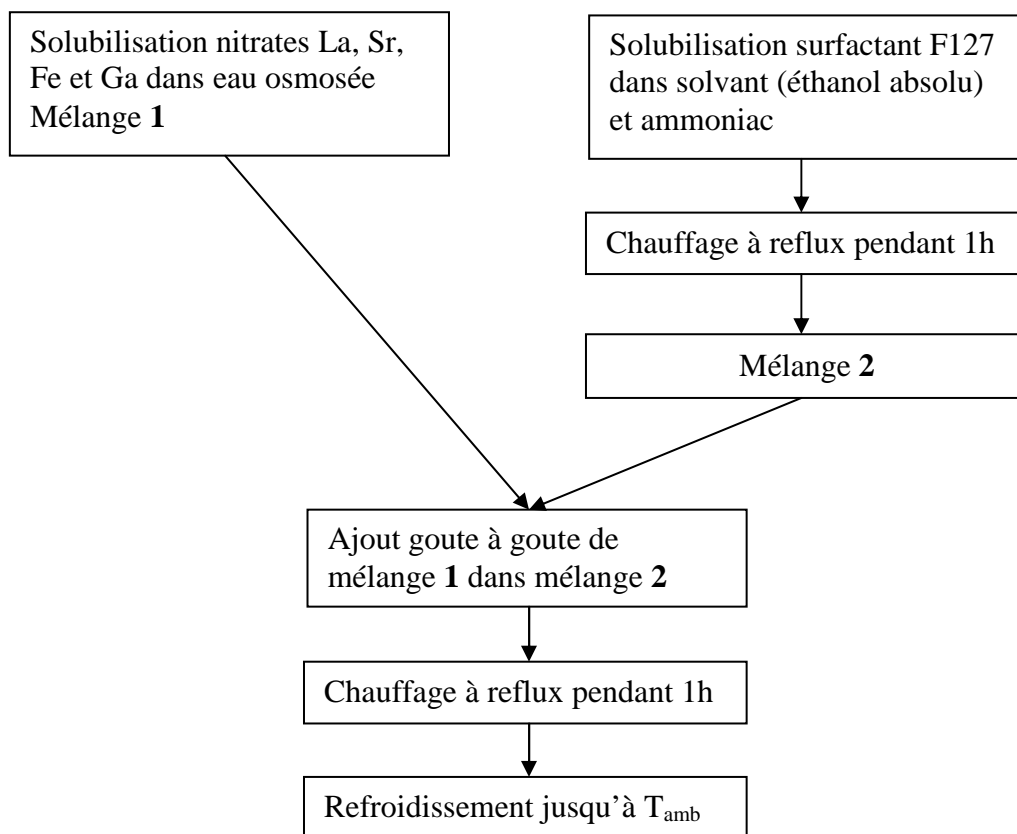
- Les précurseurs inorganiques : nous avons choisi d'utiliser des nitrates de fer (III), de gallium (III), de lanthane (III) et de strontium (II). La stœchiométrie de ces nitrates a été vérifiée par ICP avant leur solubilisation dans de l'eau osmosée.
- Le surfactant autrement appelé tensioactif. Nous avons utilisé un copolymère tribloc Pluronic F127 (BASF, Allemagne) de type EO<sub>99</sub>-PO<sub>70</sub>-EO<sub>99</sub>. Il possède deux blocs hydrophiles (EO) et un bloc central hydrophobe (PO). Il permet de créer des micelles de diamètre compris entre 6 et 10 nm [23].
  - Le solvant (éthanol absolu).
  - De l'ammoniac, NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (28% massique). Le surfactant est solubilisé dans une solution ammoniacale, ce qui permet de créer des liaisons hydrogène entre les blocs hydrophiles et les espèces inorganiques.

Les rapports molaires entre ces différents constituants sont précisés dans le tableau 4.

$n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{nitrates}}$	111
$n_{\text{EtOH}}/n_{\text{nitrates}}$	38
$n_{\text{F127}}/n_{\text{nitrates}}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
$n_{\text{F127}}/n_{\text{H}_2\text{O}}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 4 Rapports molaires entre les différents constituants du sol de pérovskite**

Le protocole de synthèse du sol de pérovskite est décrit dans la figure 5.

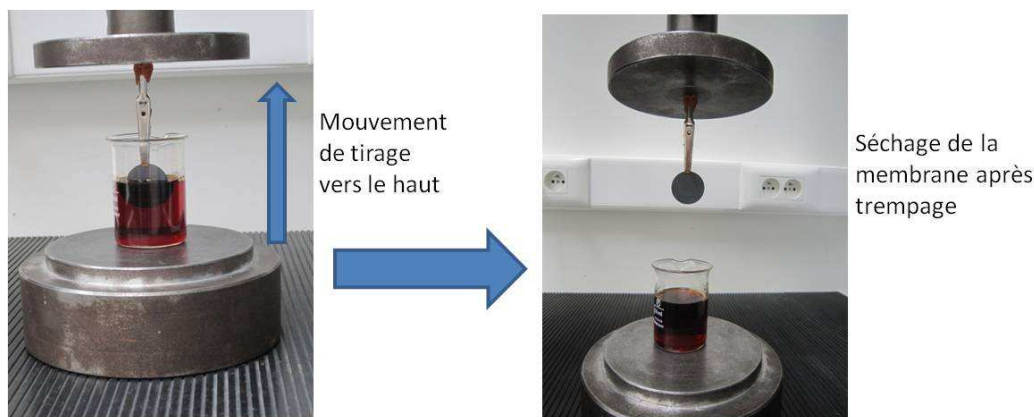

**Figure 5 Schéma du procédé de synthèse du sol de pérovskite**

La première étape consiste à solubiliser le surfactant (0,9 g) dans de l'éthanol absolu (23 mL) et dans une solution ammoniacale (4,5 mL). Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 1h. En parallèle, la solution de nitrates est préparée dans de l'eau osmosée (20 mL). Elle est ensuite ajoutée goutte à goutte au mélange. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 1h puis refroidi jusqu'à température ambiante. Le sol est ainsi synthétisé.

### III.1.2. Dépôt du sol de pérovskite par dip-coating

Le dip-coating (ou trempage) consiste à plonger un substrat dans le sol synthétisé précédemment et à le retirer à vitesse contrôlée et constante. Les substrats utilisés dans le cadre de notre étude sont des membranes en pérovskite élaborées selon le protocole décrit dans le chapitre II. Les sols synthétisés possèdent la même stœchiométrie en La, Sr, Fe et Ga que les membranes.

Lors du tirage, le mouvement du substrat entraîne le liquide en formant une couche de surface. Cette couche se divise en deux, la partie interne se déplace avec le substrat alors que la partie externe retombe dans le récipient (Figure 6). L'évaporation progressive du solvant conduit à la formation d'un film à la surface du substrat.



**Figure 6 Principe du dip-coating**

Il est possible d'estimer l'épaisseur du dépôt obtenu en fonction de la viscosité du sol et de la vitesse de tirage (relation 5).

$$e = Kv^{2/3}$$

**Relation 5**

avec K constante de dépôt dépendant de la viscosité et de la densité du sol et de la tension de surface liquide-vapeur et v, la vitesse de tirage.

Ainsi, plus la vitesse de tirage est élevée, plus l'épaisseur du dépôt est importante.

Les substrats après dip-coating sont ensuite séchés à l'air libre pendant quelques heures pour former un gel. Une calcination des substrats sous air à 1000°C pendant 1h avec une rampe de montée en température lente (1°C.min<sup>-1</sup>) permet d'éliminer les nitrates mais aussi de décomposer le surfactant et de développer une porosité nanométrique.

### III.1.3. Caractérisations du dépôt

Cette méthode de synthèse permet d'obtenir un sol de pérovskite contenant 4 cations avec la stœchiométrie désirée et la formation d'une phase très pure de pérovskite [24] (Figure 7). Pour la synthèse d'un sol de LSGF<sub>8273</sub>, la stœchiométrie a été vérifiée par dosage élémentaire par ICP (Tableau 5). Après synthèse, la solution de sol reste stable dans le temps.

