HAL
open science

Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion

Mickaël Reichmann

To cite this version:

Mickaël Reichmann. Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion. Matériaux. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0029 . tel-02428950

HAL Id: tel-02428950

https://theses.hal.science/tel-02428950

Submitted on 6 Jan 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA)

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire 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

Mickaël REICHMANN

le 5 décembre 2014 au Centre Européen de la Céramique

Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion

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

JURY :

Rapporteurs

J.-M. BASSAT	Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux
O. JOUBERT	Professeur, IMN, Polytech Nantes, Nantes

Examinateurs

M. CASSIR	Professeur, LECIME, ENSCP, Paris
E. BLOND	Maitre de Conférences, PRISME, Polytech Orléans, Orléans
N. RICHET	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

Invités

N. THYBAUD	Coordinatrice du Pôle TAIA, ADEME, Angers
P. DEL GALLO	Responsable de Groupe, Air Liquide, Jouy-en-Josas

CONFIDENTIEL

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS, UMR 7315) à Limoges, grâce au support financier de l'ADEME 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 Jean-Marc Bassat (ICMCB à Bordeaux) et Monsieur Olivier Joubert (IMN à Nantes) d'avoir accepté d'être mes rapporteurs de thèse et pour avoir pris de 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 Monsieur Nicolas Richet, ingénieur au CRCD d'Air Liquide, ainsi qu'à Monsieur Pascal Del Gallo, responsable de groupe au CRCD d'Air Liquide. Je tiens également à remercier l'ADEME pour son soutien financier et notamment Madame Nathalie Thybaud, coordinatrice du pôle Technologies Avancées et Investissements d'Avenir à l'ADEME.

Les collaborations multiples et très fructueuses que j'ai eues au cours de cette thèse ont largement contribué au bon déroulement de mon travail. Je remercie le laboratoire Prisme à Orléans pour toute la partie simulation thermo-chimique ainsi que l'étude des propriétés mécaniques des membranes pérovskites et notamment Eric Blond, Jean Gillibert et Camille Gazeau, tant pour la richesse des discussions scientifiques que pour leur bonne humeur lors de nos rencontres.

Je tiens à remercier les élèves que j'ai eu le plaisir de guider durant leur stage de fin d'étude d'école d'ingénieurs ENSCI, leur projet de fin de master recherche, 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 : Laurelin Kilman, Maëlle Paupelin et Laure Guironnet.

Je remercie également l'ensemble des personnels du SPCTS, de l'ENSCI et du CEC pour leur disponibilité, leur professionnalisme et leur bonne humeur.

Je tiens aussi à remercier mes collègues doctorant, post-doctant et enseignant-chercheur, qui sont devenus au cours de ces années de véritables amis, et sans qui l'ambiance de travail n'aurait pas été la même et qui ont contribué à passer trois années inoubliables.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : Etat de l'art 3

I. Enjeux économiques 5

II. L'oxycombustion 6

II.1. Intérêts pour l'environnement du CCS 6

II.2. Intérêt de l'emploi de ITM/OTM en MIEC 7

III. Matériaux conducteurs mixtes : pré-requis et propriétés 8

III.1. Principe de fonctionnement d'une OTM 8

III.2. Critères de sélection du matériau 9

III.2.1. Flux de semi-perméabilité 9

III.2.2. Stabilité chimique 9

III.2.3. Stabilité thermo-chemo-mécanique 10

III.2.4. Coût 11

I.3. Choix de la structure pérovskite : compromis stabilité-performance 11

I.4. La structure pérovskite 11

IV. Objectifs de la thèse et matériaux de l'étude 12

V. Références 15

Chapitre II : Synthèse, mise en forme des membranes, et moyens de caractérisation 17

I. Synthèse et mise en forme des membranes 19

I.1. Synthèse 19

I.1.1. Voie citrate-nitrate 19

I.1.2. Voie par réaction solide-solide 19
I.2. Mise en forme des membranes par coulage en bande 20
I.2.1. Préparation de la suspension 20
I.2.2. Coulage en bande 21
I.2.3. Découpe et thermocompression 21
I.2.4. Déliantage et frittage des membranes 22
II. Caractérisations électrochimiques des membranes 22
II.1. Transport de l'oxygène 22
II.2. Présentation du dispositif expérimental de mesure de semi-perméabilité 24
II.2.1. Dispositif expérimental 24
II. Jauge à oxygène 28
II.2.3. Système d'électrodes 29
III. Caractéristiques intrinsèques des membranes 29
III.1. Diffusion en volume 29
III.1.1. Théorie de Wagner 30
III.1.2. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène 32
III.2. Echanges de surface 33
III.3.1. Modèle des échanges de surface 33
III.3.2. Détermination du coefficient d'échanges de surface 34
III.3. Modèle de Bouwmeester 36
IV. Conclusion 38
V. Références 39

Chapitre III : Influence de la composition chimique du matériau de membrane sur les propriétés de transport en volume et sur les cinétiques d'échanges de surfaces de l'oxygène 43

I. Influence de la stœchiométrie du matériau 47

I.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène 49

I.2. Etape limitant la semi-perméabilité de l'oxygène à travers la membrane 49

I.3. Conclusion 49

II. Influence de la substitution du cation en site A sur les propriétés de semi-perméabilité 50

II.1. Elaboration des membranes 51

II.2. Mesure des flux de semi-perméabilité à l'oxygène 54

II.3. Identification de l'étape cinétiquement limitante 55

II.3.1. Energie d'activation du flux de semi-perméabilité 55

II.3.2. Evolution de l'énergie d'activation en fonction du coefficient B_c 58

II.4. Cartographie des étapes limitantes 60

II.4.1. Valeur de Bc à 900°C 61

II.4.2. Evolution de l'étape cinétiquement limitante avec la température 62

II.5. Profils de saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane 62

II.6. Coefficients d'échange de surface et de diffusion en volume 64

II.7. Conclusions 66

III. Influence de la substitution du cation en site B sur les propriétés de semi-perméabilité 67

III.1. Elaboration des membranes 67

III.2. Mesure des flux de semi-perméabilité à l'oxygène 70

III.3. Détermination de l'énergie d'activation du flux de semi-perméabilité 72

III.3.1 Cas général 72

III.3.2. Cas du matériau LBFCu 73

III.4. Etape limitante et paramètres structuraux 75

III.4.1. Etape limitante des matériaux étudiés 75

III.4.2. Influence des paramètres structuraux 76

III.4.3. Proposition d'un modèle 79

III.5. Profils de potentiel chimique de l'oxygène 80

III.6. Coefficients de diffusion et d'échange de surface 81

III.6.1. Résultats obtenus 81

III.6.2. Cartographie conductivité ionique-échanges de surface..... 83

III.7. Conclusions 84

IV. Conclusions 84

V. Annexes 86

VI. Références 87

Chapitre IV : Influence de la microstructure sur les propriétés de diffusion en volume et d'échanges de surfaces de l'oxygène 90

I. Introduction 92

II. Cas des conducteurs ioniques purs 93

II.1. Principaux paramètres microstructuraux influant la conductivité ionique 94

II.1.1. Conductivité ionique du volume et des joints de grains 94

II.1.3. Effet de la taille des grains 94

II.2. Effet de la pression partielle d'oxygène 96

II.3. Modèle « brick layer » 96

II.4. Conclusions 98

III. Cas des MIEC 99

III.1. Cas d'un matériau de membrane dont le flux est limité par la diffusion en volume 99

III.2. Cas d'un matériau de membrane dont le flux est limité par les échanges de surface 100

IV. Influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène . 103

IV.1. Interprétations 103

IV.1.1 Etude du matériau BSFCo 103

IV.1.2. Etude du matériau LSFG 105

IV.2. Présentation du modèle 107

V. Conclusions 108

VI. Bibliographie 110

Chapitre V : Développement de nouvelles architectures de membrane 114

I. Architectures du dispositif membranaire 116

I.1. Configuration planaire 116

I.2. Configurations tubulaire et capillaire 117

I.3. Nid d'abeilles 118

I.4. Conclusion 119

II. Membranes à architecture « court-circuit » 119

II.1. Introduction 119

II.2. Résultats expérimentaux présentés dans la littérature 121

II.3. Mesures de flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes avec une architecture « court-circuit » 125

II.3.1. Architectures des membranes étudiées 125

II.3.2. Résultats expérimentaux et discussion 126

III. Conclusions 130

IV. Annexe 131

V. Bibliographie 132

Conclusion générale 136

Publications 142

Congrès et communications 144

Introduction générale

La production d'énergie est un enjeu majeur pour nos pays industrialisés depuis plusieurs décennies en raison de la très forte hausse de la consommation. Ces pays cherchent à s'affranchir au maximum des sources d'énergie basées sur l'emploi de pétrole et de gaz, sources d'énergie polluantes et dont les ressources sont amenées à disparaitre dans un avenir proche. De plus, le coût de ces matières premières est soumis à d'importantes fluctuations en fonction du contexte géo-politique. Il est donc nécessaire de trouver des solutions afin d'assurer la transition énergétique vers les énergies renouvelables. Dans ce contexte, l'oxycombustion correspond à une solution de transition. Il s'agit d'utiliser une matière première abondante et peu chère, le charbon, dans une chaudière industrielle dont le comburant est l'oxygène pur. Ainsi, le rendement de la chaudière est accru par l'emploi de l'oxygène pur en tant que comburant et les fumées de combustion obtenues sont fortement concentrées en CO_2. Il est alors possible de récupérer le CO_2 des fumées de combustion afin de l'injecter en sous-sol géologique.

Toutefois, pour que cette technologie puisse se déployer, il est nécessaire de diminuer le coût de production du dioxygène pur par rapport à celui de la distillation cryogénique traditionnellement employée. Une technologie en rupture avec les technologies existantes peut être envisagée avec l'emploi de membranes céramiques. Les membranes céramiques séparatrices d'oxygène permettraient une diminution du coût énergétique de séparation de l'oxygène nécessaire au développement du procédé d'oxycombustion.

Les membranes céramiques denses permettent la séparation de l'oxygène de l'azote de l'air à haute température, typiquement 900°C, sans nécessité l'emploi de circuit électrique extérieur. Les matériaux retenus pour réaliser ces membranes céramiques denses sont généralement des oxydes de structure pérovskite présentant une conductivité mixte (ionique et électronique).

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre des activités de recherche du laboratoire commun Air Liquide-SPCTS. L'objectif de cette thèse est de développer des membranes céramiques pour la production d'oxygène pur, répondant aux exigences du procédé d'oxycombustion. Le développement de cette technologie passe notamment par la réalisation d'architectures de membranes innovantes. Pour cela, il est nécessaire de dissocier et de comprendre les mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane, ce qui est très rarement proposé dans la littérature. Dans ce but, un dispositif expérimental original et

unique en son genre nous permet de dissocier les cinétiques de transport de l'oxygène liées au volume et aux échanges de surfaces à travers la membrane.

Le chapitre I présente le contexte de cette étude ainsi que les objectifs à atteindre pour le développement de cette technologie. Un état de l'art sur la technologie membranaire pour la production d'oxygène pur est dressé, présentant les points clés et les verrous technologiques. Un cahier des charges concernant les membranes céramiques pour l'oxycombustion est également proposé.

Le chapitre II présente brièvement les protocoles de synthèses des matériaux et de mise en forme par coulage en bande des membranes. Le dispositif expérimental permettant la mesure du flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes est présentée en détail. Le formalisme de calcul associé à l'interprétation des résultats de mesures permettant la détermination des coefficients de diffusion en volume et d'échanges de surfaces de l'oxygène est également détaillé.

Le chapitre III a pour but d'étudier l'influence de la nature du cation en sites A et B dans la structure pérovskite sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène. Ainsi, dans un premier temps, la substitution du La en site A par Ba, Ca et Sr est étudiée au sein des matériaux $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ et $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$. Dans un second temps, la substitution du Fe en site B par Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti et Zn est étudiée au sein du matériau $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'influence de la microstructure sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène. Après un bref rappel des données de la littérature concernant les conducteurs ioniques purs, deux matériaux conducteurs mixtes « modèles » sont étudiés. L'interprétation des différents résultats nous permet de proposer un modèle général expliquant l'évolution du flux de semi-perméabilité en fonction de la microstructure de membrane.

Le chapitre V présente les différents types d'architectures de membranes envisagés pour la production d'oxygène pur. Une nouvelle architecture de membrane, appelée membrane « court-circuit », potentiellement très intéressante a été réalisée. Les premiers résultats obtenus avec ce type de membrane sont présentés.

Chapitre I : Etat de l’art

Table des matières

I. Enjeux économiques 5

II. L'oxycombustion 6

I.1. Intérêts pour l'environnement du CCS 6

I.2. Intérêt de l'emploi de ITM/OTM en MIEC 7

III. Matériaux conducteurs mixtes : pré-requis et propriétés 8

I.1. Principe de fonctionnement d'une OTM 8

I.2. Critères de sélection du matériau 9

I.2.1. Stabilité chimique 9

I.2.2. Stabilité thermo-chemo-mécanique 10

I.2.3. Coût 11

I.3. Choix de la structure pérovskite : compromis stabilité-performance 11

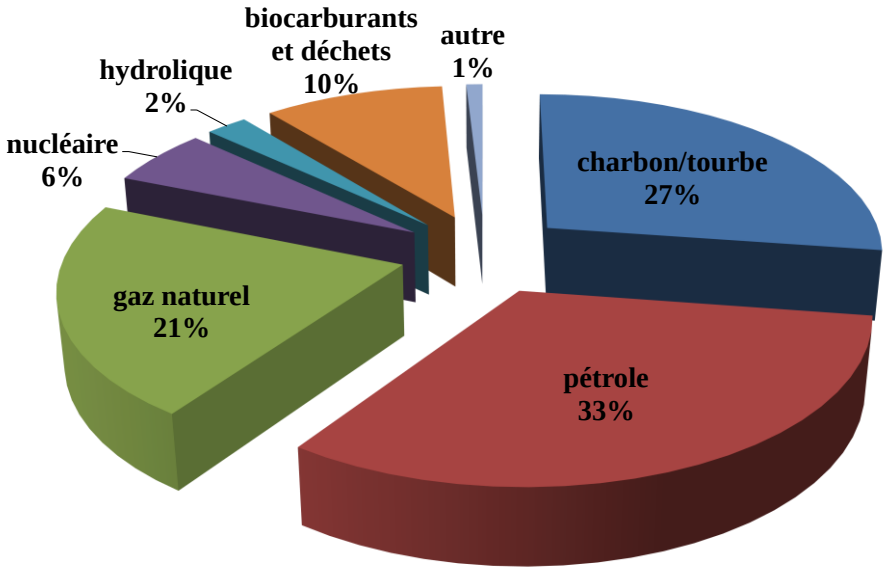
I.4. La structure pérovskite 11

IV. Objectifs de la thèse et matériaux de l'étude 12

V. Références 15

I. Enjeux économiques

La production d'énergie est une problématique récurrente dans les pays industrialisés, puisque son coût conditionne fortement la compétitivité de l'activité industrielle. On observe que la production mondiale d'énergie provient à plus de 80% des énergies fossiles (Figure 1). La répartition géographique des ressources en énergies fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) est très inégale à la surface de la terre, ce qui est d'ailleurs à l'origine de nombreux conflits géopolitiques qui posent parfois des problèmes d'accès et de disponibilité pour ces ressources énergétiques. Au rythme actuel de la consommation mondiale des énergies fossiles, les réserves accessibles seront épuisées dans environ une cinquantaine d'années pour le pétrole et quatre-vingt ans pour le gaz naturel [1]. Il est donc nécessaire de trouver des solutions palliatives à ces deux sources d'énergies à court et moyen termes.