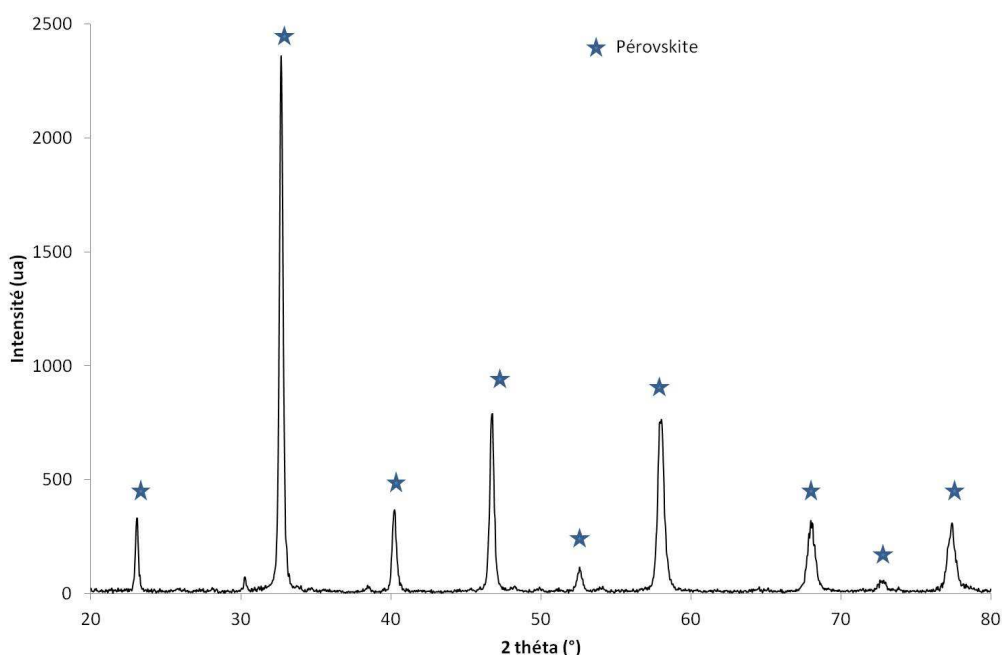
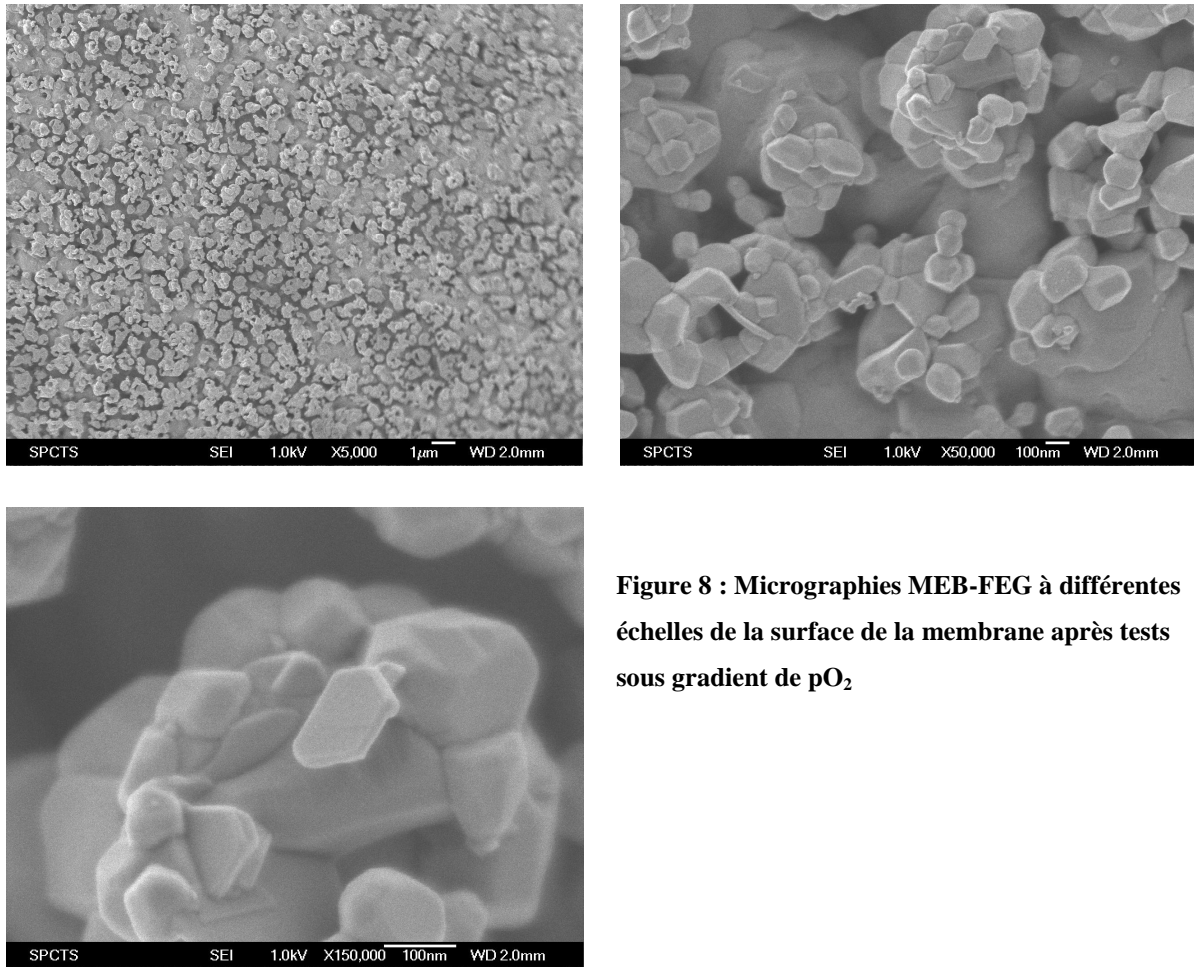


Figure 7 Diagramme RX réalisé sur de la poudre atomisée d'un sol de LSFG<sub>8273</sub>

Eléments	ppm mesurés (mg.mL <sup>-1</sup> )	n mesurés
La	125,60	0,81
Sr	19,63	0,20
Fe	43,27	0,70
Ga	21,57	0,28

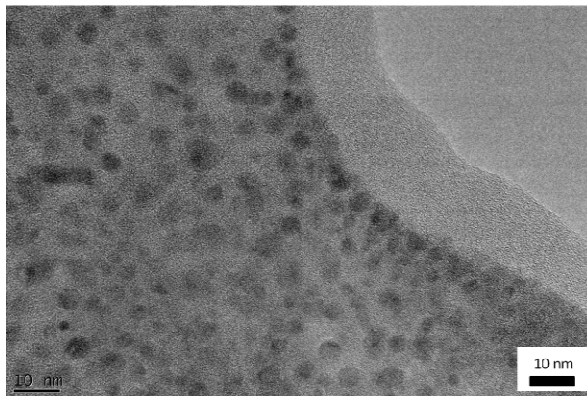
Tableau 5 Dosage élémentaire par ICP d'un sol atomisé de LSFG<sub>8273</sub>

Les micrographies MEB-FEG (Figure 8) révèlent la formation d'un dépôt ultra divisé sur la surface de la membrane, qui est composé de grains cristallisés possédant des facettes en contact les unes avec les autres et d'une taille de grains de l'ordre de 50-100 nm. La densité des joints de grains sur cette surface a considérablement augmenté par rapport au support dense (grains de 1µm). Les grains ainsi formés sont regroupés sous forme d'amas de grains formant des plots très poreux d'un diamètre moyen de l'ordre de 200-500 nm. La surface d'échanges est alors fortement augmentée ainsi que la porosité.



**Figure 8 : Micrographies MEB-FEG à différentes échelles de la surface de la membrane après tests sous gradient de  $pO_2$**

L'architecture et l'état de cristallisation de la couche de sol ont été observés par microscopie électronique en transmission (TEM, JEOL 2100F) (Figure 9 et Figure 10).



**Figure 9 Micrographies TEM du dépôt de sol en vue plane par dessus le dépôt**

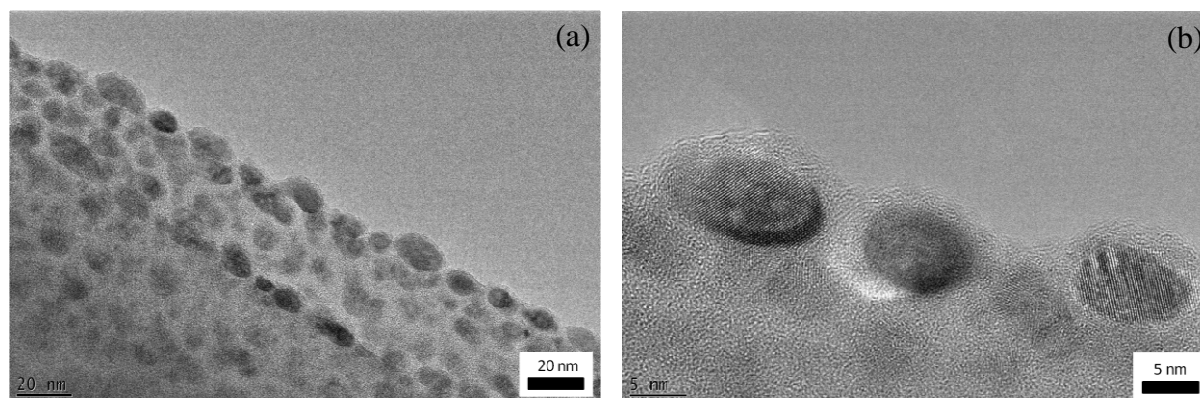


Figure 10 Micrographie TEM du dépôt de sol en vue transverse sur l'épaisseur du dépôt

La couche de sol est formée de nano-domaines cristallisés (Figure 10a). Nous distinguons nettement les rangées atomiques dans les grains sphériques de couleurs foncées (Figure 10b). La répartition de ces nanocrystallites est homogène sur la surface de la membrane et ces domaines ont une taille moyenne comprise entre 5 et 10 nm. Les micrographies en coupe révèlent que le sol est cristallisé dans toute l'épaisseur du dépôt. Par contre, aucune orientation cristallographique préférentielle n'est décelée dans les nano domaines cristallisés (Figure 10b). Nous supposons alors que l'augmentation de flux d'oxygène est due en particulier à l'augmentation de la densité de joints de grains à la surface de la membrane et n'est pas liée à l'orientation des grains.

### III.1.4. Performances des membranes recouvertes de sol

#### III.1.4.a Performances en semi-perméation à l'oxygène

Les membranes ainsi élaborées ont été testées en semi-perméation à l'oxygène (Figure 11).

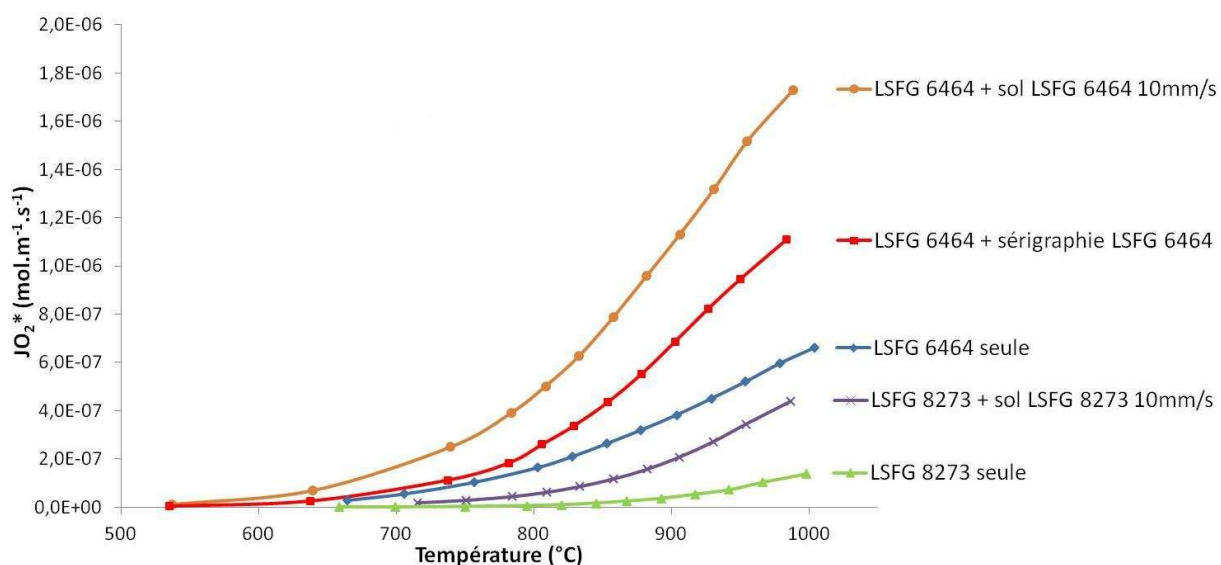


Figure 11 Semi-perméation à l'oxygène sous gradient air/argon en fonction de la température

Le dépôt d'un sol de pérovskite à la surface d'une membrane améliore clairement les performances en semi-perméation à l'oxygène de la membrane, d'un facteur 3 ou 4 pour les membranes LSGF<sub>6464</sub> et LSGF<sub>8273</sub>, respectivement (Tableau 6). De plus, les performances obtenues avec ce dépôt surpassent largement celles obtenues par le dépôt d'une couche sérigraphiée.

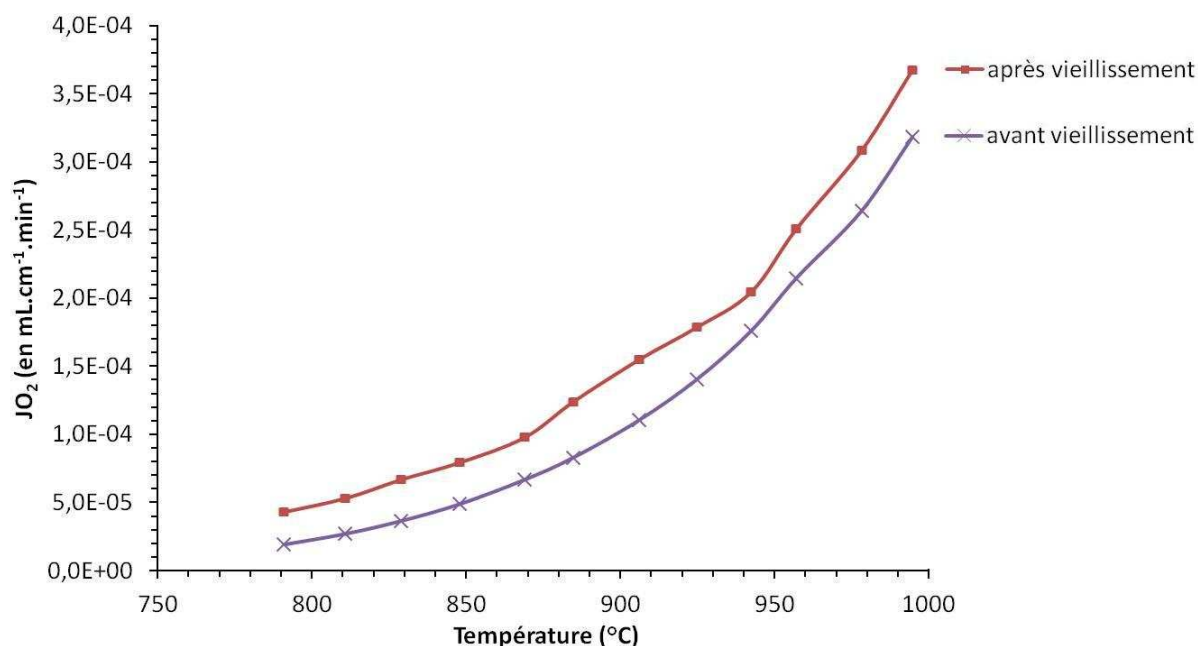
Membranes	JO <sub>2</sub> * (mol.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
LSFG <sub>8273</sub>	4,14.10 <sup>-8</sup>
LSFG <sub>8273</sub> + dip-coating sol LSGF <sub>8273</sub> à 10 mm.s <sup>-1</sup>	19,5.10 <sup>-8</sup>
LSFG <sub>6464</sub>	37,4.10 <sup>-8</sup>
LSFG <sub>6464</sub> + surface sérigraphiée LSGF <sub>6464</sub>	78,3.10 <sup>-8</sup>
LSFG <sub>6464</sub> + dip-coating sol LSGF <sub>6464</sub> à 10 mm.s <sup>-1</sup>	103,4.10 <sup>-8</sup>

**Tableau 6 Comparatif des performances en flux spécifique d'oxygène à 900°C sous gradient air/Ar**

Les performances ainsi obtenues pour les membranes sont proches des meilleures performances relevées dans la littérature, qui correspondent à des flux de 100.10<sup>-8</sup> à 205.10<sup>-8</sup> mol.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> pour le matériau Sr<sub>0,95</sub>Ce<sub>0,05</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>, avec des gradients 0,21/7.10<sup>-4</sup> atm et 0,21/8.10<sup>-4</sup> atm, respectivement [25, 26].

#### **III.1.4.b Stabilité des membranes sous atmosphère réductrice**

Une membrane LSGF<sub>8273</sub> recouverte avec un sol de LSGF<sub>8273</sub> a été placée sous un gradient air/(5%CH<sub>4</sub>/Ar) à 900°C pendant une durée de 11 jours (environ 260 h). Une mesure de flux d'oxygène a été réalisée à 900°C sous un gradient air/argon avant et après le test de vieillissement dans le but d'évaluer la stabilité de la membrane sous une atmosphère très réductrice (Figure 12).



**Figure 12** Semi-perméation à l'O<sub>2</sub> d'une membrane LSFG<sub>8273</sub> avec un dépôt de sol LSFG<sub>8273</sub> avant et après passage sous atmosphère très réductrice

La variation de flux entre les deux courbes avant et après vieillissement n'est pas significative et nous considérons donc que les performances de la membrane ne sont pas altérées par la présence du mélange gazeux à base de méthane (5%CH<sub>4</sub>/Ar). Les observations MEB-FEG confirment aussi qu'il n'y a pas de modifications de la microstructure de la couche de sol après vieillissement. La membrane est donc stable en conditions opératoires en température et sous gradient de pO<sub>2</sub>, contrairement aux matériaux de type Sr(Co,Fe)O<sub>3-δ</sub> qui se décomposent rapidement sous méthane (parfois quelques heures suffisent) [27-29].

### III.1.5. Conclusion

La synthèse de pérovskite par voie sol-gel est une alternative très intéressante et prometteuse pour réaliser des dépôts dans le but de modifier l'état de surface des membranes et d'améliorer les échanges de surface avec l'oxygène. Ce dépôt par dip-coating permet d'obtenir une couche en pérovskite de stœchiométrie contrôlée et une microstructure organisée avec des grains de 50-100 nm. Les performances en semi-perméation à l'oxygène des membranes sont multipliées par un facteur 3 à 4, ce qui correspond aux performances des meilleurs matériaux connus dans la littérature avec l'avantage de rester stable sous atmosphère fortement réductrice.



A l'avenir, il serait intéressant de synthétiser des sols contenant des particules métalliques telles que du nickel pour catalyser la réaction de reformage du méthane et ainsi améliorer encore les performances des membranes actuelles.

### **III.2. Membrane avec support ultra-poreux : mousses de pérovskite**

Le flux d'oxygène traversant les membranes pérovskite LSGF est limité par les échanges de surface sur la surface réductrice. Nous venons de voir que le dépôt d'un sol en surface améliore considérablement ces échanges, ce qui correspond à une augmentation du coefficient d'échanges de surface apparent côté réducteur. Ceci se traduit par une diminution de l'épaisseur critique des membranes (Equation 48 chapitre III) qui est favorable à l'apparition d'un régime mixte de transport de l'oxygène à travers la membrane. Dans le cas d'un régime mixte, une réduction de l'épaisseur de la membrane conduit à une augmentation du flux. En vue de diminuer l'épaisseur de la membrane sans dégrader la résistance mécanique, un support poreux sous forme de mousse en pérovskite, de même composition que la membrane dense, présente un double intérêt :

- augmenter la surface d'échanges de la membrane avec le gaz environnant,
- limiter l'effet des contraintes internes liées à la dilatation chimique dans la membrane dense en augmentant la résistance mécanique de l'ensemble.

#### **III.2.1. Méthode employée pour réaliser les mousses**

La méthode développée dans le cadre de cette thèse pour la fabrication de mousses céramiques permet l'élaboration de mousses à taille de pores contrôlée et à porosité ouverte [30-33]. La technique de fabrication est basée sur l'imprégnation d'une mousse support organique en polyuréthane. Après trempage de la mousse support dans une suspension céramique puis séchage, le squelette en polyuréthane est pyrolysé et la réplique en céramique de la mousse est densifiée lors du frittage à haute température.