12 717 Mtoe

Figure 1 : Source d'énergie mondiale en 2010 [1]

Le développement des énergies renouvelables représente une alternative à l'utilisation d'énergies fossiles et à une diminution des émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Toutefois, le niveau de développement des énergies renouvelables ne leurs permet pas encore d'être suffisamment compétitives face aux énergies fossiles et d'atteindre une production d'énergie suffisamment importante pour répondre à la consommation mondiale croissante. L'énergie nucléaire pourrait être une alternative pour répondre à cette transition énergétique, comme en France, où elle est à l'origine d'environ 75% de l'énergie électrique produite en 2012 [1]. Toutefois, cette technologie est réservée aux pays ayant un fort taux de développement et politiquement stable. De plus, suite aux récents événements survenus à Fukushima en 2011, la

production d'énergie nucléaire a été une fois de plus remise en cause. L'Allemagne a ainsi décidé d'arrêter sa production d'électricité provenant de l'énergie nucléaire d'ici 2022.

Dans ce contexte, le charbon est une source d'énergie de plus en plus utilisée dans de nombreux pays, industrialisés ou émergents. La Chine a par exemple adopté la construction de centrales thermiques à charbon en vue d'assurer la production énergétique nécessaire à son développement. En 2007, une centrale à charbon était mise en service tous les trois jours en Chine, chacune de ces centrales ayant une durée de vie de 50 ans [2]. En effet, la répartition géographique et les réserves abondantes en charbon (environ 130 années de réserve) en font une alternative peu chère avec un approvisionnement facile. Les chaudières à charbon correspondent donc à une technologie fiable et avec un coût bien inférieur à celui de la technologie nucléaire.

L'utilisation du charbon comme source d'énergie apparait donc comme une solution attractive à court et moyen termes pour produire de l'énergie à un coût raisonnable. Toutefois, cette technologie n'est pas compatible avec une baisse des émissions de gaz à effet de serre en accord avec le traité de Kyoto (1997). La combustion de charbon entraine en effet le rejet d'une importante quantité de CO_2 dans l'atmosphère. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont en cours sur le captage du CO_2 et son stockage géologique en sous-sol. A ce titre, l'oxycombustion du charbon représente une technologie intéressante puisqu'elle permet d'obtenir des fumées de combustion très concentrées en CO_2, ce qui facilite la récupération du CO_2 en vue de le stocker, et ainsi de diminuer les émissions. De plus, l'oxycombustion permet également d'améliorer l'efficacité énergétique des chaudières industrielles actuelles.

II. L'oxycombustion

II.1. Intérêts pour l'environnement du CCS

Le captage et le stockage géologique du CO_2 (CCS, Carbon Capture and Storage) en sous-sol permettent une production d'énergie quasi sans rejet de CO_2 dans l'atmosphère. Ainsi, les émissions de CO_2 pourraient être réduites de 20%. Dans une combustion classique du charbon à l'air, il est nécessaire de capter le CO_2 des fumées à l'aide d'un solvant. En effet, les fumées de combustion sont trop peu concentrées en CO_2, 10-15% [3, 4], ce qui engendre un coût élevé de séparation et de compression du CO_2 en vue de son stockage géologique en sous-sol.

L'oxycombustion repose sur une combustion avec de l'oxygène pur et non pas de l'air. Ainsi, les fumées issues de l'oxycombustion sont concentrées à 90-95% en CO_2 [3]. Cette

concentration élevée en CO_2 permet un captage et une compression plus facile en vue du stockage.

Outre la capture et le stockage géologique du CO_2 en sous-sol, le procédé d'oxycombustion permet d'éviter le rejet des NO_x dans l'atmosphère, du fait de l'absence d'azote durant la combustion. De plus, l'efficacité énergétique de la centrale à charbon serait augmentée de 5-15% grâce à ce procédé [5].

II.2. Intérêt de l'emploi de ITM/OTM en MIEC

Bien que le procédé d'oxycombustion soit très prometteur, la production de dioxygène pur à échelle industrielle et à faible coût représente aujourd'hui l'un des verrous technologiques à l'émergence de cette technologie. En effet, l'emploi de la distillation cryogénique pour produire de l'oxygène pur, bien que procédé robuste et bien connu, a un impact important sur le cout de captage et stockage géologique du CO_2. Plusieurs technologies de substitution sont actuellement envisagées, parmi lesquelles l'emploi de membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène.

Fréquemment appelées OTM ou ITM dans la littérature (pour Oxygen Transport Membranes ou Ionic Transport membranes), ces membranes sont généralement constituées de matériaux conducteur mixte ionique et électronique (MIEC). L'utilisation de membranes semi-perméables à l'oxygène permettrait de diminuer le coût de production de l'oxygène de 30% par rapport à la distillation cryogénique classique [6]. De plus, la sélectivité infinie de la membrane vis-à-vis de l'oxygène permet d'obtenir de l'oxygène pur à 100%. Enfin, la modularité de la taille de l'unité de production membranaire lui confère un avantage supplémentaire sur la distillation cryogénique.

Toutefois, le développement du matériau de membrane reste un verrou technologique majeur au développement de cette technologie. C'est pourquoi, de très nombreuses recherches ont été menées dans ce domaine depuis la fin des années 1980 suite aux premiers travaux de Teraoka [7-9]. L'activité scientifique dans le domaine des membranes pour la séparation de l'oxygène représente plus de 300 publications par an, avec plusieurs dizaines de laboratoires travaillant dans ce domaine à travers le monde. Le secteur industriel est également moteur de nombreux travaux de recherche avec d'importants investissements réalisés [10-14], en particulier aux Etats-Unis.

III. Matériaux conducteurs mixtes : pré-requis et propriétés

III.1. Principe de fonctionnement d'une OTM

La membrane est constituée d'un matériau céramique dont la densité relative doit être supérieure à 94%. La densité élevée du matériau de membrane assure une imperméabilité physique à tout autre gaz que l'oxygène. Nous parlerons ici de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane par opposition à la perméabilité. Cette notion de semi-perméabilité fait référence à une perméabilité sélective de la membrane en fonction de l'espèce chimique, dans notre cas l'oxygène.

Une membrane a pour fonction de se laisser traverser par l'oxygène et de séparer deux atmosphères :

- Une atmosphère riche en dioxygène, typiquement de l'air (P_{O_2} =0,21 atm)
- Une atmosphère pauvre en dioxygène, de l'argon dans le cadre du laboratoire ($P_{O_2} \approx 10^{-6}$ atm), éventuellement du vide ou du dioxyde de carbone en milieu industriel ($P_{O_2} \approx 10^{-14}$ atm).

Le gradient de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane constitue la force motrice de la semi-perméabilité de l'oxygène à travers la membrane.

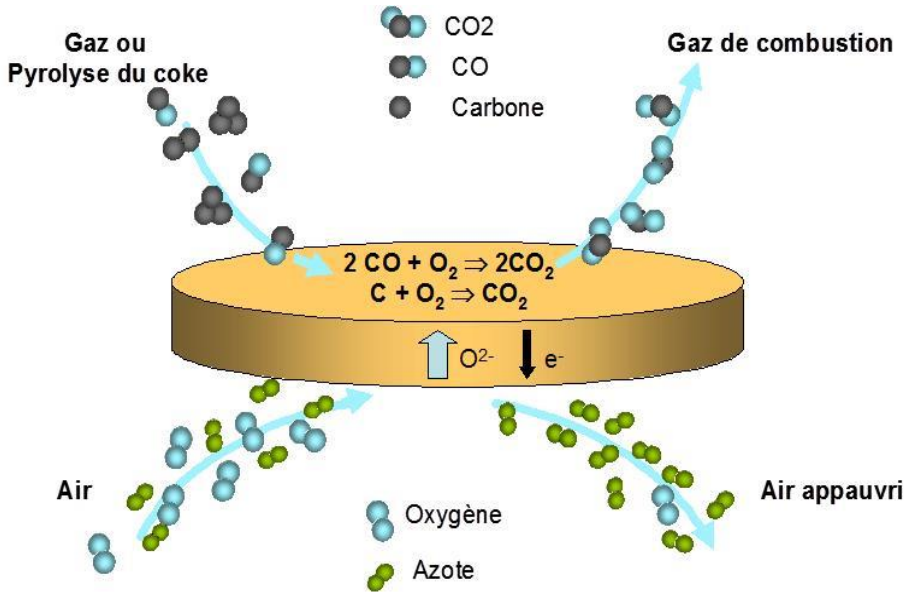


Figure 2 : Schéma de principe d'une OTM en conducteur mixte

La Figure 2 montre le principe de fonctionnement d'une membrane conductrice mixte sous un gradient Air/CO_2. Le dioxygène présent dans l'air vient s'adsorber à la surface de la membrane où il se dissocie. L'anion oxygène ou l'atome d'oxygène à la surface de la membrane peut rentrer dans la structure du matériau de membrane grâce à la présence de

lacunes d'oxygène et de défauts électroniques dans le matériau de membrane. L'anion O^{2-} va migrer au sein de la structure par diffusion de site en site jusqu'à la surface en contact avec l'atmosphère pauvre en dioxygène. Les électrons vont circuler dans le sens opposé au déplacement des anions oxygène afin d'assurer l'électroneutralité dans le matériau. A la surface de la membrane en contact avec le gaz pauvre en oxygène, les anions oxygène vont se recombiner et se désorber ou réagir avec le gaz.

La conduction mixte du matériau de membrane permet de s'affranchir d'un circuit électrique externe comme dans le cas des piles à combustible de type SOFC.

III.2. Critères de sélection du matériau

Les membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène doivent répondre à un cahier des charges très strict. Les différents points de ce cahier des charges relatifs au(x) matériau(x) de membrane sont mentionnés ci-dessous.

III.2.1. Flux de semi-perméabilité

Les performances de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane doivent être les plus élevées possibles. La valeur du flux de semi-perméabilité doit être au minimum de 1 $ml.cm^{-2}.min^{-1}$ pour que le procédé industriel soit économiquement viable [15, 16]. La société Air Liquide fixe la valeur cible plutôt autour de 5-10 $ml.cm^{-2}.min^{-1}$. Le Tableau 1 donne la conversion entre différentes unités couramment employées dans la littérature. Pour atteindre de telles performances, la conductivité ionique (en considérant que la conduction électronique est prédominante dans le matériau de membrane) et les échanges de surface doivent être les plus élevés possibles, au moins de 0,1 $S.cm^{-1}$ et de 10^{-4} $cm^2.s^{-1}$ à 900°C.

Tableau 1 : Conversion des différentes unités utilisées

Unité littérature	Unité SI	Unité Industrielle
1 $ml.cm^{-2}.min^{-1}$	7 x 10^{-3} $mol.m^{-2}.s^{-1}$	19 $kg.m^{-2}.jour^{-1}$

III.2.2. Stabilité chimique

Les conditions d'utilisation de la membrane, imposent au matériau de membrane d'être stable sous une atmosphère très pauvre en oxygène à 900°C. Comme le montre la Figure 3 ([17] + mesures expérimentales du laboratoire), il existe un panel assez large de matériaux pouvant répondre au critère de stabilité chimique défini pour le procédé d'oxycombustion. Toutefois, très peu d'entre eux présentent un flux de semi-perméabilité élevé. L'un des objectifs de cette thèse est ainsi de mieux comprendre les performances de semi-perméabilité

à l'oxygène en fonction de la nature du matériau de membrane, en vue d'une utilisation potentielle pour le procédé d'oxycombustion.

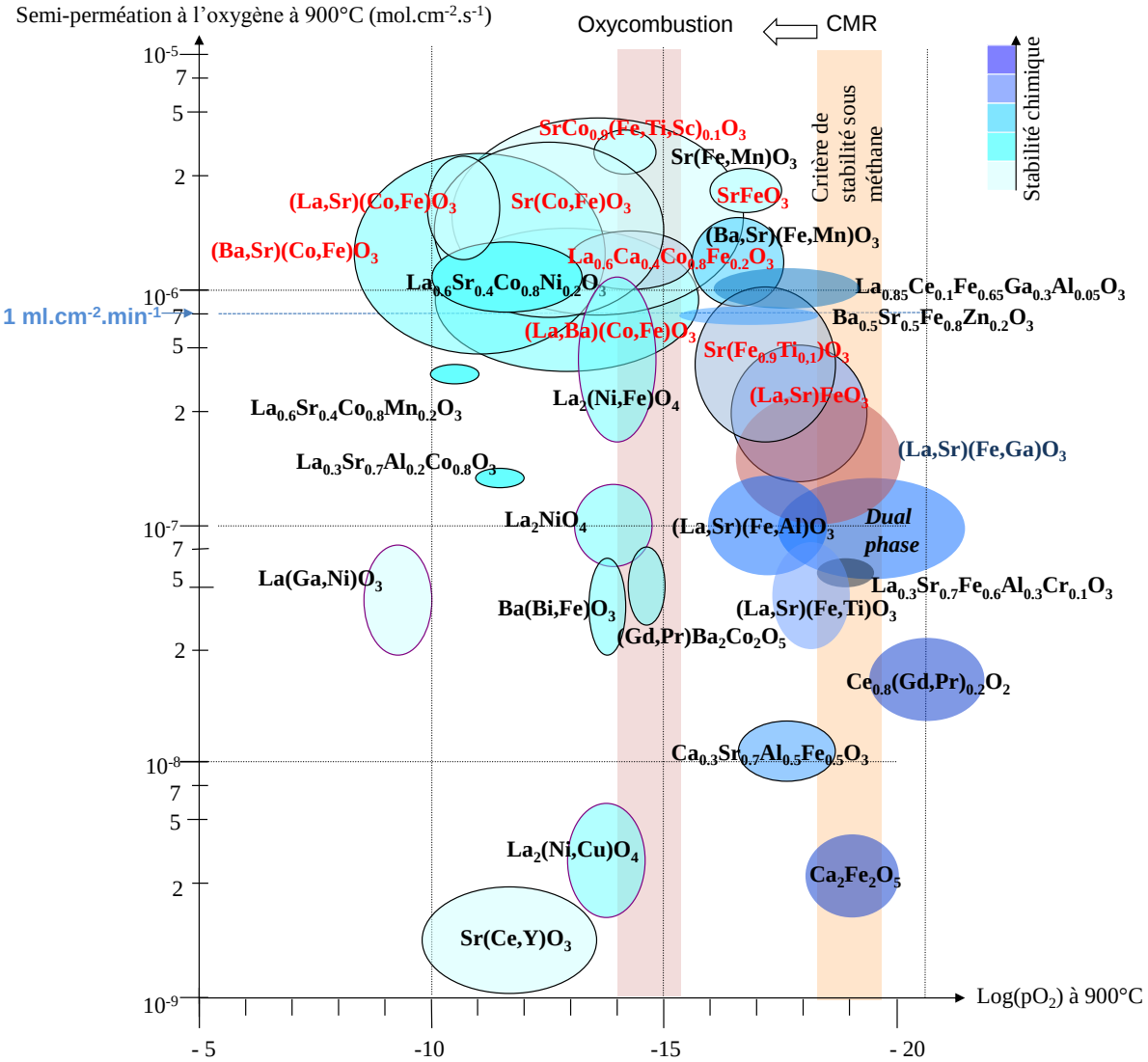


Figure 3 : Flux de semi-perméabilité en fonction de la P_{O_2} limite de stabilité de la phase pérovskite à 900°C

III.2.3. Stabilité thermo-chemo-mécanique

La tenue mécanique des membranes est également l'un des points clés pour le développement de cette technologie au niveau industriel. La résistance mécanique du matériau de membrane doit être suffisamment élevée à 900°C pour assurer l'intégrité de la membrane. La membrane ne doit également pas trop fluer sous la différence de pression entre les deux atmosphères. Malheureusement, les données dans ce domaine sont encore rares et ne permettent pas d'établir un critère quantitatif sur la résistance mécanique du matériau de membrane.

Outre l'aspect purement mécanique, la stabilité dimensionnelle du matériau doit être prise en compte sous une large plage de P_{O_2}. En effet, le matériau subit une variation dimensionnelle en fonction de sa stœchiométrie en oxygène, en équilibre avec l'atmosphère environnant une température donnée. Les deux faces de la membrane étant soumises à deux pressions partielles d'oxygène très différentes, le coefficient d'expansion « chimique » du matériau doit être faible [18-20].

III.2.4. Coût

La technologie membranaire devient économiquement viable pour des coûts inférieurs à 1000€/m² de membrane installée [21]. De plus, la performance de ces membranes doit être constante dans le temps. Une perte de performance de l'ordre de quelques pourcents sur une durée de 10 ans peut être tolérée.

I.3. Choix de la structure pérovskite : compromis stabilité-performance

Les matériaux de structures fluorine (AO_2), brownmillerite ($A_2B_2O_5$), pyrochlore ($A_2B_2O_5$), pérovskite (ABO_3) ou nickelate (K_2NiO_4) sont potentiellement intéressants et ont été largement étudiés dans la littérature. Comme décrit par Vivet [22] et Geffroy [17], la structure pérovskite est l'une des structures potentiellement les plus intéressantes. Cette structure présente un bon compromis entre semi-perméabilité à l'oxygène élevée et stabilité chimique sur une large gamme de pression partielle d'oxygène.

Toutefois, la famille de matériaux de structure nickelate peut également se montrer intéressante dans le cas de faibles gradients de pressions partielles [23].

I.4. La structure pérovskite

La Figure 4 présente une structure pérovskite de formule ABO_3. Le site A situé au centre de la maille cubique, de coordinence 12, permet d'accueillir des cations de grande taille alors que le site B, de coordinence 6, accueille de plus petits cations. Afin de conserver l'électroneutralité de la maille, la somme des charges des cations placés en sites A et B est égale à 6 (m+n=6).

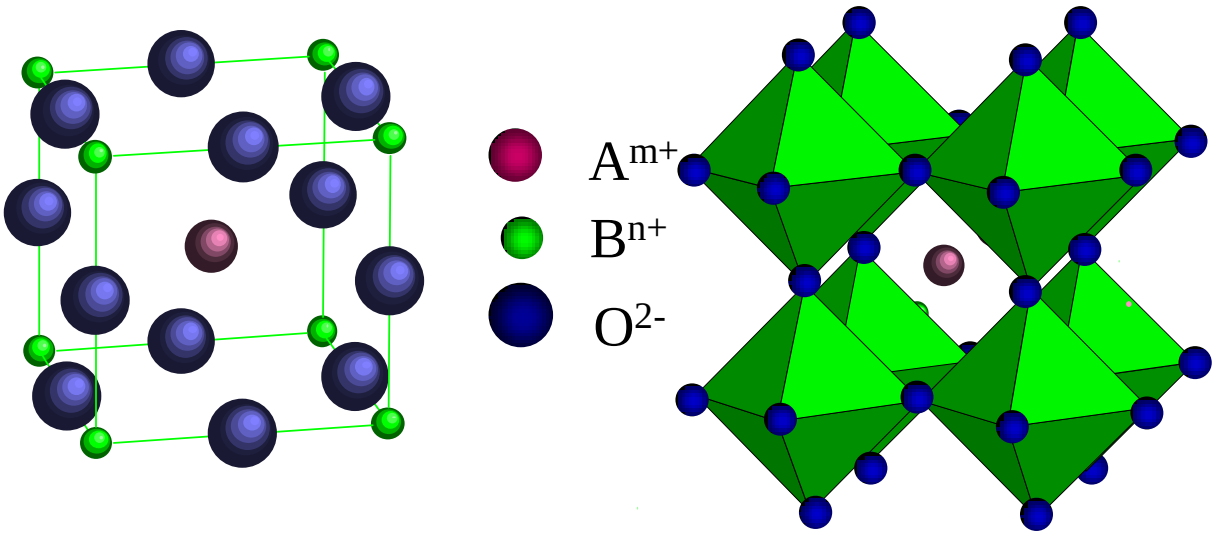


Figure 4 : Structure de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO_3

Afin d'améliorer les performances du matériau, en particulier ses performances de semi-perméabilité à l'oxygène, il est possible de substituer les cations en sites A et B de la structure par des cations présentant un degré d'oxydation différent. Ainsi, les matériaux de cette étude ont pour formule générique $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$. Le cation trivalent A est substitué par un cation bivalent A', ce qui conduit à la création de lacunes d'oxygène (δ) afin de conserver l'électroneutralité du cristal ($(1-x)*m+x*m' \neq 3$). Par ailleurs, on observe souvent que la valence du cation en site B varie en fonction de la pression partielle d'oxygène environnante.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi comme structure de référence une ferrite de lanthane $LaFeO_3$, dans laquelle le lanthane et le fer sont substitués par des cations de la famille des alcalino-terreux et des métaux de transitions, respectivement.

IV. Objectifs de la thèse et matériaux de l'étude

Depuis les premiers travaux de Teraoka, une large gamme de compositions de matériaux a été étudiée [16, 17, 24]. Toutefois, cette technologie n'est pas encore industrialisée en raison de la difficulté à réaliser des architectures de membranes et à identifier des matériaux de membrane à la fois stables chimiquement et présentant une semi-perméabilité à l'oxygène élevée dans les conditions d'utilisation (Figure 5). L'un des verrous porte, à notre sens, sur la compréhension des phénomènes de transport de l'oxygène à travers la membrane, point primordial qui n'est pas encore bien cerné dans la littérature.

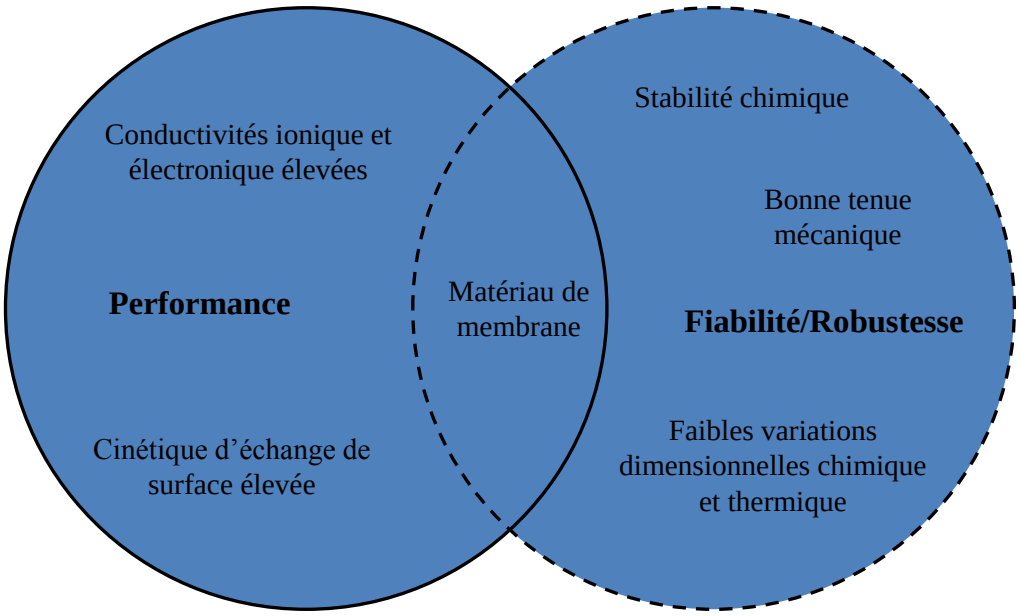


Figure 5: Critères de sélection d'un matériau de membrane

Ces critères de choix du matériau de membrane doivent également tenir compte de certaines contraintes liées à l'industrialisation du procédé, telles que le coût des matériaux employés, leur disponibilité, leur toxicité. La question du changement d'échelle est également à prendre en compte. De plus, ces critères sont fonction du mode d'intégration de la technologie dans le procédé industriel, de l'architecture des membranes, des conditions de fonctionnement, etc.

En vue de simplifier l'étude concernant le choix du matériau de membrane, seuls les critères directement liés aux propriétés intrinsèques aux matériaux seront étudiés dans le cadre de cette thèse. Dans ce contexte, cette étude s'attache donc à évaluer les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène et les mécanismes limitant le flux à travers la membrane. Pour cela, les coefficients de diffusion en volume et d'échanges de surface sont mesurés dans des conditions proches des conditions opératoires visées, c'est-à-dire sous gradient air/argon de 650 à 950°C. L'influence de la taille des grains du matériau sur les mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane est également évaluée.

Le chapitre 2 de cette thèse décrit sommairement les procédés de synthèse des poudres et d'élaboration des membranes. La majeure partie de ce chapitre a pour objectif de présenter le dispositif expérimental utilisé pour mesurer la semi-perméabilité à l'oxygène, les coefficients de diffusion en volume et d'échange de surface.

Le chapitre 3 présente les travaux effectués sur des familles ciblées de matériaux. L'étude porte principalement sur l'impact de la nature du cation de substitution en sites A et B de la

structure pérovskite sur les performances de semi-perméabilité et sur la nature des étapes limitant le flux d'oxygène à travers la membrane.

Le chapitre 4 vise à mieux cerner l'impact de la microstructure du matériau sur les cinétiques de l'étape limitante et donc sur le flux de semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane. Deux matériaux ont été choisis comme matériaux de référence, 1) $La_{0,.5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ dont le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est limité majoritairement par les mécanismes d'échanges de l'oxygène à la surface de la membrane et 2) $Ba_{0,.5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ dont le flux d'oxygène est limité majoritairement par les mécanismes de diffusion de l'oxygène à travers la membrane.

Enfin, le chapitre 5 présente les architectures de membrane envisagées en vue d'améliorer les performances de semi-perméabilité à l'oxygène. Le choix des architectures découlent à la fois des données de la littérature et de l'ensemble de nos résultats expérimentaux. Enfin, nous proposons à la fin de ce chapitre un bilan des points soulevés au cours de cette thèse pour le développement des dispositifs membranaires pour la séparation de l'oxygène, destinés au procédé d'oxycombustion.

V. Références

[1] Key World Energy Statistics 2012, International Energy Agency.

[2] F. Lecomte, P. Broutin, E. Lebas, Le Captage du CO_2, IFP Publications, 2010.

[3] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenberg, *Ultrahigh oxygen permeation flux through supported* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *membranes*, Journal of Membrane Science, 377 (2011) 198-205.

[4] E.S. Rubin, *CO_2 capture and transport*, Elements, 4 (2008) 311-317.

[5] H. Stadler, F. Beggel, M. Habermehl, B. Persigehl, R. Kneer, M. Modigell, P. Jeschke *Oxyfuel coal combustion by efficient integration of oxygen transport membranes*, International Journal of Greenhous Gas Control, 5 (2011) 7-15.

[6] U. Balachandran, J. T. Dusek, R. A. Mieveille, R. B. Poeppel, M. S. Kleefish, S. Pei, T. P. Kobylinski, C. A. Udovich, A. C. Bose, *Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas*, Applied catalysis A: General, 1995. 133(1): p. 19-29.

[7] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Oxygen permeation through perovskite-type oxides*, Chemistry Letters, 1985: p. 1743-1746.

[8] Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, *Effect of cation substitution on the oxygen semipermeability of perovskite-type oxides*, Chemistry Letters, (1988) 503-506.

[9] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, 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.

[10] D. Cieutat, I. Sanchez-Molinero, R. Tsiava, P. Recourt, N. Aimard, C. Prébendé, *The oxy-combustion burner development for the CO_2 pilot at Lacq*, Energy Procedia, 1 (2009) 519-526.

[11] B.J.P Buhre, L.K. Elliott, C.D. Sheng, R.P. Gupta, T.F. Wall, *Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation*, Progress in Energy and Combustion Science, 31 (2005) 283-307.

[12] M. Czyperek, P. Zapp, H.J.M. Bouwmeester, M. Modigell, K. Ebert, I. Voigt, W.A. Meulenberg, L. Singheiser, D. Stöver, *Gas separation membranes for zero-emission fossil power plants: MEM-BRAIN*, Journal of Membrane Science, 359 (2010) 149-159.

[13] S. Baumann, W.A. Meulenberg, H.P. Buckremer, *Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air*, Journal of the European Ceramic Society, 33 (2013) 1251-1261.

[14] P.N. Dyer, R.E. Richards, S.L. Russek, D.M. Taylor, *Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production*, Solid State Ionics, 134 (2000) 21-33.

[15] B. Steele, *Ceramic Ion conducting membranes and their technological applications*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris, t. 1, Série II c, 533-543, 1998.

[16] Y. Wei, W. Yang, J. Caro, H. Wang, *Dense Ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors*, Chemical Engineering Journal, 220 (2013) 185-203.

[17] P.M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Rational selection of MIEC materials in energy production processes*, Chemical Engineering Science, 87 (2013) 408-433.

[18] A Julian, E. Juste, P.M. Geffroy, S. Degot, P. Del Gallo, N. Richet, T. Chartier, *Elaboration of* $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ /$La_{0.8}M_{0.2}FeO_{3-\delta}$ *(M = Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing*, Journal of Membrane Science, 333 (2009) 132-140.

[19] E. Juste, *Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées*, 2008, Thèse Université de Limoges. p.43-49.

[20] O. Valentin, *Modélisation thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes : application à la production de* H_2/CO. 2010, Thèse Université d'Orléans.

[21] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of heterogenous catalysis, vol. 4, p2227.

[22] A. Vivet, *Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse-Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène*. 2011, Thèse Université de Limoges.

[23] P.-M. Geffroy, M. Reichmann, T. Chartier, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, *Evaluating oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation in* $Ln_2NiO_{4+\delta}$, Journal of Membrane Science, 451 (2014) 234-242.

[24] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, *Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation*, Journal of membrane Science, 320 (2008) 13-41.

Chapitre II : Synthèse, mise en forme des membranes, et moyens de caractérisation

Table des matières

I. Synthèse et mise en forme des membranes 19
I.1. Synthèse 19
I.1.1. Voie citrate-nitrate 19
I.1.1. Voie par réaction solide-solide 19
I.2. Mise en forme des membranes par coulage en bande 20
I.1.1. Préparation de la suspension 20
I.1.2. Coulage en bande 21
I.1.3. Découpe et thermocompression 21
I.1.4. Déliantage et frittage des membranes 22
II. Caractérisations électrochimiques des membranes 22
II.1. Transport de l'oxygène 22
II.2. Présentation du dispositif expérimental de mesure de semi-perméabilité 24
II.2.1. Dispositif expérimental 24
II. Jauge à oxygène 28
II.2.3. Système d'électrodes 29
III. Caractéristiques intrinsèques des membranes 29
III.1. Diffusion en volume 29
III.1.1. Théorie de Wagner 30
III.1.2. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène 32
III.2. Echanges de surface 33
III.3.1. Modèle des échanges de surface 33
III.3.2. Détermination du coefficient d'échanges de surface 34
III.3. Modèle de Bouwmeester 36
IV. Conclusion 38
V. Références 39

Les protocoles expérimentaux présentés dans cette partie ont été présentés en détail lors de travaux antérieurs [1-4]. Ainsi, les éléments uniquement nécessaires à une bonne compréhension du manuscrit sont repris dans ce chapitre.