#### **III.2.2. Elaboration de la suspension de trempage**

L'élaboration de la suspension de trempage pour la fabrication des mousses en pérovskite a largement été inspirée par l'élaboration de mousses d'alumine développée par R. Faure lors de sa thèse au SPCTS [34]. Contrairement aux suspensions développées pour le coulage en bande, la poudre de pérovskite préalablement broyée est dispersée dans de l'eau. La teneur en poudre a été optimisée à 40% volumique pour déposer le maximum de poudre sur le support polyuréthane lors de l'imprégnation tout en conservant une faible viscosité de la suspension.

Un dispersant à base de PMMA, le Darvan C (R.T. Vanderbilt Company Inc., US), est utilisé dans l'eau et un liant à base d'alcool polyvinylique (Optapix PAF 35, Zschimmer & Schwarz GmbH) est utilisé pour donner de la cohésion au dépôt après imprégnation.

Deux problèmes supplémentaires apparaissent dans la formulation de la suspension par rapport au procédé de coulage en bande :

- la difficulté de mouiller le support en polyuréthane. L'ajout d'un agent mouillant (BYK 348, Byk chemie GmbH) permet de diminuer la tension de surface et d'augmenter la quantité de suspension déposée dès la première imprégnation,
- l'apparition de bulles d'air dans la suspension imprégnée dues à la méthode de trempage des mousses. Un anti-moussant (Contraspum, Zschimmer & Schwarz GmbH) est utilisé pour limiter la formation de ces bulles d'air.

Finalement, la suspension de trempage pour la fabrication des mousses pérovskite est présentée dans le tableau suivant :

Type de produit	Nature	% massique
Poudre	pérovskite	70,00
solvant	eau	16,41
dispersant	Darvan C	1,40
liant	Optapix PAF 35	8,57
Agent mouillant	BYK 348	0,05
Anti-moussant	Contraspum	0,10

**Tableau 7 Formulation d'une suspension de trempage**

### **III.2.3. Mise en forme de la mousse**

La mousse est mise en forme par trempage d'une mousse en polyuréthane à porosité contrôlée.

#### **III.2.3.a Méthodologie d'imprégnation**

Du fait de sa souplesse et de son élasticité, le support en polyuréthane se comporte comme une éponge. Lorsqu'il est comprimé manuellement et immergé dans la suspension, il absorbe par effet de succion la suspension lors de son relâchement en reprenant sa forme initiale. Les brins de la mousse sont alors complètement recouverts de la suspension. La mousse est ensuite légèrement comprimée pour éliminer l'excès de suspension, permettant également de répartir de façon homogène la suspension dans l'ensemble du volume de la mousse. La

porosité est finie d'être débouchée, notamment en surface, par « soufflage » à l'air comprimée. Enfin, la mousse est séchée à l'air libre à température ambiante.

Pour augmenter le taux d'imprégnation, la mousse peut être trempée à plusieurs reprises en respectant une durée de séchage entre chaque trempage (24h). Le taux d'imprégnation est contrôlé par pesée du support en polyuréthane avant et après trempage et séchage.

### III.2.3.b Déliantage et frittage

L'étape critique dans l'élaboration des mousses est l'élimination du support en polyuréthane et des organiques du dépôt céramique. Le suivi de l'élimination des organiques a été réalisé par ATD-TG dans l'air (Figure 13).

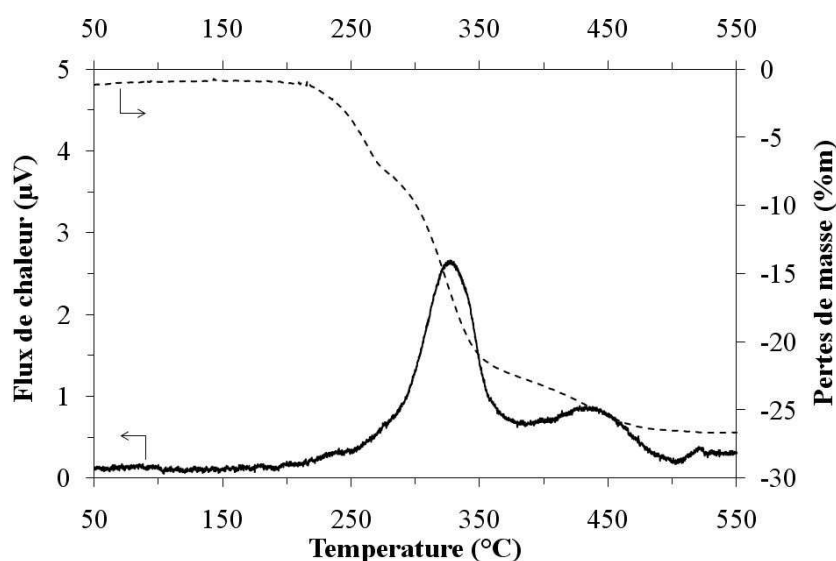


Figure 13 ATD-TG d'une mousse polyuréthane imprégnée de suspension réalisée par R. Faure [34]

La première perte de masse à une température de 210°C correspond au départ des organiques présents dans le dépôt céramique. La perte de masse majeure a lieu à partir de 320°C et correspond à la combustion du support en polyuréthane. Au-delà de 500°C, plus aucune perte de masse n'est observée. A partir de cette température, la vitesse de montée en température peut être accélérée pour effectuer le frittage de la mousse (Figure 14).

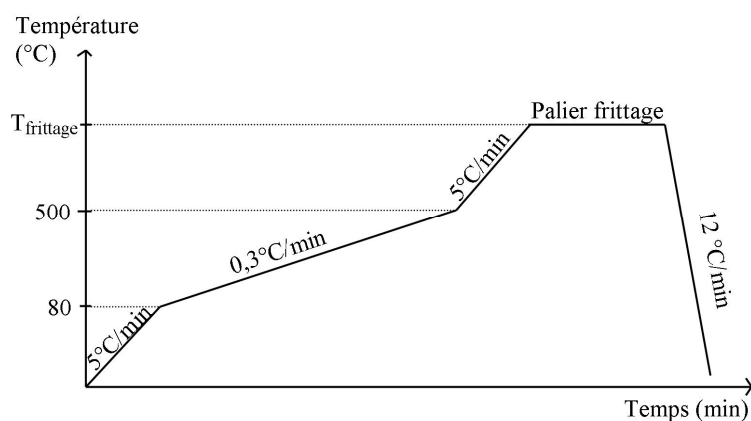


Figure 14 Cycle thermique de déliantage et frittage d'une mousse pérovskite

La figure 15 présente une mousse pérovskite LSFG<sub>8273</sub> après frittage à 1350°C.



Figure 15 Mousse pérovskite après frittage à 1350°C

### III.2.3.c Consolidation des brins de la mousse

Après frittage, la mousse reste encore très fragile. Les brins de mousses ne supportent pas de faibles contraintes de compression sur la partie externe de la mousse. L'observation en microscopie électronique à balayage des mousses après frittage révèle des fissures dans les brins de mousse et une cavité triangulaire au cœur des brins (Figure 16). Cette cavité peut être attribuée à l'empreinte laissée par le départ du support en polyuréthane lors du déliantage. Cette cavité n'est pas résorbée lors du frittage et fragilise l'ensemble de l'architecture de la mousse.

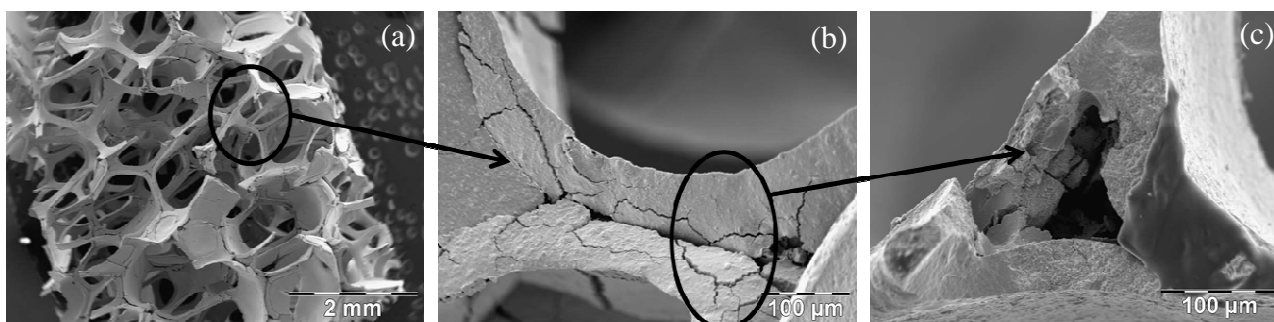


Figure 16 Micrographies MEB d'une mousse LSFG<sub>8273</sub> après frittage : a) vue générale de la mousse, b) brin de mousse, c) vue à cœur d'un brin de mousse (cavité correspondant au départ du brin de polyuréthane)

Après pyrolyse de la mousse en polyuréthane et frittage, une post-imprégnation, avec une suspension diluée 2 fois par rapport à la première, permet de combler les cœurs des brins de mousse. En effet, la fissuration du squelette céramique, créée par le départ du support en polyuréthane, permet à la suspension plus fluide de pénétrer au cœur des brins de mousse et de combler la porosité résiduelle [35]. Cette seconde imprégnation conduit à doubler la tenue mécanique des mousses [34].

#### III.2.4. Assemblage de l'architecture

La mousse pérovskite est utilisée comme support mécanique et permet d'augmenter la surface d'échanges entre le gaz et la membrane dense. Pour être utilisée comme support mécanique de la membrane séparatrice de gaz, il faut obtenir une membrane dense et sans fissures (parfaitement étanche) collée sur la mousse (Figure 17). Deux méthodes ont été utilisées pour parvenir à ces fins.