I. Synthèse et mise en forme des membranes

I.1. Synthèse

Toutes les poudres de cette étude ont été synthétisées soit par voie citrate-nitrate soit par réaction solide-solide.

I.1.1. Voie citrate-nitrate

Cette voie de synthèse permet d'obtenir des poudres de grande pureté et ayant une phase bien définie après calcination. Toutefois, cette méthode ne permet pas d'obtenir de grandes quantités de poudre, i.e. entre 10 et 15 gramme par synthèse. Elle a donc été privilégiée pour réaliser des tests préliminaires (formation de la phase pérovskite, tests de stabilité chimique) avant de synthétiser une quantité de poudre plus importante par réaction solide-solide.

La synthèse par voie citrate-nitrate repose sur l'emploi de précurseurs nitrates de haute pureté, dissous dans de l'eau à laquelle est ajouté de l'acide citrique (99+%, Alfa Aesar). Après agitation avec un barreau aimanté pendant 30 min, le pH de la solution de nitrate est ajusté grâce à de l'ammoniaque (AnalaR NORMAPUR 28%, VWR) pour atteindre un pH d'environ 9,4. La solution est chauffée sous agitation à 150°C pendant 3h jusqu'à obtenir une pâte visqueuse. Le barreau aimanté est ensuite retiré, et la pâte est chauffée jusqu'à auto-combustion (350-380°C).

Après refroidissement de la poudre obtenue, celle-ci est calcinée à 1000°C pendant 10h. La pureté de la phase obtenue est contrôlée par diffraction des rayons X, (DRX) (Siemens D5000, géométrie Bragg-Brentano $\theta/2\theta$).

I.1.2. Voie par réaction solide-solide

La synthèse par réaction solide-solide est un mode de synthèse particulièrement simple à mettre en œuvre et permettant d'obtenir des quantités de poudre importantes à l'échelle du laboratoire (une centaine de gramme, par exemple). Cette méthode est donc privilégiée à la synthèse par voie citrate-nitrate pour la synthèse de poudre en quantité suffisante à la réalisation des membranes. Cette voie de synthèse repose sur le mélange d'oxydes et de carbonates d'une grande pureté, supérieure à 99,5%, par attrition (Netzch).

Les précurseurs oxydes subissent tout d'abord un cycle thermique afin d'éliminer l'eau (en particulier pour l'oxyde de lanthane qui est fortement hygroscopique). Les oxydes sont donc calcinés à 600°C pendant 1h, avant d'effectuer la pesée à chaud (100°C). Les précurseurs ainsi pesés sont ensuite mélangés par attrition pendant 3h à 600 $tr.min^{-1}$. Après évaporation du solvant, la poudre est calcinée sous air, à 1000°C pendant 10h. La présence de la phase pérovskite dans la poudre synthétisée est contrôlée par DRX. Une calcination à plus haute température peut s'avérer nécessaire, car des phases secondaires peuvent persister après la première calcination à 1000°C.

Certains auteurs proposent après la première calcination une étape de broyage manuel puis une nouvelle calcination afin d'améliorer la cristallinité de la poudre [5-7]. Cette méthode a été testée mais sans obtenir de résultats probants.

La poudre calcinée est ensuite broyée par attrition (1000 $tr.min^{-1}$) afin d'obtenir une distribution étroite entaille de grains, submicronique en vue de la mise en forme des membranes.

I.2. Mise en forme des membranes par coulage en bande

I.2.1. Préparation de la suspension

La préparation de la suspension se décompose en deux étapes à l'aide d'un broyeur planétaire (type Fritsch pulvérisette). Tout d'abord, la poudre de pérovskite est mise en suspension dans un solvant, le MEK-ethanol (mélange azéotrope 2-butanone (60% vol) et éthanol absolu (40%vol)) avec un dispersant (Beycostat CP213) pour un taux de charge volumique de poudre de 20%. La poudre est désagglomérée à vitesse élevée (240 tr/min) pendant 1h. Ensuite, un liant (Degalan 51/07) et un plastifiant (Dibuthyl phtalate, Sigma Aldrich) sont ajoutés à la suspension pour conférer respectivement cohésion et plasticité à la bande crue après coulage. Après ces ajouts, la suspension est homogénéisée à 120 $tr.min^{-1}$ pendant 12h. La suspension est finalement désaérée par rotation lente sur un tourne jarre pour une désaération pendant 24h [8]. Il est important de limiter la présence de bulles dans la suspension, car elles peuvent être à l'origine d'une fissuration de la bande au cours du séchage ainsi que la présence de pores de grande taille. Le ratio volumique organiques/poudre est proche de 2/3 pour permettre un réarrangement satisfaisant et compact des grains dans la bande lors de l'évaporation du solvant [9].

I.2.2. Coulage en bande

L'atmosphère du banc de coulage est saturée en solvant en vue de limiter la vitesse d'évaporation du solvant pendant l'étape de séchage de la bande. La suspension est versée dans le réservoir du sabot de coulage qui est entrainé par une vis sans fin (Figure 1). Deux couteaux permettent d'assurer l'étalement de la suspension sur un film Mylar siliconé. La suspension ayant un caractère rhéologique de type rhéo-fluidifiant, le cisaillement imposé à la suspension par les couteaux réduit sa viscosité et facilite son écoulement. Ce comportement rhéologique est favorable à la réalisation de bandes fines d'épaisseur homogène. La bande sèche sur le film Mylar siliconé pendant 2h à 4h. Les bandes obtenues ont une épaisseur typiquement comprise entre 90 et 200 µm.

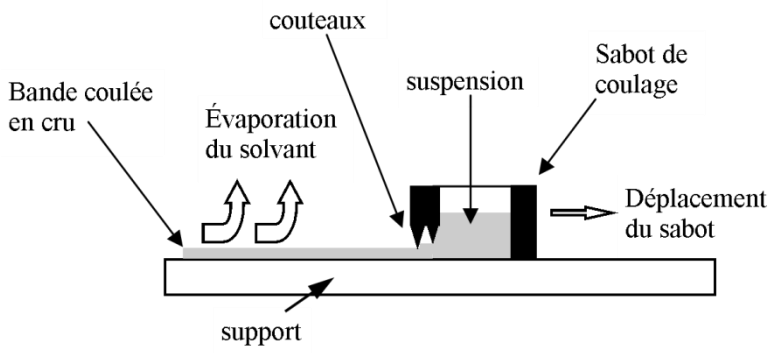


Figure 1 : Dispositif opératoire de coulage en bande

I.2.3. Découpe et thermocompression

Après séchage de la bande, celle-ci est décollée du film Mylar. Un emporte-pièce, de diamètre interne 30 mm, est utilisé pour découper la bande en crue. Les disques ainsi obtenus sont placés dans une matrice métallique, préalablement chauffée, afin d'être assemblés à l'aide d'une thermopresse (Polystat 200 T, Servitec). La température de thermocompression est fixée à 60°C. La contrainte appliquée est d'abord de 10 MPa pendant 15 min puis ensuite de 50 MPa pendant 5 min.

Cette méthode a l'avantage de présenter une très grande flexibilité sur l'épaisseur visée de la membrane. Elle permet également d'envisager la réalisation de membranes à gradient de composition [10]. La densité relative en crue de la membrane obtenue (≈50-55%) est généralement supérieure à celle d'une membrane obtenue par pressage uniaxial.

I.2.4. Déliantage et frittage des membranes

Les membranes obtenues par thermocompression subissent un cycle de déliantage accompagné d'un pré-frittage pour éliminer la phase organique présente dans les membranes crues, et leur conférer une cohésion mécanique suffisante pour être manipulées. Le cycle de déliantage correspond à une montée en température très lente, 0,3°C.min^{-1}, jusqu'à 600°C, suivie d'un cycle de pré-frittage avec un palier à 1150°C pendant 4h.

Le frittage des membranes est ensuite effectué entre 1150°C et 1500°C, selon la nature du matériau afin d'obtenir une densité relative supérieure à 94%. Une densité élevée est nécessaire afin d'assurer la sélectivité (théoriquement infinie) des membranes vis-à-vis de l'oxygène.

II. Caractérisations électrochimiques des membranes

II.1. Transport de l'oxygène

La compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane est l'un des objectifs de cette thèse. En effet, la principale caractéristique d'un matériau de membrane est sa capacité à se laisser traverser par l'oxygène. Ainsi, le principal critère de sélection d'un matériau de membrane est son flux de semi-perméabilité à l'oxygène. Celui-ci doit évidemment être le plus élevé possible. Les travaux de la littérature montrent clairement que le transport de l'oxygène à travers une membrane fait intervenir plusieurs étapes, elles-mêmes mettant en jeu plusieurs mécanismes. L'oxygène est présent sous différentes « formes » chimiques selon les différentes étapes du transport de l'oxygène à travers la membrane. L'ensemble de ces étapes de transport fonctionne en série, il est donc nécessaire de déterminer l'impact de chaque étape sur le flux d'oxygène en vue d'identifier l'étape limitante.

Comme décrit dans le Chapitre 1, la force motrice à l'origine du transport de l'oxygène à travers la membrane est un gradient de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane (ou une différence de potentiel chimique). Les travaux de thèse de Camille Gazeau proposent les différents mécanismes suivants pour décrire le transport de l'oxygène à travers la membrane (Figure 2) :

- Diffusion gazeuse de $O_{2(g)}$
- Adsorption dissociative de $O_{2(g)}$ à la surface et création des radicaux O*

- Transfert de charge permettant aux radicaux O* de quitter la surface de la membrane et de pénétrer dans le volume sous forme d'anion O^{2-}
- Diffusion volumique des anions O^{2-} grâce aux lacunes (migration électronique dans le sens opposé afin d'assurer l'électroneutralité)

5-6-7- Réactions inverses de 3-2-1- avec la désorption et recombinaison en $O_{2(g)}$ (cas d'un gaz neutre) ou réaction avec le gaz environnant (exemple : CO, CH_4)

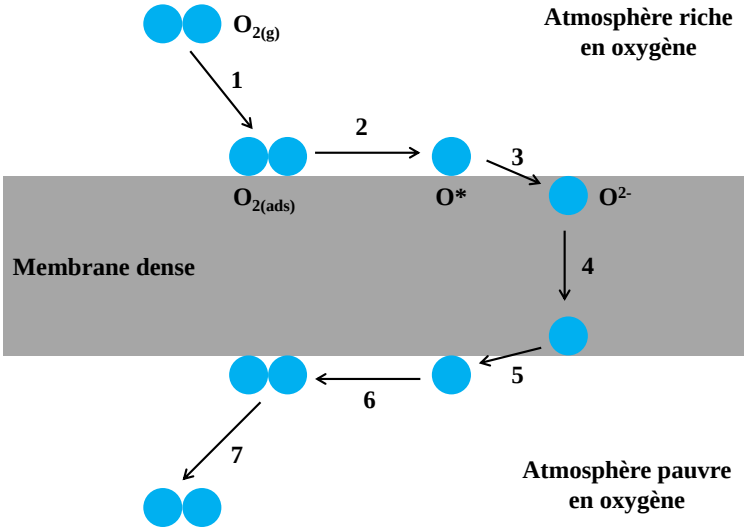


Figure 2 : Mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane

Nous supposons ici que les étapes de diffusion gazeuse sont non limitantes. Ainsi, l'une des 3 autres étapes citées ci-dessous, peut être l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane.

- Les échanges de surface du coté de P_{O_2} élevée (riche en oxygène)
- La diffusion en volume de l'oxygène
- Les échanges de surface du coté de faible P_{O_2} (pauvre en oxygène)

Un des objectifs de cette thèse est de déterminer la nature de l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane pour une gamme de matériaux ciblée (Chapitre III). Il s'agira ensuite de comprendre l'influence de la microstructure des matériaux de membrane sur les étapes limitantes (Chapitre IV). Ces informations permettront de proposer des architectures de membranes optimisées pour l'application industrielle visée (Chapitre V).

II.2. Présentation du dispositif expérimental de mesure de semi-perméabilité

II.2.1. Dispositif expérimental

Les performances de semi-perméabilité à l'oxygène d'une membrane dépendent de l'étape de transport de l'oxygène la plus lente. Hors, il n'existe pas dans la littérature de dispositif expérimental permettant une identification directe du mécanisme limitant.

L'approche généralement présentée consiste à modifier l'architecture de la membrane (membranes de différentes épaisseurs, dépôt d'une couche poreuse en surface) ou à mesurer l'évolution du flux sous différents gradients de pression partielle d'oxygène [11-14]. Dans un premier temps, ces méthodes semblent satisfaisantes, mais elles ne permettent pas de déterminer l'impact exact des cinétiques de chaque étape sur le flux d'oxygène. De plus, cette approche implique la réalisation d'un très grand nombre de mesures avant d'identifier la nature du mécanisme limitant.

L'intérêt du dispositif expérimental (Figure 3) développé au laboratoire est de permettre une identification directe de la nature du mécanisme limitant. Ce dispositif, mis au point lors des travaux de thèse d'Aurélien Vivet en collaboration avec le LEPMI de Grenoble, a la caractéristique d'être doté d'un système d'électrodes métalliques et de pointes venant en contact avec la surface de la membrane, ce qui permet la mesure de l'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane.

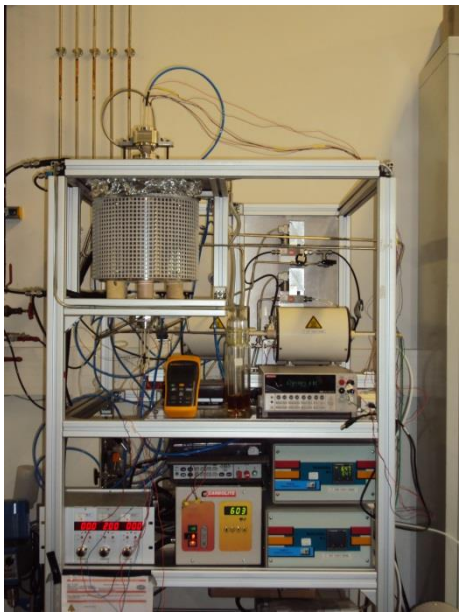


Figure 3 : Dispositif expérimental de semi-perméabilité à l'oxygène permettant la mesure de l'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane

Ce dispositif permet, tout en effectuant une mesure du flux de semi-perméabilité à l'oxygène, de déterminer l'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane. Ainsi, il est possible de dissocier les mécanismes d'échanges de surface et de volume.

Initialement équipé d'une pointe en zircone yttriée (conducteur ionique pur à 900°C) et d'une électrode de platine sur chaque face de la membrane, le dispositif a évolué au cours de la thèse. Du coté riche en oxygène, une seconde pointe en cérine a été ajoutée afin de doubler la mesure obtenue avec la pointe zircone. Du coté pauvre en oxygène, une pointe avec référence interne, ainsi qu'une micro-jauge, ont été ajoutées (Figure 4). La nouvelle pointe permet de doubler la mesure de la pointe zircone tout en connaissant la pression partielle à proximité de la surface de la membrane (distance d'environ 5 mm). La micro-jauge permet de connaitre la pression partielle d'oxygène à la distance voulue de la membrane (de quelques mm à plusieurs cm). En effet, Vivet et al [4] ont démontré qu'il existe un gradient de pression partielle au voisinage de la surface de la membrane.