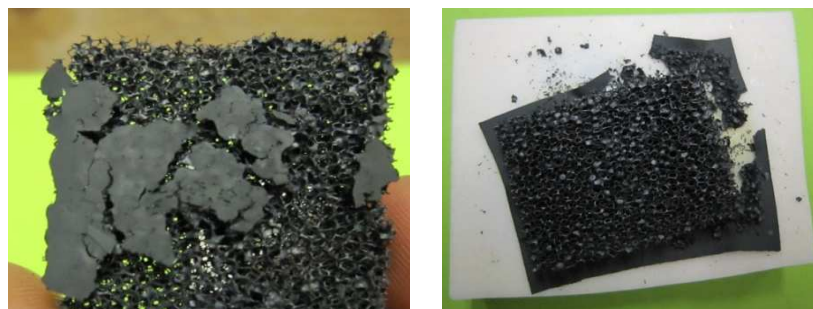
Figure 17 Architecture membrane dense sur support mousse pérovskite

##### III.2.4.a Cofrittage d'une membrane plane et d'une mousse en cru

La première méthode envisagée a consisté à obtenir une membrane parfaitement plane de faible épaisseur ( $\approx 200\mu\text{m}$ ) supportée par une mousse de même constitution que la membrane dense. Pour réaliser cette architecture, la mousse a suivi un protocole de trempage classique (décrit partie III.2.2). Dans un même temps, une bande en pérovskite est préparée par coulage en bande comme décrit dans le chapitre II. La mousse fraîchement trempée est ensuite positionnée sur la bande de coulage fraîchement coulée. Sous son propre poids, les brins de mousse de la partie externe de la mousse pénètrent dans la bande coulée, liant ainsi le support poreux à la membrane dense.

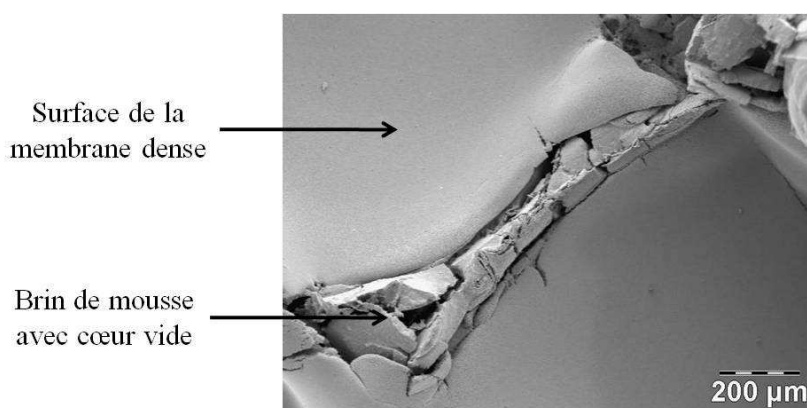
Après séchage, la membrane dense ne présente aucune fissuration à ce stade et l'accroche entre la mousse et la membrane dense est correctement réalisée. L'ensemble est ensuite délianté et fritté.

A l'issue de cette étape, une fissuration très importante apparaît à la surface de la membrane dense, avec un arrachement d'une partie de la membrane dense (Figure 18).



**Figure 18 Fissuration et arrachement d'une partie de la membrane dense après frittage**

Cette fissuration provient d'une différence de retrait importante entre le support mousse et la membrane dense lors du frittage. Après calcination du support en polyuréthane, les brins de la mousse restent très fragiles en raison de la cavité laissée vide par le départ du support organique dans les brins. De plus, le retrait de la membrane dense lors du frittage est important, entre 18 et 20% [7]. Il y a alors un sectionnement des brins de mousse au niveau de la surface de la membrane dense, ce qui est confirmé par les observations MEB (Figure 19). Les densités en cru entre la mousse et la bande sont différentes car les suspensions employées par les deux techniques de mise en forme ne sont pas identiques. Comme dans le cas des membranes multicouches, il faudrait ajuster les cinétiques de densification et de retraits finaux pour éviter la fracture des brins de mousse.



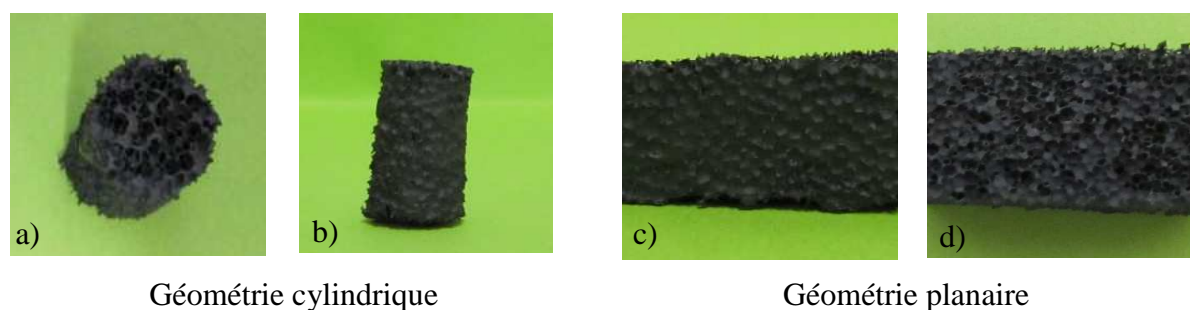
**Figure 19 Fracture d'un brin de mousse à la jonction mousse-membrane dense**

L'utilisation de cette méthode de mise en forme requière de mettre au point de nouvelles formulations ayant des cinétiques et des amplitudes de retrait au frittage identiques.

### **III.2.4.b Cofrittage d'une mousse avec une membrane étanche à la surface**

La seconde méthode envisagée a consisté à cofritter une mousse sur laquelle la porosité externe de la mousse a été bouchée avec une suspension identique à la suspension de trempage.

La mousse est mise en forme par trempage classique (décrit partie III.2.2). La porosité est complètement débouchée dans le but d'être sûr que la porosité interne soit débouchante. La porosité externe est ensuite bouchée par de la suspension de trempage. Les brins de mousse étant peu éloignés les uns des autres, la suspension de viscosité suffisante crée des ponts entre les brins de mousse et comble la porosité en surface de cette mousse. Après déliantage et frittage, il apparaît dans la membrane dense de légères fissures. Un second trempage de l'ensemble mousse et membrane dense avec une suspension moins visqueuse permet de réparer cette fissuration sur la membrane dense, et de renforcer mécaniquement la mousse en remplissant les cœurs de brins de mousse. Finalement, nous obtenons une membrane dense de faible épaisseur ( $\approx 200\mu\text{m}$ ) supportée par une mousse ultra-poreuse en pérovskite (Figure 20). La membrane dense réalisée n'est pas plane mais bouche chaque pore de la mousse support.



**Figure 20** Deux géométries de membranes denses supportées par des mousses a) et d) vues de la partie mousse ultra-poreuse et b) et c) vues de la membrane dense

Les performances en semi-perméation à l'oxygène de ces mousses n'ont malheureusement pas pu être testées au cours de cette thèse car ceci requière la modification des dispositifs de caractérisation existants.

### III.2.5. Conclusion

Une mousse pérovskite ultra-poreuse a été obtenue par imprégnation d'un support en polyuréthane par une couche céramique. Cette mousse pérovskite est recouverte d'une membrane pérovskite dense par trempage d'une suspension en surface. Ces membranes pérovskites supportées par une mousse pérovskite ultra-poreuse doivent permettre d'augmenter les échanges de surface entre l'atmosphère et la membrane tout en apportant une tenue mécanique accrue à la membrane.

## IV. Conclusion

Sur la base des observations réalisées avec les divers moyens de caractérisation décrits précédemment et notamment le système d'électrodes, de nouvelles architectures de membrane ont été élaborées pour améliorer les performances en semi-perméation à l'oxygène et les propriétés mécaniques des membranes pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  sous conditions de fonctionnement.

Pour réduire les contraintes dimensionnelles liées à la dilatation chimique différentielle entre les deux faces de la membrane, des membranes à gradient de composition en strontium ont été élaborées par cofrittage de différentes couches pérovskites. La nature des différentes couches ainsi que leurs épaisseurs ont été optimisées par simulation numérique pour minimiser les contraintes internes résiduelles tout en conservant un flux d'oxygène satisfaisant. Ces membranes ont été réalisées et testées. Cependant, d'autres architectures de membranes semblent aujourd'hui plus prometteuses et nous allons les détailler dans les paragraphes suivants.

Pour améliorer les échanges de surface avec l'oxygène et notamment sur la surface réductrice de la membrane, nous avons développé des membranes avec de grandes surfaces d'échanges par deux méthodes différentes. La première méthode a consisté à déposer sur la surface de la membrane un sol conduisant à un dépôt ultra divisé de particules de pérovskite et permettant d'atteindre des surfaces d'échanges importantes et une densité de joints de grains élevée à la surface de la membrane. Les flux d'oxygène des membranes sont alors fortement augmentés.

Grâce à cette forte augmentation des cinétiques d'échanges de surface, le mode de transport de l'oxygène à travers la membrane doit a priori se rapprocher d'un régime mixte contrôlé à la fois par les échanges de surface et par la diffusion en volume. Pour améliorer d'avantage les performances de la membrane, nous pouvons alors diminuer son épaisseur. Pour ce faire, des membranes supportées par des mousses en pérovskites ultra-poreuses ont été développées. L'épaisseur de la membrane dense supportée est de l'ordre de  $200\mu\text{m}$ .

Finalement, l'association de ces 3 nouvelles configurations de membranes pourrait conduire à une amélioration significative des performances en semi-perméation à l'oxygène des membranes ainsi que de leur tenue mécanique dans les conditions opératoires (Figure 21).



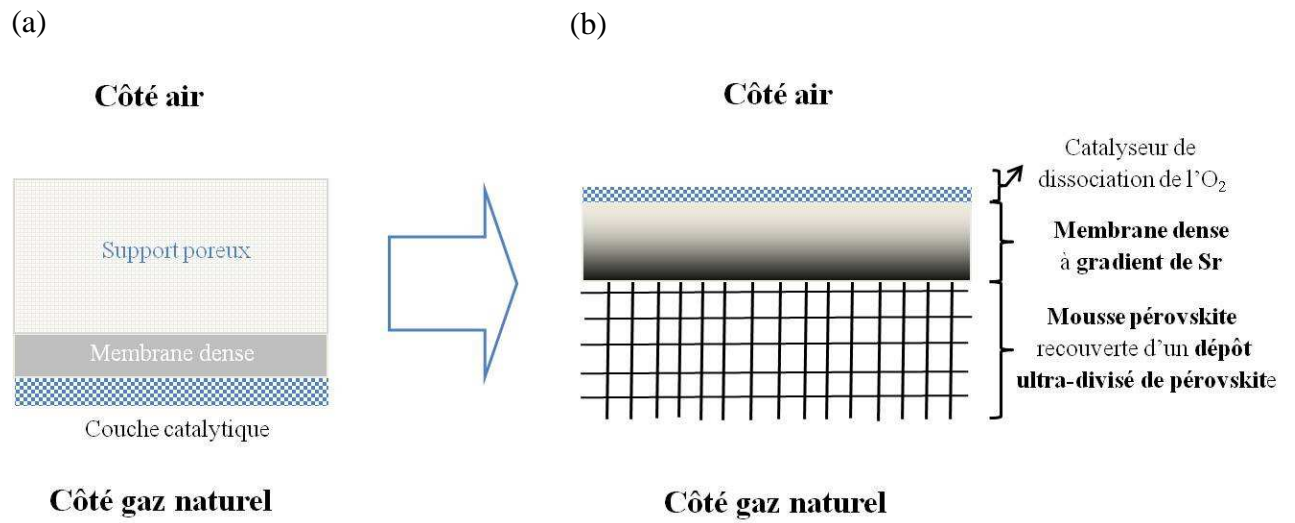


Figure 21 a) Architecture de CMR développée au cours des travaux précédents, b) Nouvelle architecture de CMR

## V. Références

1. A. Vivet, P. M. Geffroy, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>(1-y)</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>3-d</sub> perovskite membrane: Oxygen semi-permeation, thermal expansion coefficient and chemical stability under reducing conditions*. Journal of Membrane Science, 2011. 372(1-2): p. 373-379.
2. O. Valentin, *Modélisation thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes : application à la production de H<sub>2</sub>/CO*. 2010, Thèse Université d'Orléans. p. 192.
3. 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): p. A242-A246.
4. E. D. Wachsman, P. Jayaweera, N. Jiang, D. M. Lowe and B. G. Pound, *Stable high conductivity ceria/bismuth oxide bilayered electrolytes*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. 144(1): p. 233-236.
5. 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(8): p. 2077-2080.
6. Z. Chen, Z. Shao, R. Ran, W. Zhou, P. Zeng and S. Liu, *A dense oxygen separation membrane with a layered morphologic structure*. Journal of Membrane Science, 2007. 300(1-2): p. 182-190.
7. E. Juste, *Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées*, 2008, Thèse Université de Limoges. p. 146.
8. E. Blond and N. Richet, *Thermomechanical modelling of ion-conducting membrane for oxygen separation*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. 28(4): p. 793-801.
9. O. Valentin, E. Blond, A. Julian and N. Richet, *Loading path effect on the chemical expansion in substoichiometric LSF based perovskite*. Computational Materials Science, 2009. 46(4): p. 912-920.
10. Y. J. Choi, J. H. Park, W. J. Ko, I. S. Hwang, J. G. Park and S. Nahm, *Co-firing and shrinkage matching in low- and middle- permittivity dielectric compositions for a low-temperature co-fired ceramics system*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(2): p. 562-567.
11. P. M. Geffroy, J. M. Bassat, A. Vivet, S. Fourcade, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Ga<sub>y</sub>O<sub>3-d</sub> perovskite membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. 354(1-2): p. 6-13.
12. H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof and A. J. Burggraaf, *Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides*. Solid State Ionics, 1994. 72(Part 2): p. 185-194.

13. S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson and B. Abeles, *Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membranes*. Solid State Ionics, 1999. 121(1): p. 31-36.
14. G. J. D. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau and J. Patarin, *Chemical strategies to design textured materials: From microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures*. Chemical Reviews, 2002. 102(11): p. 4093-4138.
15. D. Grosso, F. Cagnol, G. J. D. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois and C. Sanchez, *Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly*. Advanced Functional Materials, 2004. 14(4): p. 309-322.
16. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger and H. Fan, *Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy*. Advanced Materials, 1999. 11(7): p. 579-585.
17. A. Taguchi and F. Schath, *Ordered mesoporous materials in catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. 77(1): p. 1-45.
18. F. Vaudry, S. Khodabandeh and M. E. Davis, *Synthesis of Pure Alumina Mesoporous Materials*. Chemistry of Materials, 1996. 8(7): p. 1451-1464.
19. S. Cabrera, J. E. Haskoiiri, J. Alamo, A. Beltran, D. Beltran, S. Mendioroz, M. D. Marcos and P. Amoras, *Surfactant-assisted synthesis of mesoporous alumina showing continuously adjustable pore sizes*. Advanced Materials, 1999. 11(5): p. 379-381.
20. J. C. Ray, K. S. You, J. W. Ahn and W. S. Ahn, *Mesoporous alumina (I): Comparison of synthesis schemes using anionic, cationic, and non-ionic surfactants*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. 100(1-3): p. 183-190.
21. R. H. Zhao, F. Guo, H. L. Yang and Y. Q. Hu, *Preparation, structural characterization and catalytic application of organized mesoporous alumina*. Xiandai Huagong/Modern Chemical Industry, 2005. 25(9): p. 65-67+73.
22. L. Wan, H. Fu, K. Shi and X. Tian, *Facile synthesis of ordered nanocrystalline alumina thin films with tunable mesopore structures*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. 115(3): p. 301-307.
23. Y. M. Lam, N. Grigorieff and G. Goldbeck-Wood, *Direct visualisation of micelles of Pluronic block copolymers in aqueous solution by cryo-TEM*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. 1(14): p. 3331-3334.
24. A. Vivet, P. M. Geffroy, C. Bonhomme, R. Faure, S. Goudalle, F. Rossignol, T. Chartier, N. Richet and P. Del Gallo, *Contrôle de la microstructure d'un dépôt nanostructuré (pérovskite  $LSFG_{8273}$ ) en vue de l'augmentation des performances en semi-perméation à l'oxygène et procédé d'élaboration associé*. (brevet en cours): FR.
25. T. Nagai, W. Ito and T. Sakon, *Relationship between cation substitution and stability of perovskite structure in  $SrCoO_{3-d}$ -based mixed conductors*. Solid State Ionics, 2007. 177(39-40): p. 3433-3444.

26. N. E. Trofimenko and H. Ullmann, *Oxygen stoichiometry and mixed ionic-electronic conductivity of  $Sr_{1-a}Ce_aFe_{1-b}Co_bO_{3-x}$  perovskite-type oxides*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(9): p. 1241-1250.
27. A. A. Yaremchenko, E. V. Tsipis, A. V. Kovalevsky, J. C. Waerenborgh and V. V. Kharton, *Stability, oxygen permeability and chemical expansion of  $Sr(Fe,Al)O_{3-d}$  and  $Sr(Co,Fe)O_{3-d}$ -based membranes*. Solid State Ionics. 192(1): p. 259-268.
28. J. L. Li, Q. Zeng, T. Liu and C. S. Chen, *Oxygen permeability and  $CO_2$ -tolerance of  $Sr(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}O_{3-d}$  hollow fiber membrane*. Separation and Purification Technology, 2011. 77(1): p. 76-79.
29. B. Wang, B. Zydorczak, D. Poulidi, I. S. Metcalfe and K. Li, *A further investigation of the kinetic demixing/decomposition of  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$  oxygen separation membranes*. Journal of Membrane Science, 2011. 369(1-2): p. 526-535.
30. J. Luyten, I. Thijs, W. Vandermeulen, S. Mullens, B. Wallaeyns and R. Mortelmans, *Strong ceramic foams from polyurethane templates*. Advances in Applied Ceramics, 2005. 104(1): p. 4-8.
31. P. Colombo and J. R. Hellmann, *Ceramic foams from preceramic polymers*. Materials Research Innovations, 2002. 6(5-6): p. 260-272.
32. A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort and L. J. Gauckler, *Processing routes to macroporous ceramics: A review*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(6): p. 1771-1789.
33. L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi and A. Negro, *Ceramic foams by powder processing*. Journal of the European Ceramic Society, 1998. 18(9): p. 1339-1350.
34. R. Faure, *Elaboration de catalyseurs supportés à architectures multiéchelles contrôlées pour les procédés de vaporeformage*. 2010, Thèse Université de limoges. p. 247.
35. P. Del Gallo, E. Etchegoyen and D. Gary, *Procédé d'élaboration d'une mousse céramique à résistance mécanique renforcée pour emploi comme support de lit catalytique*. 2009, FR 0955602.