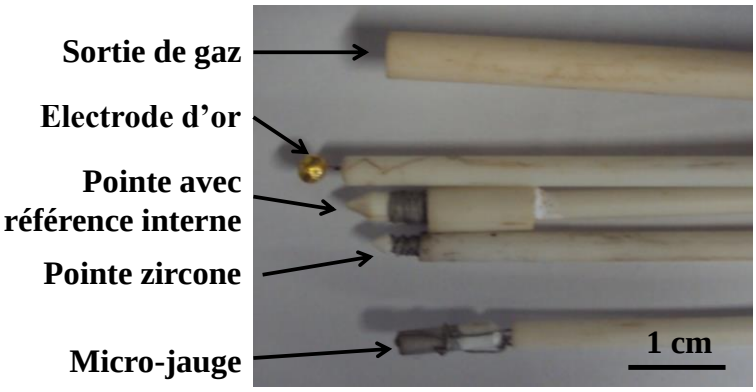


Figure 4 : Nouveau système de pointes, jauge et électrode

Ce montage permet également de déterminer le coefficient d'échange de surface et le coefficient de diffusion en volume (ou la conductivité ionique), dans les conditions proches des conditions opératoires visées. Les prochaines améliorations devraient permettre de réaliser ces mesures, non plus uniquement à l'état stationnaire, mais également en régime transitoire.

La Figure 5 montre une coupe schématique du réacteur. La membrane est scellée entre deux tubes en alumine grâce à des joints d'or. En effet, Vivet et al. ont démontré la contamination de la surface de la membrane dans le cas de l'utilisation d'un scellement verre [15]. L'étanchéité du dispositif est réalisée à 970°C afin de ramollir le joint en or. La troisième chambre, dite chambre de garde, permet de vérifier l'absence ou de limiter les fuites de gaz à travers les joints en or. Une fois l'étanchéité obtenue, les pointes et électrodes sont mises en contact avec la surface de la membrane. La surface utile de membrane est d'un peu plus de 3 cm². En raison de la petite taille des électrodes ainsi que de la forme conique des

pointes, le flux de semi-perméabilité à la surface de la membrane n'est pas perturbé par ces éléments de mesure.

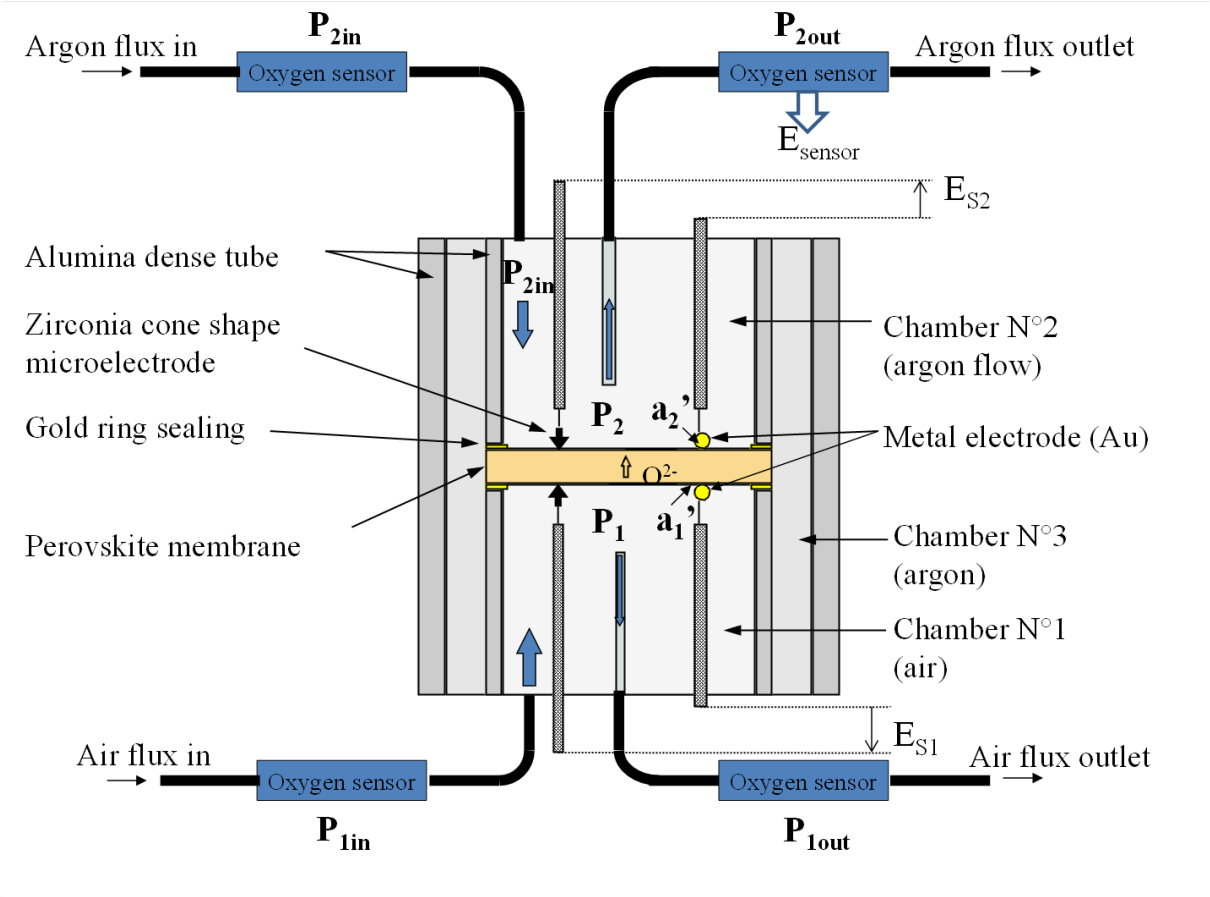


Figure 5 : Schéma du réacteur de mesure de l'activité de l'oxygène aux surfaces de la membrane [21]

Le flux de semi-perméabilité est calculé grâce à la relation (1) :

$$J_{O_2} = \frac{f_{Ar}(P_{2out} - P_{2in})}{V_m S} \qquad \textbf{relation 1}$$

Où f_{Ar} est le débit d'argon (200 ml.min^{-1}), V_m le volume molaire d'argon (L.mol^{-1}), S la surface utile de membrane (m²), P_{2out} la pression partielle d'oxygène dans l'argon en sortie et P_{2in} la pression partielle d'oxygène dans l'argon en entrée.

Les différentes forces électromotrices (f.e.m) mesurées comme indiqué sur la Figure 5 sont présentées dans la Figure 6 et reliées au saut de potentiel électrochimique à travers la membrane.

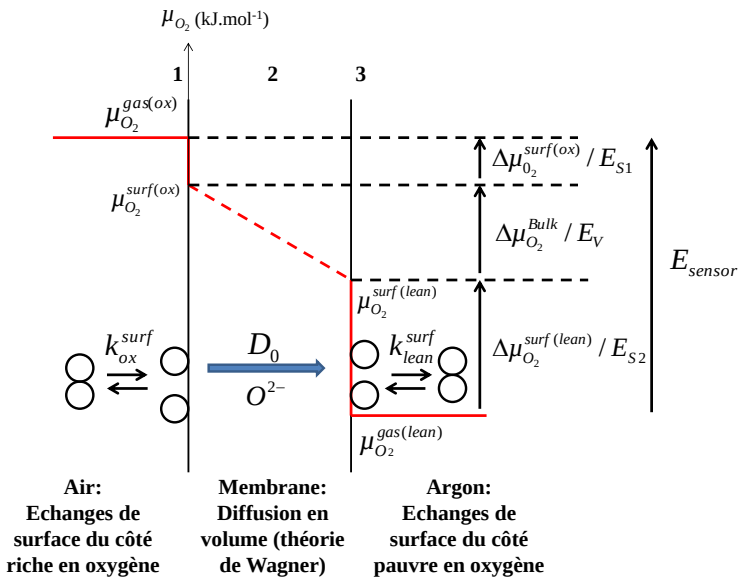


Figure 6 : Saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane et f.e.m. associées

La force électromotrice E_{sensor} est fournie par la pompe électrochimique à oxygène. Elle est utilisée pour mesurer P_{2out}, la pression partielle d'oxygène contenue dans le flux d'argon sortant de la chambre de faible P_{O_2}, à partir de la loi de Nernst :

$$E_{sensor} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{2out}}{P_{O_2(air)}} \qquad \textbf{relation 2}$$

où R, T and F sont la constante des gaz parfaits, la température en Kelvin et la constante de Faraday, respectivement. $P_{O_2(air)}$ (avec $P_{O_2(air)} = 0{,}21 \approx P_1 = P_{1out} \approx P_{1in}$) et P_2 (avec $P_2 = P_{2out}$) correspondent à la pression partielle d'oxygène dans l'air et dans l'argon, respectivement.

E_{s1} et E_{s2} correspondent aux f.e.m. développées par la variation de l'activité du dioxygène entre le gaz d'entrée et les surfaces du coté riche et pauvre en oxygène, respectivement. Les activités de l'oxygène sur chaque face de la membrane sont déterminées à partir de la loi de Nernst :

$$E_{s1} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_1}{a_1'} = \frac{\Delta\mu_{O2}^{surf(ox)}}{4F} \qquad \textbf{relation 3}$$

$$E_{s2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_2'}{a_2} = \frac{\Delta\mu_{O2}^{surf(lean)}}{4F} \qquad \textbf{relation 4}$$

avec a_1 l'activité du dioxygène dans l'air, égale à la pression partielle P_1. Ici, P_1, P_{1in} et P_{1out} sont prises égale à 0,21. a_1' est l'activité chimique du dioxygène à la surface de la membrane du coté riche en oxygène. a_2 est l'activité chimique du dioxygène dans l'argon,

proche de la surface et égale à P_{2out}. a_2' est l'activité du dioxygène à la surface de la membrane du coté pauvre en oxygène.

$\Delta\mu_{O2}^{surf\,(rich)}$ et $\Delta\mu_{O2}^{surf\,(lean)}$ sont les gradients ou sauts d'activité du dioxygène à la surface riche et pauvre en oxygène respectivement.

II. Jauge à oxygène

Le gaz est injecté dans chaque chambre, de l'argon (200 mL.min^{-1}) dans la chambre pauvre en oxygène et de l'air reconstitué (100 mL.min^{-1}) dans la chambre riche en oxygène. La concentration d'oxygène présent dans le gaz est mesurée à l'aide d'une jauge électrochimique à oxygène (Figure 7).

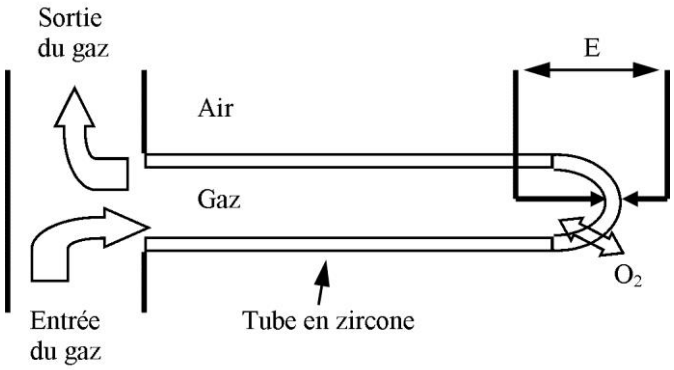


Figure 7 : Schéma d'une jauge à oxygène

La jauge se compose d'un tube dense de zircone recouvert de part et d'autre d'une couche de platine poreuse. La zircone joue le rôle d'électrolyte solide (conducteur des anions O^{2-}), permettant la séparation de l'oxygène des autres gaz. Ainsi, il est possible de mesurer la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère voulue (P_{O_2}) en partant d'une pression partielle de référence (P_{ref}), ici l'air.

La différence de potentiel E mesurée entre les deux couches de platine obéit à la relation de Nernst. La pression partielle d'oxygène peut donc être déduite à partir de cette relation.

$$P_{O_2} = P_{ref} e^{\frac{4FE}{RT}} \qquad \textbf{relation 5}$$

où E est la différence de tension entre les deux conducteurs (mV).

Grâce à l'utilisation de deux jauges à oxygène et à un système de vannes, il est possible de mesurer la pression partielle d'oxygène en entrée et en sortie de chaque chambre du réacteur (excepté la chambre de garde). Ainsi, l'enrichissement en oxygène de l'argon et l'appauvrissement en oxygène de l'air à la sortie de chaque chambre sont mesurés.

II.2.3. Système d'électrodes

Le système de pointes et électrodes présente un intérêt majeur dans ce dispositif. Il permet d'évaluer l'activité chimique de l'oxygène à la surface et proche de la surface de la membrane. Cette mesure d'activité est possible en évaluant la différence de potentiel électrique entre l'électrode et la pointe (Figure 8).

L'électrode métallique est en équilibre avec la pression partielle de l'oxygène à la surface de la membrane ($P_{O_2}^{surface}$). La partie supérieure de la pointe est en équilibre avec la pression partielle d'oxygène du gaz au voisinage de la surface. La loi de Nernst permet dès lors de relier la différence d'activité chimique de l'oxygène à la surface et dans le gaz à partir de la mesure de la f.e.m entre les deux électrodes ($E_{gaz/surface}$).

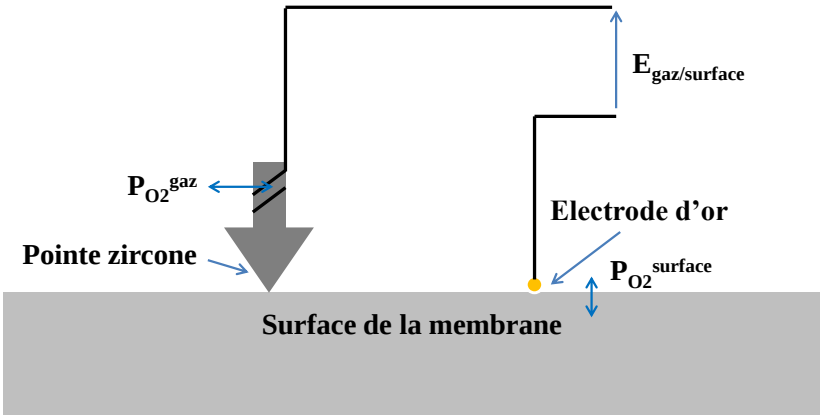


Figure 8 : Système d'électrodes pour la mesure d'activité de l'oxygène à la surface des membranes

III. Caractéristiques intrinsèques des membranes

III.1. Diffusion en volume

Le phénomène de semi-perméabilité à l'oxygène est régi par la diffusion des anions O^{2-} à travers la membrane lorsqu'elle est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène. 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, en décrivant le transport de l'oxygène dans les oxydes conducteurs mixtes [16, 17].

III.1.1. Théorie de Wagner

Les lois établies par Wagner pour décrire les phénomènes de transports dans les solides s'appuient sur la thermodynamique des processus irréversibles. Dans le cas de la structure pérovskite, les anions oxygène (O^{2-}) et les trous électroniques ($h^{\bullet}$) sont considérés comme étant les seules espèces mobiles dans le matériau. Du fait de la sous stœchiométrie en oxygène de nos matériaux, le mouvement des anions oxygène s'effectue par un mécanisme de sauts de lacunes, d'un site occupé à un site voisin libre dans le réseau de la pérovskite. L'électroneutralité est supposée être respectée « localement », c'est-à-dire qu'il y a compensation des flux de 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 :

$$j_k = -L_{kk}\, grad(\mu_k) \qquad \textbf{relation 6}$$

où k=e ou i désigne 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 (σ_k) et à sa charge (z_k) :

$$L_{kk} = \frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2} \qquad \textbf{relation 7}$$

La conductivité électronique étant bien supérieure à la conductivité ionique dans le cas de nos matériaux, les termes croisés L_{ei} et L_{ie} peuvent être négligés, ces termes s'annulent donc dans l'équation générale.