---

## Conclusion générale

L'utilisation des membranes céramiques conductrices mixtes dans les Réacteurs Catalytiques Membranaires (CMR) connaît un intérêt croissant car elles permettent simultanément la séparation de l'oxygène de l'air avec une sélectivité quasiment infinie et le reformage du méthane en gaz de synthèse ( $H_2+CO$ ). Le travail de recherche réalisé au cours de cette thèse a eu pour **objectif de mieux comprendre les mécanismes limitant les performances en semi-perméation à l'oxygène des membranes céramiques** développées au laboratoire commun SPCTS-Air Liquide. Les résultats obtenus ont permis d'orienter les travaux vers de nouveaux matériaux et architectures de membranes plus performants pour l'application CMR.

La famille de matériau de membrane retenue pour cette étude est un oxyde à structure pérovskite du type  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$  avec une composition de référence qui a pour stoechiométrie  $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ . L'approche adoptée au cours de cette thèse s'articule autour des quatre points suivants :

- la synthèse des poudres et la mise en forme des membranes,
- l'étude de l'influence des taux de substitutions en strontium et en gallium sur les propriétés de conduction électrique, de semi-perméation à l'oxygène et de tenue sous conditions opératoires des membranes,
- la compréhension des phénomènes d'échanges de surface et de diffusion en volume,
- et finalement la réalisation de nouvelles architectures de membranes.

La structure pérovskite  $LaFeO_{3-\delta}$ , avec des substitutions en Sr et Ga, a été étudiée en vue d'établir le meilleur **compromis** entre **excellentes propriétés de semi-perméation à l'oxygène** et une **bonne stabilité chimique** de la structure sous un gradient important de pression partielle d'oxygène. Les différentes poudres d'oxyde conducteur mixte ont été principalement synthétisées par réaction à l'état solide mais également par voie spray pyrolysis pour la composition de référence  $La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ . Ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des phases pérovskites en limitant la présence de phases secondaires.

Après les étapes de broyage par attrition et de mise en suspension des poudres, les membranes sont mises en forme par coulage en bande. Ce procédé permet de réaliser, par

empilement de disques provenant d'une même ou de plusieurs bandes, des membranes monocouches ou multicouches présentant une microstructure homogène sur l'épaisseur de chaque couche de la membrane. Après frittage, les membranes, de diamètre 25 mm pour une épaisseur voisine de 1 mm, ont une densité apparente supérieure à 95%, assurant l'imperméabilité physique du matériau aux gaz.

Le **transport de l'oxygène** à travers la membrane peut être décomposé en plusieurs étapes : **diffusion en volume et échanges de surfaces**. La diffusion en volume a été modélisée à partir de la loi de Wagner modifiée pour s'affranchir des cinétiques d'échanges de surface. Les échanges de surface sont, quant à eux, modélisés à partir des lois décrites par Bouwmeester et Kim, tenant compte de l'amplitude du saut de potentiel chimique à la surface de la membrane.

Une meilleure compréhension des **mécanismes de transport de l'oxygène** à travers la membrane céramique implique de dissocier expérimentalement les **mécanismes de diffusion en volume de l'oxygène** et les **mécanismes d'échanges de surfaces de l'oxygène** sur les deux faces de la membrane. Différentes méthodes ont été mises en œuvre pour caractériser les propriétés de conduction électronique et ionique (diffusion volumique de l'oxygène) et d'échanges de surface de l'oxygène des membranes en fonction des taux de substitution en strontium et en gallium pour les membranes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Les mesures de **conductivité électrique** ont montré que les matériaux de membrane  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  ont une conductivité majoritairement électronique de type p sur une large gamme de  $p\text{O}_2$  de  $10^{-6}$  à 0,21 atm. Ce mode de conduction est associé à la présence de  $\text{Fe}^{4+}$  dans la structure pérovskite. Ainsi, un taux de Sr élevé augmente la conductivité électrique du matériau alors qu'un taux de Ga élevé la diminue, mais améliore la stabilité chimique du matériau sous atmosphère réductrice.

Les mesures d'**échanges isotopiques de l'oxygène**  $\text{O}^{16}\text{-O}^{18}$ , en régime stationnaire sous  $p\text{O}_2=0,21$  atm, ont permis de déterminer les **coefficients d'échanges de surface ( $k^*$ ) et de diffusion en volume ( $D^*$ )**. Le coefficient  $k^*$  augmente essentiellement avec le taux de substitution en Sr, ce qui peut être imputé à une augmentation de la conductivité électronique ou au transfert de charges à la surface. Une augmentation du taux de Sr conduit à la création de lacunes d'oxygène et ainsi à une augmentation du coefficient  $D^*$ . L'augmentation du coefficient  $D^*$  avec le taux de Ga peut être attribuée à une augmentation de la mobilité des lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite. A partir des mesures de  $k^*$  et  $D^*$  par échanges



isotopiques, une **épaisseur critique** des membranes peut être définie et permet d'identifier le régime de transport de l'oxygène. Pour les faibles taux de substitutions en Sr et Ga ( $x, y \leq 0,2$ ), la semi-perméation à l'oxygène à travers la membrane est contrôlée par un régime mixte, à la fois diffusion en volume et échanges de surface, alors que pour des taux plus élevés ( $x, y \geq 0,3$ ), le transport de l'oxygène à travers la membrane est contrôlé par les cinétiques d'échanges de surface côté réducteur. Le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane évolue donc en fonction des taux de substitutions en Sr et Ga dans le matériau.

Pour répondre à l'objectif de cette thèse, un **nouveau montage expérimental** a été mis en place au SPCTS, en collaboration avec le LEPMI-Grenoble, pour dissocier les différentes étapes du transport de l'oxygène à travers la membrane. En complément des **mesures de flux d'oxygène** à travers la membrane, un **système d'électrodes composé d'une pointe en zircon et d'une électrode en platine** permet d'évaluer **l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane**, dans les conditions proches de celles du CMR. Les profils du potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane ont ainsi pu être déterminés. Le saut de potentiel chimique de l'oxygène à la surface oxydante est très faible par rapport à celui du volume et à celui de la surface réductrice. Les échanges de surface côté oxydant ne sont donc pas les mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. L'amélioration des cinétiques d'échanges de surface par l'ajout d'**une couche poreuse déposée par sérigraphie** a permis de confirmer que les échanges de surface côté atmosphère réductrice de la membrane constituent bien un des mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane.

Cette compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène et la connaissance du comportement des matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  sous conditions CMR a permis d'envisager le développement de nouvelles architectures de membranes plus performantes. Pour réduire les contraintes dimensionnelles liées à la dilatation chimique différentielle entre les deux faces de la membrane, des **membranes à gradient de composition en strontium** ont été élaborées par cofrittage de différentes couches pérovskites. La nature des différentes couches ainsi que leurs épaisseurs ont été déterminées par simulation numérique pour minimiser les contraintes résiduelles tout en conservant les mêmes performances en semi-perméation à l'oxygène. L'une des solutions pour améliorer les performances en flux d'oxygène des membranes est d'augmenter les échanges de surface de l'oxygène sur la surface côté atmosphère réductrice

de la membrane. Ainsi, le dépôt d'**un sol ultra divisé de pérovskite** sur les surfaces de la membrane permet de développer fortement la surface d'échanges et d'augmenter la densité de joints de grains présents à la surface de la membrane. En partant d'une membrane  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  avec des flux d'oxygène de  $3,61 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , les flux des membranes sont considérablement augmentés, jusqu'à  $103 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , pour une membrane  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  avec un dépôt ultra divisé de pérovskite  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ . Ces flux d'oxygène sont comparables aux meilleurs flux relevés dans la littérature mais avec une stabilité chimique supérieure de la membrane sous atmosphère réductrice. Cette forte augmentation de flux d'oxygène peut modifier le régime de transport de l'oxygène en passant d'un régime de transport mixte contrôlé à la fois par les échanges de surface et par la diffusion en volume à un régime de transport uniquement contrôlé par la diffusion en volume. Afin d'améliorer les performances de la membrane, son épaisseur peut alors être diminuée, mais avec l'inconvénient d'affaiblir sa tenue mécanique. Des membranes supportées par **des mousses en pérovskite ultra-poreuses** ont alors été développées pour conserver une bonne tenue mécanique. Cette architecture permet d'obtenir des membranes supportées denses d'épaisseur voisine de  $200\mu\text{m}$  avec une grande surface d'échanges.

Ce travail de thèse a permis d'obtenir une membrane avec des flux d'oxygène de  $103 \cdot 10^{-8} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  sous un gradient air/argon. Les flux d'oxygène ont été multipliés **par plus de 30** par rapport aux flux obtenus par le matériau de référence  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  en optimisant les taux de substitutions en Sr et Ga de la pérovskite et en modifiant les cinétiques d'échanges à la surface de la membrane. Transposés aux conditions industrielles, à  $900^\circ\text{C}$  sous un gradient air/méthane tout en gardant des débits de gaz identiques, les flux d'oxygène seraient égaux à  $5,84 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ , ce qui correspond à la cible industrielle visée pour l'application CMR. Les connaissances acquises grâce au dispositif original d'électrodes mis en place au cours de cette thèse ont permis de développer des nouvelles architectures de membrane avec d'excellentes performances en termes de flux d'oxygène.

Ces travaux de thèse montrent l'intérêt de mesurer l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane. Cependant, le dispositif actuel de mesures pourrait être amélioré en utilisant des pointes en zirconie avec référence interne pour tenir compte des gradients de concentration d'oxygène dans le gaz à proximité de la surface de la membrane. Par ailleurs, les lois d'échanges à la surface de nos membranes ne sont pas clairement établies dans la littérature.

A moyen terme, un tel dispositif pourrait ainsi contribuer à mieux cerner ces lois d'échanges. Les résultats obtenus avec les dépôts ultra-divisés de pérovskite pourraient être intégrés sur une structure de membrane à gradient de Sr supportée par une mousse ultra-poreuse en pérovskite en vue d'accroître encore les performances de la membrane (flux et stabilité sous conditions SMR). Finalement, l'introduction d'un catalyseur de réaction de type nickel dans la structure du dépôt ultra-divisé de pérovskite pourrait également conduire à une amélioration supplémentaire des performances de la membrane pour l'application Réacteur Catalytique Membranaire.



---

## Publications

- E. Juste, A. Julian, P.M. Geffroy, A. Vivet, V. Coudert, N. Richet, C. Pirovano, T. Chartier and P. Del Gallo, *Influence of microstructure and architecture on oxygen permeation of  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}(Ga,Ni)_yO_{3-\delta}$  perovskite catalytic membrane reactor*. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30, 1409–1417.
- P.M. Geffroy, J.M. Bassat, A. Vivet, S. Fourcade, E. Juste, A. Julian, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of  $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$  perovskite membranes*. Journal of Membrane Science, 2010, 354, 6–13.
- A. Vivet, P.M. Geffroy, V. Coudert, J. Fouletier, N. Richet and T. Chartier, *Influence of glass and gold sealants materials on oxygen permeation performances in  $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$  perovskite membranes*. Journal of Membrane Science, 2011, 366, 132-138.
- A. Vivet, P.M. Geffroy, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet,  *$La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$  perovskite membrane : oxygen semi-permeation, thermal expansion coefficient and chemical stability under reducing conditions*. Journal of membrane Science, 2011, 372, 373-379.
- P.M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, T. Chartier, P. Del Gallo and N. Richet, *Influence of oxygen surface exchanges on oxygen semi-permeation through  $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$  dense membrane*. Journal of Electrochemical Society, 2011, 158 (8), 1-9.
- A. Vivet, P.M. Geffroy, C. Bonhomme, R. Faure, S. Goudalle, F. Rossignol, T. Chartier, P. Del Gallo et N. Richet, *Contrôle de la microstructure d'un dépôt nanostructuré (pérovskite  $LSFG_{8273}$ ) en vue de l'augmentation des performances en semi-perméation à l'oxygène et procédé d'élaboration associé*, PCT, Brevet INPI en cours.
- A. Vivet, P.M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, J.M. Bassat and T. Chartier, *Semi-perméation à l'oxygène de membranes de structure pérovskite de type  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$* . Proceeding Le deuxième colloque francophone PLUridisciplinaire sur les Matériaux, l'Environnement et l'Electronique (PLUMEE 2011), Limoges, France, 2011.



<b>Transport d'oxygène</b>			<b>Diffusion</b>		
$j_{O_2}$	Flux d'oxygène à travers la membrane	$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	$D^*$	Coefficient de diffusion (échanges isotopiques)	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$j_{O_2}^*$	Flux spécifique d'oxygène à travers la membrane	$\text{mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$D_{O_2}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
C	Concentration d'oxygène présente dans l'argon	ppm	$D_{\text{chem}}$	Coefficient de diffusion chimique de l'oxygène	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
D	Débit d'argon	$\text{mol.s}^{-1}$ ou $\text{mL.min}^{-1}$	$D_v$	Coefficient de diffusion des lacunes	$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$
$\alpha$	Coefficient de normalisation aux CNTP	-	$C_{O_2}$	Concentration molaire moyenne de lacunes d'oxygène	$\text{mol.cm}^{-3}$
$p_{O_2}$	Pression partielle d'oxygène	atm	f	Facteur de corrélation ou ratio d'Haven	-
$P_i$	Pression partielle d'oxygène pour l'élément i	atm	<b>Echanges de surface</b>		
<b>Membrane</b>			$k^*$	Coefficient d'échanges de surface (échanges isotopiques)	$\text{cm.s}^{-1}$
L	Epaisseur de la membrane	mm	$k_{\text{ex}}$	Coefficient d'échanges de surface (mesures de flux)	$\text{cm.s}^{-1}$
S	Surface	$\text{m}^2$	$k_{O_2}$	Coefficient d'échanges de l'oxygène en équilibre thermique avec $p_{O_2(g)}=p_{O_2(\text{air})}$	$\text{cm.s}^{-1}$
$L_c$	Epaisseur critique de la membrane	mm	<b>Mesures thermiques</b>		
<b>Electrochimie</b>			K	Conductivité thermique pour la conduction	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$j_k$	Flux d'un porteur de charges		$\lambda$	Conductivité thermique pour la convection	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$L_{kk}$	Coefficient d'Onsager		<b>Constantes physiques</b>		
$\tilde{\mu}_k$	Potentiel électrochimique de l'espèce k	$\text{kJ.mol}^{-1}$	R	Constante des gaz parfait	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
$\mu_k$	Potentiel chimique de l'espèce k	$\text{kJ.mol}^{-1}$	F	Constante de Faraday	$\text{C.mol}^{-1}$
$\Phi$	Potentiel électrique	V	<b>Mesures électriques</b>		
$z_k$	Charge de l'espèce k	C	I	Intensité de courant	A
$\Delta\mu_{O_2}$	Différence de potentiel chimique	$\text{kJ.mol}^{-1}$	U	Tension	mV
<b>Mécanique</b>			$\rho$	Résistivité électrique	$\Omega.\text{cm}$
$\beta$	Coefficient d'expansion chimique	-	L	Longueur entre les électrodes	mm
$\varepsilon$	Déformation chimique	-	E	Différence de potentiel électrique	mV
$E_i$	Module d'Young	GPa	<b>Autres grandeurs physiques</b>		
$\nu$	Coefficient de Poisson	-	$d_{50}$	Diamètre moyen des grains	$\mu\text{m}$
$\sigma$	Contrainte interne maximale	Mpa	$S_{\text{spé}}$	Surface spécifique	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
<b>Conductivité</b>			$\rho$	Masse volumique	$\text{g.cm}^{-3}$
t	Facteur de tolérance de Goldschmidt	-	T	Température	$^{\circ}\text{C}$ ou K
$r_A$	Rayon ionique du cation $A^{m+}$	Å	$\dot{\gamma}$	Rampe de température	$^{\circ}\text{C.min}^{-1}$
$r_B$	Rayon ionique du cation $B^{n+}$	Å	t	Temps	s
$r_O$	Rayon ionique de l'anion $O^{2-}$	Å	$\eta$	Viscosité	Pa.s
$t_i$	Nombre de transport ionique	-		Cisaillement	1/s
$\sigma_i$	Conductivité ionique	$\text{S.cm}^{-1}$	$E_a$	Energie d'activation d'apparente	$\text{kJ.mol}^{-1}$
$\sigma_e$	Conductivité électrique	$\text{S.cm}^{-1}$	n	Nombre de moles	mol
$\sigma_n$	Conductivité des électrons	$\text{S.cm}^{-1}$	P	Pression	MPa ou bar
$\sigma_p$	Conductivité des trous électroniques	$\text{S.cm}^{-1}$	m	Masse	g
<b>Dip-coating</b>			h	Hauteur	mm
e	Epaisseur du dépôt	mm	$\emptyset$	Diamètre	mm
K	Constante dépendant de la viscosité et de la densité	s			
v	Vitesse de tirage	$\text{mm.s}^{-1}$			











# Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse – Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène

## Résumé :

L'étude de matériaux à conductivité mixte connaît un intérêt croissant depuis quelques années dans le domaine de l'énergie, principalement lié au développement des électrodes pour les piles à combustible SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) ou des réacteurs catalytiques membranaires (CMR) pour le reformage du méthane en gaz de synthèse. Dans ce dernier cas, la réalisation de membranes conductrices mixtes à structure pérovskite du type  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  permet la séparation de l'oxygène de l'air avec une sélectivité quasiment infinie sans circuit électrique extérieur.

Les mécanismes limitant le transport d'oxygène à travers la membrane ont été étudiés à l'aide d'un dispositif de caractérisation original composé de deux électrodes qui permet la mesure du potentiel électrochimique de l'oxygène à la surface de la membrane.

Les résultats obtenus avec cette technique originale nous ont permis de mieux cerner les mécanismes limitant le transport d'oxygène à travers la membrane. Cette compréhension des mécanismes de transport a permis d'orienter les recherches vers l'élaboration de nouvelles architectures de CMR, notamment vers des architectures basées sur la modification de l'état de surface des membranes.

**Mots clés :** *production de gaz de synthèse, membrane céramique, conducteur mixte, semi-perméation à l'oxygène, mécanismes d'échanges de surface, diffusion volumique.*

## Development of ceramic membranes for the production of synthesis gas – Understanding of the mechanisms of oxygen transport

### Abstract:

For few years, the study of mixed conducting materials knows a great interest in the energy area, especially with the development of electrodes for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) or Catalytic Membrane Reactors (CMR) assuming the methane reforming in synthesis gas with an interesting economical alternative. In this last case, the elaboration of mixed conducting membrane with  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{Fe}_{(1-y)}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite structure allows the separation of oxygen from air with a quasi-infinite selectivity without outside electric circuit.

The limiting oxygen transport mechanisms through the membrane are studied thanks to an original electrodes system composed of a zirconia point micro-electrode and a metallic reference electrode. This system allows the measurement of the oxygen electrochemical potential on the membrane surface.

The results obtained with this original technique led to us to a better understanding of the limiting oxygen transport mechanism through the ceramic membrane lead to the development and the elaboration of news architectures of CMR, in particular architectures based on the modification of the state of the membrane surfaces.

**Keywords:** *production of synthesis gas, ceramic membrane, mixed conductor, oxygen semi-permeation, mechanisms of oxygen transport, volume diffusion.*