La relation 6 prend alors la forme suivante :

$$j_k = -\frac{\sigma_k}{z_k^2 F^2}\, grad(\tilde{\mu}_k) \qquad \textbf{relation 8}$$

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

$$\tilde{\mu}_k = \mu_k + z_k F \phi \qquad \textbf{relation 9}$$

où μ_k est le potentiel chimique de l'espèce k et Φ le potentiel électrique.

D'après Wagner, l'équilibre thermodynamique dans le matériau n'est localement pas perturbé en l'absence d'un champ électrique. Le principe d'électroneutralité est respecté :

$$z_i j_i + z_e j_e = 0 \qquad \textbf{relation 10}$$

Les relations 8 et 9 sont introduites dans la relation 10 et donne l'expression du flux sous la forme (en accord avec la loi d'Ohm) :

$$Fgrad(\Phi) = -\frac{1}{z_i z_e}\frac{\sigma_i grad(\mu_i) + \sigma_e grad(\mu_e)}{\sigma_i + \sigma_e} \qquad \textbf{relation 11}$$

La relation 11 définit la diffusion du champ électrique dans le matériau. L'établissement du champ électrique vient modifier la diffusion des espèces chargées [18]. En combinant cette équation avec la relation 8, le flux de lacunes est obtenu :

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 F^2} grad(\mu_i) + \frac{\sigma_i}{z_i^2 z_e F^2}\frac{\sigma_i grad(\mu_i) + \sigma_e grad(\mu_e)}{\sigma_i + \sigma_e} \qquad \textbf{relation 12}$$

Dans le phénomène de semi-perméabilité, le dioxygène se dissocie et se recombine à la surface de la membrane en anions O^{2-}. Il y a donc échange d'électrons (consommation ou production) à la surface de la membrane. Ceci peut se traduire par :

$$\boldsymbol{\frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow O^{2-} - 2e^-} \qquad \textbf{réaction 1}$$

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 relation 1 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-}.

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2} = \mu_i - 2\mu_e \qquad \textbf{relation 13}$$

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 12 du flux de lacunes prend alors la forme :

$$j_i = -\frac{1}{8F^2}\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} grad(\mu_{O_2}) \qquad \textbf{relation 14}$$

De plus, nous avons :

$$2j_i = 2j_{O^{2-}} = J_{O_2} \qquad \textbf{relation 15}$$

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

$$J_{O_2} = -\frac{1}{16F^2}\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} grad(\mu_{O_2}) \qquad \textbf{relation 16}$$

La membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène et le flux la traversant peut être considéré comme étant unidirectionnel. La relation 16 peut alors être intégrée uniquement sur l'épaisseur de la membrane :

$$grad(\mu_{O_2}) = RT\frac{\partial \ln(P_{O_2})}{\partial x} \qquad \textbf{relation 17}$$

L'équation globale de Wagner pour la diffusion de l'oxygène dans le matériau prend finalement la forme suivante :

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L}\int_{P_{O_2}^{rich}}^{P_{O_2}^{lean}} \frac{\sigma_i\sigma_e}{\sigma_i+\sigma_e} d\ln(P_{O_2}) \qquad \textbf{relation 18}$$

où L est l'épaisseur de la membrane, $P_{O_2}^{rich}$=P_1 et $P_{O_2}^{lean}$=P_2 les pressions partielles d'oxygène dans le gaz proche des faces soumises aux hautes et faibles pO_2, respectivement.

Dans le cas où la conductivité électrique est bien supérieure à la conductivité ionique, $\sigma_e >> \sigma_i$, ce qui est fréquent pour les conducteurs mixtes (cette hypothèse sera vérifiée expérimentalement par la suite), la relation 19 est obtenue :

$$J_{O2} = \frac{RT\sigma_{ion}}{16F^2L}\int_{P_{O_2}^{rich}}^{P_{O_2}^{lean}} d\ln(P_{O_2}) \qquad \textbf{relation 19}$$

La semi-perméabilité 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.1.2. Détermination du coefficient de diffusion de l'oxygène

La diffusion en volume à travers la membrane de l'oxygène est très souvent considérée dans la littérature comme l'étape limitante le phénomène de semi-perméabilité, comme le décrit la théorie de Wagner. Cependant, grâce aux mesures réalisées avec le dispositif expérimental mis en place au SPCTS, il a été montré qu'il existe un gradient d'activité de l'oxygène entre la surface de la membrane et le gaz proche de la surface [4]. La théorie de Wagner doit alors 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) (Figure 5).

La relation de Nernst-Einstein permet d'exprimer la conductivité ionique en fonction de paramètres liés aux porteurs de charges. Le coefficient de diffusion chimique moyen de

l'oxygène à travers la membrane sous gradient de P_{O_2} (D_O) et la concentration molaire moyenne de lacunes d'oxygène dans la phase pérovskite sous gradient de P_{O_2} (C_O) sont utilisés :

$$\sigma_i = \frac{4F^2 C_O D_O}{RT} \qquad \textbf{relation 20}$$

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

$$J_{O_2} = \frac{D_O}{4L} \int_{P_2^{'}}^{P_1^{'}} C_O \, d \ln(P_{O_2}) \qquad \textbf{relation 21}$$

d'où

$$D_O = \frac{4LJ_{O_2}}{\int_{P_2^{'}}^{P_1^{'}} C_O \, d \ln(P_{O_2})} \qquad \textbf{relation 22}$$

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.

En posant :

$$\Delta\mu_{O_2}^{Bulk} = RT \int_{P_2^{'}}^{P_1^{'}} \frac{\partial \ln(P_{O_2})}{\partial x} \qquad \textbf{relation 23}$$

on obtient D_O grâce à la relation 24 (en considérant que C_O varie peu entre $P_2^{'}$ et $P_1^{'}$) :

$$D_O = \frac{4RTLJ_{O_2}}{C_O \Delta\mu^{bulk}} \qquad \textbf{relation 24}$$

III.2. Echanges de surface

Les échanges de surface entre l'atmosphère et la membrane jouent un rôle majeur dans le phénomène de semi-perméabilité à l'oxygène. Pourtant, ils sont souvent négligés ou peu étudiés dans la littérature.

III.3.1. Modèle des échanges de surface

Comme vu précédemment, différents mécanismes prennent place à la surface de la membrane durant le phénomène de semi-perméabilité, comme le décrivent Ishihara [19] et Dou [20].

$$\boldsymbol{O_{2(g)} + S_{(ad)} \leftrightarrow O_{2(ad)}}$$ **réaction 2**

$$\boldsymbol{O_{2(ad)} + e' \leftrightarrow O'_{2(ad)}}$$ **réaction 3**

$$\boldsymbol{O_{2(ad)} + e' + S_{(ad)} \leftrightarrow 2O'_{(ad)}}$$ **réaction 4**

$$\boldsymbol{O'_{(ad)} + e' \leftrightarrow O''_{(ad)}}$$ **réaction 5**

$$\boldsymbol{O''_{(ad)} + V_O^{\cdot\cdot} \leftrightarrow O_O}$$ **réaction 6**

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

La relation 2 représente l'adsorption de l'oxygène à la surface de la membrane, les relations 3 et 5 correspondent au transfert de charges, la relation 4 est relative à l'étape de dissociation de l'oxygène, et enfin la relation 6 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. Comme décrit dans le paragraphe précédent, la théorie de Wagner généralement employée pour décrire le flux de semi-perméabilité à travers la membrane n'est plus applicable directement dans le cas où le flux d'oxygène est partiellement ou totalement contrôlé par les cinétiques d'échanges de surface. Il est dès lors nécessaire d'introduire la contribution des surfaces afin de pouvoir utiliser la loi de Wagner dans le volume de la membrane. Le système de pointes et d'électrodes de notre dispositif expérimental offre l'avantage de dissocier cette contribution liée aux échanges de surface. Le gradient d'activité chimique de l'oxygène dans le volume de la membrane est évalué à partir des sauts d'activité de l'oxygène sur les deux faces de la membrane.

III.3.2. Détermination du coefficient d'échanges de surface

Dans la littérature, deux cas sont généralement envisagés pour exprimer les coefficients d'échanges de surface : un saut de potentiel chimique de l'oxygène important à la surface de la membrane et un faible saut de potentiel chimique.

III.3.2.1. 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 25 ou 26 :

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf(rich)} = RT\ln(\frac{P_1}{P_1^{'}}) >> RT$$ **relation 25**

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf(lean)} = RT\ln(\frac{P_2^{'}}{P_2}) >> RT$$ **relation 26**

Le formalisme présenté par Kim est alors utilisé pour calculer les coefficients d'échanges de surface [13, 14]. Une relation exponentielle décrit un saut de potentiel chimique de l'oxygène à la surface du coté de forte (relation 29) et de faible pression partielle d'oxygène (relation 30). Toutefois, il est important de dissocier deux types de coefficients d'échange de surface, un coefficient d'échange de surface de la membrane noté k et un coefficient d'échange intrinsèque au matériau et indépendant de la P_{O_2}, noté K [21].

$$k^{rich} = \frac{2J_{O_2}}{C_O^{rich}\left(\exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{gas(ox)}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{surf(ox)}}{RT}\right)\right)} \times \left(\frac{P_1^{out}}{P_{O_2}^{air}}\right)^n \qquad \textbf{relation 27}$$

$$k^{lean} = \frac{2J_{O_2}}{C_O^{lean}\left(\exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{surf(lean)}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{gas(lean)}}{RT}\right)\right)} \times \left(\frac{P_2^{out}}{P_{O_2}^{air}}\right)^n \qquad \textbf{relation 28}$$

$$K^{rich} = \frac{2J_{O_2}}{C_O^{rich}\left(\exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{gas(ox)}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{surf(ox)}}{RT}\right)\right)} \qquad \textbf{relation 29}$$

$$K^{lean} = \frac{2J_{O_2}}{C_O^{lean}\left(\exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{surf(lean)}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{n\mu_{O_2}^{gas(lean)}}{RT}\right)\right)} \qquad \textbf{relation 30}$$

Dès lors, il est possible d'établir la relation suivante entre les deux types de coefficients :

$$k = K \times \left(\frac{P^{out}}{P_{O_2}^{air}}\right)^n \qquad \textbf{relation 31}$$

C_O^{rich} and C_O^{lean} sont les concentrations molaires en oxygène aux surfaces riche et pauvre en oxygène, respectivement. C_O est estimé grâce à la relation $C_O = \frac{(3-\delta)}{V_m}$ où δ est la sous-stœchiométrie en oxygène et V_m le volume élémentaire de la maille. δ est mesuré expérimentalement par analyse thermogravimétrique et V_m est évalué par DRX. $\mu_{O_2}^{gas(ox)}$ and $\mu_{O_2}^{gas(red)}$ sont les potentiels chimiques de l'oxygène du coté riche et pauvre en oxygène, respectivement. n est un coefficient pris généralement égal à 0,5 pour les conducteurs mixtes ionique et électronique [22-24].

On peut noter que dans le cas où $P_1^{out} \approx P_{O_2}^{air} \approx 0{,}21$, la relation suivante entre les deux coefficients est vérifiée $k^{rich} = K^{rich}$.

III.3.2.2. 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 équations 32 ou 33 :

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf(rich)} = RT\ln(\frac{P_1}{P_1^{'}}) << RT$$ **relation 32**

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf(lean)} = RT\ln(\frac{P_2^{'}}{P_2}) << RT$$ **relation 33**

Le coefficient d'échanges de surface K défini par les équations 29/30 peut alors être exprimé, à partir de la relation 34, par une relation linéaire en fonction du saut de potentiel chimique à travers la surface oxydante sous gradient de P_{O_2} (relation 35).

$$\Delta\mu_{O_2}^{surf} = \mu_{O_2}^{gaz} - \mu_{O_2}^{surf}$$ **relation 34**

$$k = \frac{4J_{O_2}}{RTC_O\Delta\mu_{O_2}^{surf}}$$ **relation 35**

III.3. Modèle de Bouwmeester

Bouwmeester a été l'un des premiers à souligner l'impact des échanges de surface sur le flux de semi-perméabilité [25]. Le modèle proposé est soumis aux hypothèses suivantes (Figure 9) :

(1) : $\Delta\mu_{O_2}^{Bulk} = \Delta\mu_{O_2}^{surf(rich)} + \Delta\mu_{O_2}^{surf(lean)}$

(2) : $\Delta\mu_{O_2}^{surf(rich)} \approx \Delta\mu_{O_2}^{surf(lean)}$

(3) : Le gradient de P_{O_2} à travers la membrane est faible

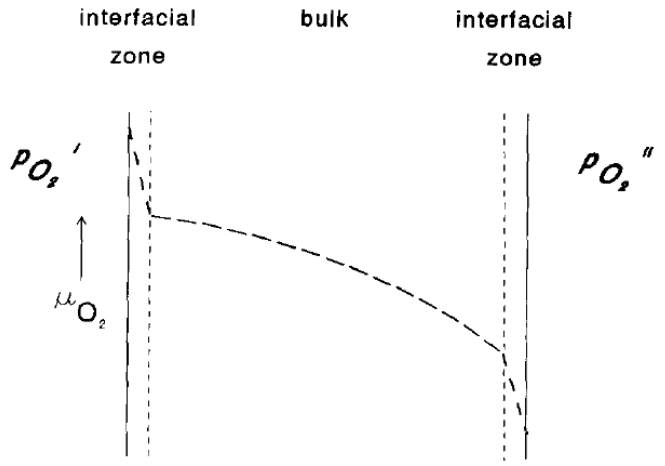


Figure 9 : Saut de potentiel chimique à travers la membrane d'après les hypothèses de Bouwmeester [25]

Ces hypothèses lui ont permis d'introduire un coefficient, L_C, appelé épaisseur caractéristique et défini par :

$$L_c = \frac{D_O}{k_{ex}} \qquad \textbf{relation 36}$$

Avec D_O coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène ($cm^2.s^{-1}$) et k_{ex} coefficient d'échange de surface ($cm.s^{-1}$).

Cette épaisseur caractéristique est assimilable une épaisseur de membrane. Ainsi, il permet de déterminer quelle est l'étape cinétiquement limitante en fonction de l'épaisseur de la membrane (L). Dans le cas où $L > 10L_c$, le flux d'oxygène est limité par la diffusion de l'oxygène à travers la membrane. Lorsque $L < 0,1\ L_c$, le flux d'oxygène est limité par les échanges de surface. Un troisième cas, $L \approx L_c$, correspond à un régime mixte.

Malheureusement, ces hypothèses sont très rarement vérifiées expérimentalement. L'hypothèse (1) est parfois rencontrée (voir chapitre suivant), en revanche, l'hypothèse (2) n'est quasiment jamais vérifiée expérimentalement.

Dans notre cas, comme dans la plupart des cas rencontrés dans la littérature, la troisième hypothèse n'est pas vérifiée puisque le gradient de pression partielle d'oxygène à travers la membrane est élevé (gradient Air/Ar, $0,21/10^{-6}$ atm). Le modèle proposé par Bouwmeester n'est donc pas applicable à notre étude, car les hypothèses de départ ne sont pas respectées.

Nous nous sommes donc proposés d'introduire un nouveau coefficient, B_c, permettant de déterminer l'étape cinétiquement limitante [26]. B_c est une grandeur adimensionnée définie par :

$$B_c = \frac{\Delta\mu_{O_2}^{surface}}{\Delta\mu_{O_2}^{bulk}} \qquad \textbf{relation 37}$$

B_c peut donc être défini du côté riche et pauvre en oxygène, et trois cas sont envisageables :

- $B_c > 1,5$, le flux d'oxygène est gouverné par les échanges de surface.
- $B_c < 0,5$, le flux d'oxygène est gouverné par la diffusion en volume.
- $B_c \approx 1$, correspond à un régime mixte où échanges de surface et diffusion en volume ont des influences proches.

Il est dès lors possible de déterminer l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane, à partir de la valeur du coefficient B_c.

IV. Conclusion

Les différents matériaux de cette étude ont été synthétisés par deux voies de synthèse différentes : par voie nitrate-citrate et par réaction solide-solide à partir de précurseurs oxydes et carbonates. La seconde voie a été privilégiée car elle permet d'obtenir des quantités plus importantes de poudre.

Les membranes sont mises en forme par coulage en bande et thermo-compression. Ce procédé permet une grande souplesse vis-à-vis de l'architecture des membranes : épaisseurs variables, gradients de compositions. Les membranes obtenues subissent un cycle de déliantage afin d'éliminer les organiques présents dans la suspension de coulage et un cycle de frittage pour densifier les membranes. Une densité supérieure à 94% est atteinte, assurant ainsi à la membrane une imperméabilité vis-à-vis des autres gaz que l'oxygène.

Les performances de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes sont étudiées grâce à un dispositif expérimental unique mis en place au sein du SPCTS, en collaboration avec le LEPMI de Grenoble. Ce dispositif permet, en plus de mesurer le flux d'oxygène traversant la membrane, de dissocier les mécanismes de transport de l'oxygène liés aux échanges de surface de ceux de volume. Il permet également de déterminer le coefficient de diffusion en volume de l'oxygène ainsi que les coefficients d'échange de surface de part et d'autre de la membrane.

L'évaluation de ces coefficients à partir de notre dispositif nous permet donc d'entrevoir une étude comparative des matériaux de membrane en vue de déterminer leurs performances intrinsèques.

V. Références

[1] G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*, 2005, Thèse Université de Limoges.

[2] Aurélie Julian, *Elaboration par coulage en bande et coffritage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances*, 2008, Thèses Université de Limoges.

[3] E. Juste, *Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées*, 2008, Thèse Université de Limoges.

[4] A. Vivet, *Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse-Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène*, 2011, Thèse Université de Limoges.

[5] A.L. Shaula, A.A. Yaremchenko, V.V. Kharton, D.I. Lovinovich, E.N. Naumovich, A.V. Kovalevsky, J.R. Frade, F.M.B. Marques, *Oxygen permeability of $LaGaO_{3-\delta}$ based ceramic membranes*, Journal of Membrane Science, 221 (2003) 69-77.

[6] J. Yi, S. Feng, Y. Zuo, W. Liu, C. Chen, *Oxygen permeability and stability $Sr_{0.95}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ in a CO_2 and H_2O containing atmosphere*, Chemistry of Materials, 2005, 17, 5856-5861.

[7] J. Yi, M. Schroeder, T. Weirich, J. Mayer, *Behavior of Ba(Co, Fe, Nb) $O_{3-\delta}$ perovskite in CO_2-containing atmospheres: degradation mechanism and materials design*, Chemistry of Materials, 2010 22 6246-6253.

[8] T. Chartier, *Tape casting*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon, Cambridge, 1994. vol. 4: p. 1763-1767.

[9] F. Guillotin, *Elaboration de membranes conductrices ioniques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène*, 2001, Thèse Université de Limoges.

[10] P.M. Geffroy, A. Vivet, L. Nguyen, E. Blond, N. Richet, T. Chartier, *Elaboration of $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ multilayers membranes by tape casting and co-firing for syngas application*, Journal of the European Ceramic Society, 33 (2013) 1849-1858.

[11] C.H. Chen, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, *Ionic conductivity of perovskite $LaCoO_3$ measured by oxygen permeation technique*, Journal of Applied Electrochemistry, 27 (1997) 71-75.

[12] C.H. Chen, H.J.M. Bouwmeester, R.H.E van Doorn, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, *Oxygen permeation of $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$*, Solid State Ionics, 98 (1997) 7-13.

[13] S. Kim, Y.L. Yang, A. J. Jacobson, B. Abeles, *Diffusion and surface exchange coefficients in mixed ionic electronic conducting oxides from the pressure dependence of oxygen permeation*, Solid State Ionics, 106 (1998) 189-195.

[14] S. Kim, Y.L. Yang, A. J. Jacobson and B. Abeles, *Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membrane*, Solid State Ionics, 121 (1999) 31-36.

[15] A. Vivet, P.M. Geffroy, V. Coudert, J. Fouletier, N. Richet, 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, 366 (2011) 132-138.

[16] C. Wagner, *Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals*, progress in Solid-State Chemistry, 1975. Vol. 10: p. Part 1, pp. 3-16.

[17] S. Diethelm, *Electrochemical characterisation of oxygen transport and nonstoichiometry in mixed conducting perovskite-type oxides*, 2001, Thèse Ecole Ploytechnique Fédérale de Lausanne. p. 164.

[18] A. R. Allnatt, A. B. Lidiard, Atomic Transport in Solids, 1993: p. 209.

[19] T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa, Y. Takita, *Oxygen surface exchange and diffusion in $LaGaO_3$ based perovskite type oxides*, Solid State Ionics, 1998. 113-115: p. 593-600.

[20] 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.

[21] M. Reichmann, P.M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semipermeation flux in $La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ and $La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ dense perovskite membranes with A = Ca, Sr and Ba (part I)*, Journal of Power Sources, 261 (2014) 175-183.

[22] 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.

[23] 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 Researche Society, 1999. Vol 548.

[24] 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* $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$, Solid State Ionics, 1997. 96(1-2): p. 1-7.

[25] 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.

[26] P.M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, C. Steil, E. Blond, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, *The Impact of Experimental Factors on Oxygen Semi-Permeation Measurements*, Journal of The Electrochemical Society, 160 (2013) F60-F68.

Chapitre III : Influence de la composition chimique du matériau de membrane sur les propriétés de transport en volume et sur les cinétiques d'échanges de surfaces de l'oxygène

Table des matières

I. Influence de la stœchiométrie du matériau 47

I.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène 49

I.2. Etape limitant la semi-perméabilité de l'oxygène à travers la membrane 49

I.3. Conclusion 49

II. Influence de la substitution du cation en site A sur les propriétés de semi-perméabilité 50

II.1. Elaboration des membranes 51

II.2. Mesure des flux de semi-perméabilité à l'oxygène 54

II.3. Identification de l'étape cinétiquement limitante 55

II.3.1. Energie d'activation du flux de semi-perméabilité 55

II.3.2. Evolution de l'énergie d'activation en fonction du coefficient B_c 58

II.4. Cartographie des étapes limitantes 60

II.4.1. Valeur de Bc à 900°C 61

II.4.2. Evolution de l'étape cinétiquement limitante avec la température 62

II.5. Profils de saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane 62

II.6. Coefficients d'échange de surface et de diffusion en volume 64

II.7. Conclusions 66

III. Influence de la substitution du cation en site B sur les propriétés de semi-perméabilité 67

III.1. Elaboration des membranes 67

III.2. Mesure des flux de semi-perméabilité à l'oxygène 70

III.3. Détermination de l'énergie d'activation du flux de semi-perméabilité 72

III.3.1 Cas général 72

III.3.2. Cas du matériau LBFCu 73

III.4. Etape limitante et paramètres structuraux 75

III.4.1. Etape limitante des matériaux étudiés 75

III.4.2. Influence des paramètres structuraux 76

III.4.3. Proposition de modèle 79

III.5. Profils de potentiel chimique de l'oxygène 80

III.6. Coefficients de diffusion et d'échange de surface 81

III.6.1. Résultats obtenus 81

III.6.2. Cartographie conductivité ionique-échanges de surface 83

III.7. Conclusions 84

IV. Conclusions 84

V. Annexes 86

VI. Références 87

Ce chapitre a pour but d'étudier les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène d'une large gamme de matériaux. Lors de précédents travaux réalisés au SPCTS, l'influence de la stœchiométrie des cations (x, y) sur les propriétés de semi-perméabilité a été observée au sein de la famille de matériaux de structure pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$, appelée LSFG. Il s'agit ici d'étudier l'influence de la nature du cation de substitution en site A puis en site B dans la structure pérovskite $LaFeO_{3-\delta}$. Les matériaux étudiés dans le cadre de cette étude ont donc pour formule générale $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$, et sont désignés par l'acronyme LAFB.

I. Influence de la stœchiométrie du matériau

La famille de matériaux pérovskite $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ a été largement étudiée au laboratoire [1-4]. Cette famille de matériau a l'avantage de présenter des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés et une bonne stabilité chimique sous atmosphère réductrice (jusque $P_{O_2} \approx 10^{-21}$ atm).

Les bonnes performances obtenues par cette famille de matériaux nous ont amenés à étudier une large plage de compositions de matériau (Figure 1). Dans un premier temps [1-4], l'étude de cette famille de matériaux s'est cantonnée à des compositions présentant un faible taux de substitution du La par Sr et du Fe par Ga, en vue de respecter la limite de stabilité de la phase pérovskite définie par Kharton [5]. Cette zone d'étude est schématisée par la ligne pointillée sur la cartographie (Figure 2). Au-delà de cette limite (x et y élevés), il est difficile d'obtenir une phase pérovskite pure et l'on observe alors la présence de phases secondaires, comme $LaSrGa_3O_7$. Toutefois, nous avons étudiés les performances de semi-perméabilité à l'oxygène de compositions de matériaux au-delà de cette limite [6, 7].

Cette étude a permis d'étudier l'influence de la substitution du La par le Sr en site A et du Fe par le Ga en site B sur le flux de semi-perméabilité et les mécanismes limitant le transport de l'oxygène.

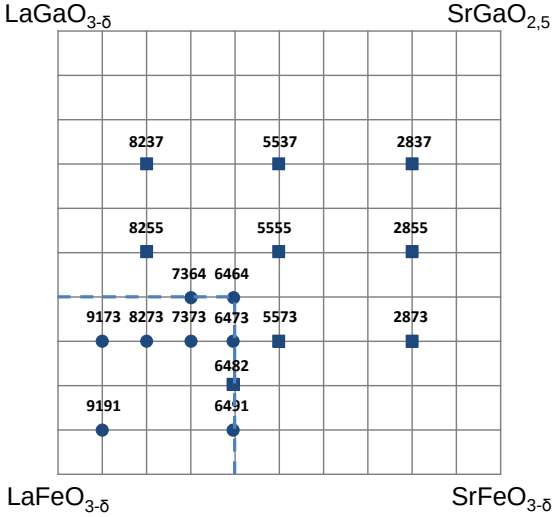


Figure 1 : Cartographie des matériaux étudiés au sein de la famille $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$

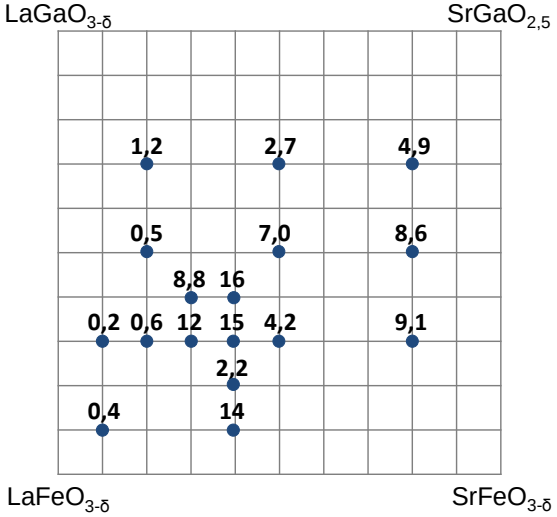


Figure 3 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène ($x10^{-4}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$)

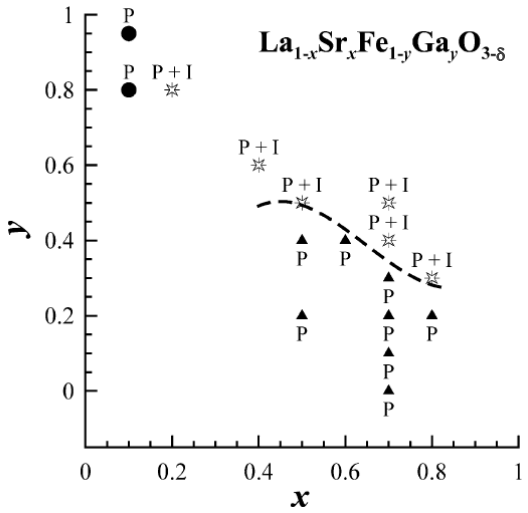


Figure 2 : Limite de stabilité de la phase pérovskite au sein de la famille $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ définie par Kharton et al., P : pérovskite, P+I : pérovskite + phase secondaire [5]

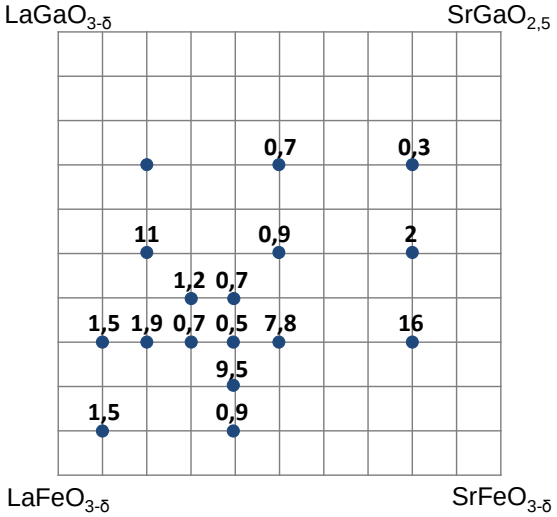


Figure 4: Cartographie des coefficients B_c^{lean} des différents matériaux étudiés

I.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène

La Figure 3 présente les flux de semi-perméabilité à l'oxygène des différents matériaux étudiés au sein de la famille de matériaux LSFG. Le taux de Sr et Ga pour cette famille de matériaux a une influence importante sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène. En effet, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène augmente quasiment de deux ordres de grandeurs entre les membranes LSFG 9173 et LSFG 6464, avec respectivement 0,2 $x10^{-4}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$ et 16 $x10^{-4}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$. La substitution de La par Sr conduit à la création de lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite, ce qui est favorable à la diffusion de l'oxygène et à l'obtention d'un flux de semi-perméabilité élevé. La substitution du Fe par Ga conduit à une diminution de la conductivité électronique [4]. Au-delà d'un taux de substitution allant de 0,5 à 0,7, nous supposons que le matériau devient un conducteur majoritairement ionique. Ainsi, on observe une plage de compositions (autour de $x \approx 0,4$ et $y \approx 0,4$) où le flux de semi-perméabilité est maximal. Il est aussi intéressant de noter que la présence de phases secondaires n'a pas ou peu d'influence sur les propriétés de semi-perméabilité des matériaux dans la famille LSFG.

Nous remarquons que les matériaux LSFG 6482 et LSFG 5573 ont des flux de semi-perméabilité anormalement bas par rapport aux matériaux voisins. Ce point sera abordé dans le paragraphe suivant.

I.2. Etape limitant la semi-perméabilité de l'oxygène à travers la membrane

La Figure 4 représente la cartographie du coefficient B_c^{lean} à 900°C pour les matériaux de la famille LSFG. Pour rappel, le coefficient B_c^{lean} présenté au chapitre II, définit la nature du mécanisme limitant la semi-perméabilité des matériaux : flux limité par la diffusion en volume pour $B_c^{lean}<0,5$ et flux limité par les échanges de surface pour $B_c^{lean}>1,5$. Le taux de Sr et Ga ont une influence significative sur la nature de l'étape limitant le flux de semi-perméabilité à l'oxygène. Le flux d'oxygène à travers les membranes LSFG 6482 et 5573 est très majoritairement limité par les échanges de surface. Nous supposons que l'origine de cette faible cinétique d'échanges de surface du coté pauvre en oxygène est liée à des pollutions à la surface de la membrane. Ceci pourrait expliquer que le flux de semi-perméabilité est étonnement plus faible pour ces deux matériaux.

I.3. Conclusion

La famille de matériaux LSFG présente des flux de semi-perméabilité élevés et une bonne stabilité chimique. La stœchiométrie a une influence très significative sur les flux de semi-

perméabilité ainsi que sur la nature du mécanisme limitant le flux d'oxygène. On note que les matériaux présentant les flux d'oxygène les plus élevés ont des stœchiométries proches de 6464.

Toutefois, le principal inconvénient de cette famille de matériaux est le coût élevé du matériau en raison de l'emploi du gallium. L'intérêt majeur du Ga en site B est d'améliorer la stabilité chimique de la structure pérovskite sous atmosphère réductrice tout en conservant des performances de semi-perméabilité à l'oxygène élevées. L'emploi du gallium était donc justifié dans le cadre d'une utilisation industrielle pour le reformage du méthane mais ne l'est plus dans le cas du procédé d'oxycombustion car les conditions opératoires sont moins drastiques. Ainsi, l'intérêt de cette étude est de proposer d'autres compositions de matériaux de membrane sans Ga ayant des performances au moins équivalentes. La stœchiométrie 5573 a été choisie pour cette étude.

II. Influence de la substitution du cation en site A sur les propriétés de semi-perméabilité

La littérature présente un très grand nombre de travaux sur la semi-perméabilité à l'oxygène de membranes céramiques constituées de matériaux conducteurs mixte de structure pérovskite. Toutefois, il est très difficile de comparer les performances de semi-perméabilité à l'oxygène obtenues dans la littérature en raison des différentes conditions expérimentales et du manque d'information concernant les caractéristiques des matériaux.

Nous pouvons lister les principaux paramètres qui affectent la mesure de semi-perméabilité à l'oxygène [8] :

- Nature du scellement (verre/or)
- Gradient de pressions partielles appliqué
- Densité des membranes
- Architecture de membrane (épaisseur, polissage des surfaces)
- Microstructure de la membrane

Il est donc difficile de comparer les résultats provenant de plusieurs études et d'en extraire des tendances. De plus, l'étape limitant le flux de semi-perméabilité est très rarement identifiée et la contribution des principales étapes du transport de l'oxygène dans le processus de semi-perméabilité n'est jamais évaluée précisément. Nous nous proposons donc ici de faire une étude comparative des flux de semi-perméabilité sur une très large gamme de matériaux.

Nous nous attacherons également à déterminer l'impact de la nature des cations de substitutions au sein de la structure pérovskite sur la nature de l'étape limitant le flux d'oxygène.

Dans un premier temps, l'influence de la substitution du La en site A par Ba, Ca et Sr est étudiée au sein des matériaux $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ et $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ [9]. Le but est d'observer l'influence de la substitution en site A sur les mécanismes de transport de l'oxygène à travers la membrane.

II.1. Elaboration des membranes

Les poudres ont été synthétisées et les membranes mises en forme selon les protocoles décrits dans le chapitre II. Les conditions de frittage des différentes membranes de l'étude sont récapitulées dans le Tableau 1. Toutes les membranes frittées ont une densité relative supérieure à 94% à l'exception de $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ (LBFG). Les membranes LBFG n'ont jamais atteint la densité visée ou ont cassé pendant le frittage, malgré une étude approfondie de l'optimisation du cycle de frittage. Il a donc été décidé de ne pas poursuivre l'étude sur ce matériau.

Tableau 1: Conditions de frittage et caractéristiques des membranes

Matériaux de membrane	Acronyme	Conditions de frittage	Taille moyenne des grains (µm)	Masse volumique des poudres de départ (pycnomètre, $g.cm^{-3}$)	Densité relative des membranes frittées
$La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$	LSFG 5573	1350°C, 4 h, air	2-4	5,70	> 95%
$La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	LSFCo 5573	1350°C, 4 h, air	4-10	6,10	> 95%
$La_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$	LCFG 5573	1250°C, 4 h, air	Faible critallinité	5,70	95%
$La_{0,5}Ca_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	LCFCo 5573	1250°C, 4 h, air	1-2	5,54	94%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	LBFCo 5573	1150°C, 4 h, air	1-4	6,06	> 95%

La Figure 5 montre les micrographies MEB réalisées sur des fractures de membranes frittées (Cambridge Instruments). La taille moyenne des grains des membranes frittées est similaire (entre 2 et 4 µm environ), excepté pour LSFCo dont la taille de grains est légèrement supérieure (4-10 µm). Nous supposons ici que cette légère différence de taille de grains n'a pas d'influence notable sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène. La membrane LCFG présente, quant à elle, une microstructure singulière avec un faible degré de cristallinité et l'absence de joints de grains visibles. Ce faible degré de cristallinité est surement défavorable à la diffusion en volume élevée de l'oxygène et donc à un flux de semi-perméabilité élevé.

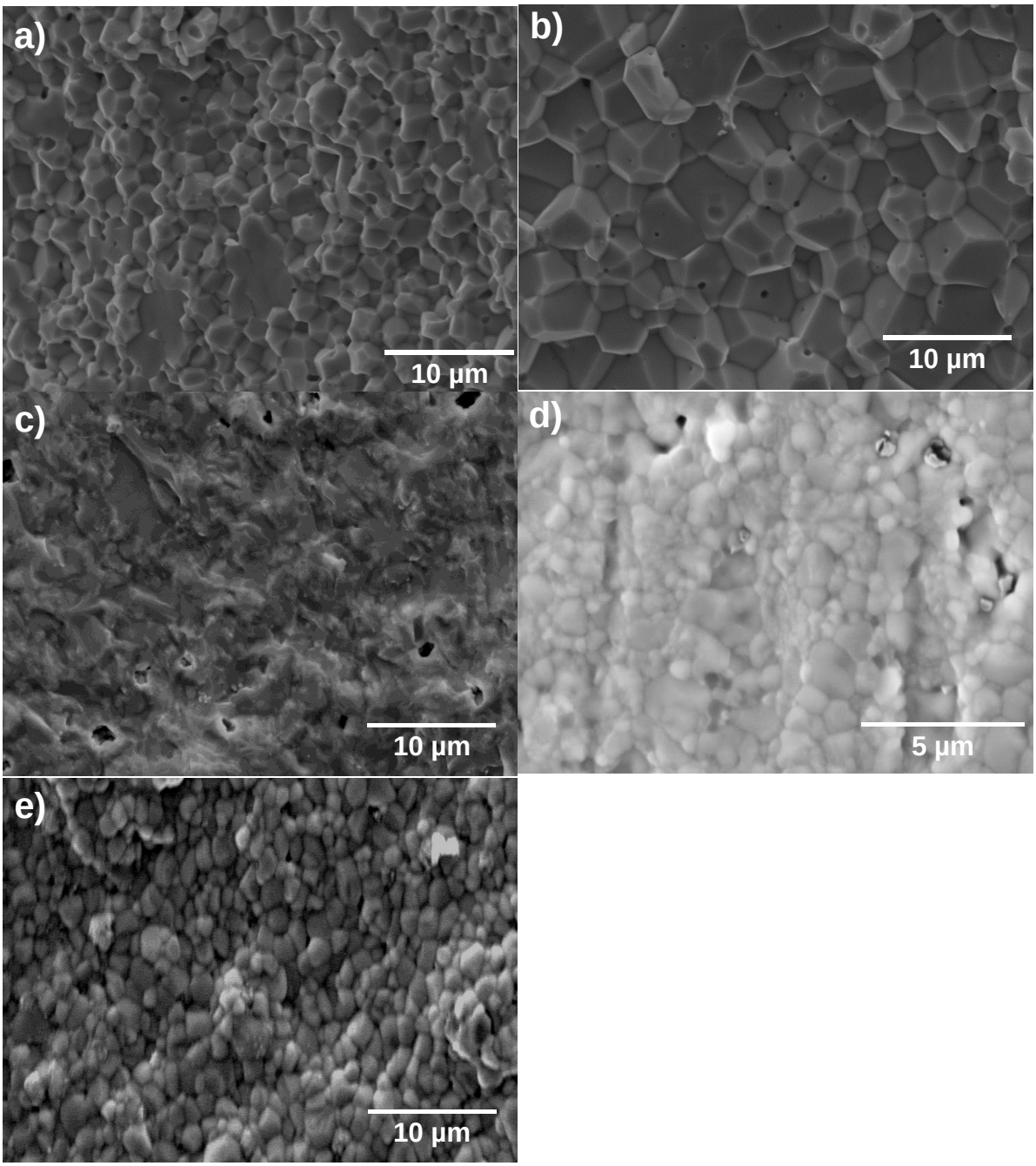


Figure 5 : Micrographies des membranes a) LSFG, b) LSFCo, c) LCFG, d) LCFCo et e) LBFCo

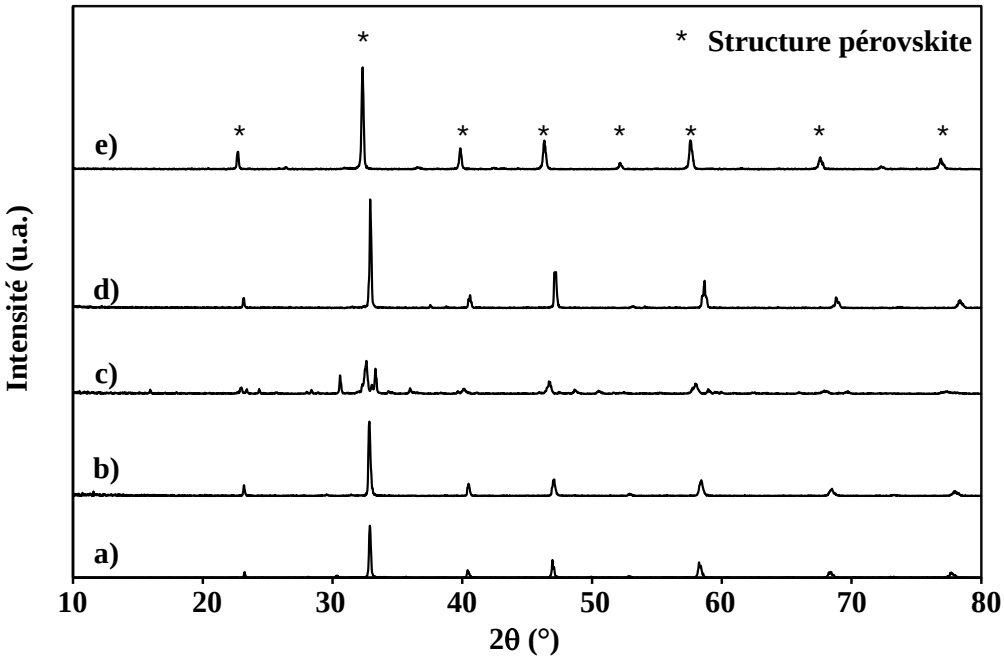


Figure 6 : Diffractogrammes des membranes a) LSFG, b) LSFCo, c) LCFG, d) LCFCo et e) LBFCo

Toutes les membranes présentent une structure pérovskite bien définie après frittage, avec parfois la présence de phases secondaires (Figure 6). Concernant la membrane LCFG, la phase pérovskite n'est pas bien définie et le matériau n'est pas bien cristallisé, en accord avec la micrographie MEB.

En effet, pour atteindre une densité relative supérieure à 94%, nécessaire à la réalisation des mesures du flux de semi-perméabilité à l'oxygène, le frittage de la membrane LCFG doit être effectué à 1250°C pendant 4h. Or, la Figure 7 montre clairement que la structure pérovskite n'est pas stable au-delà de 1150°C. On observe la formation d'une phase pérovskite jusqu'à 1150°C, puis elle se décompose au-delà de cette température.

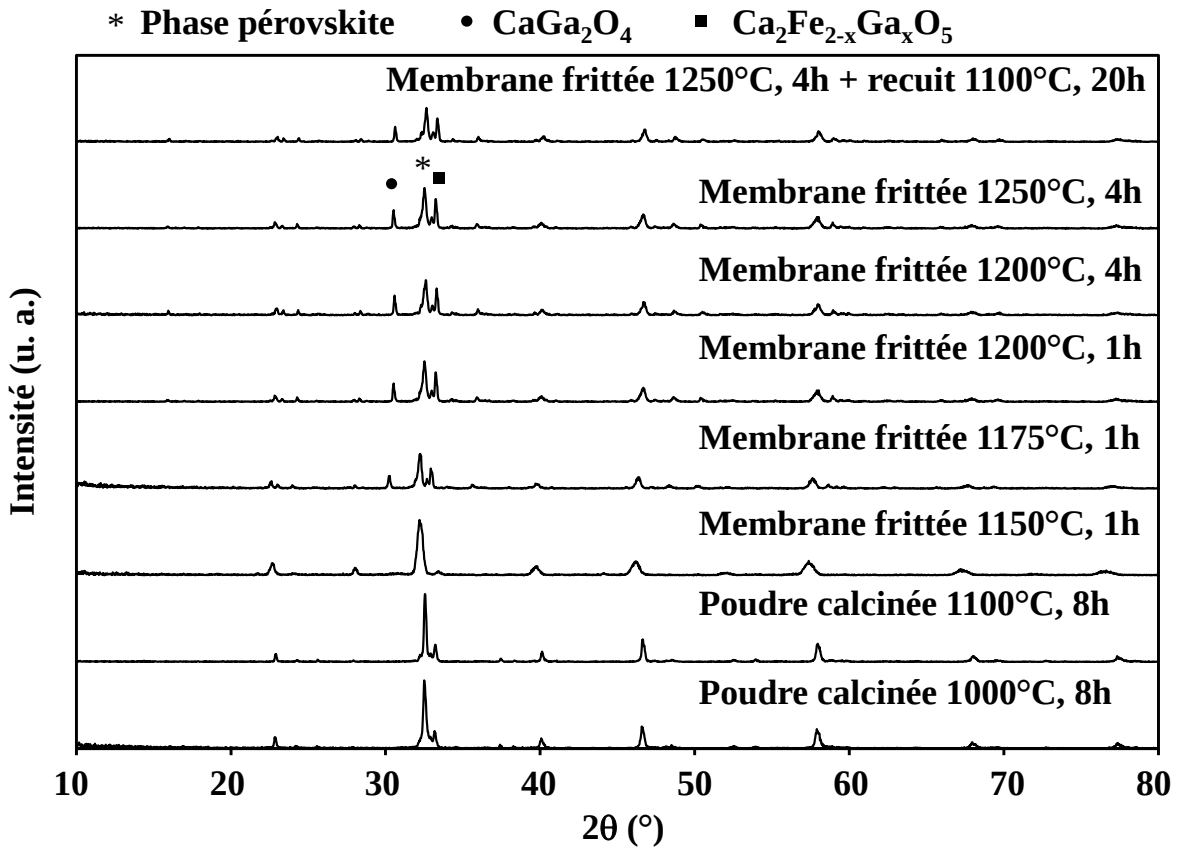


Figure 7 : Evolution de la structure pérovskite du matériau LCFG 5573 en fonction des traitements thermiques

II.2. Mesure des flux de semi-perméabilité à l'oxygène

Le flux d'oxygène à travers les différentes membranes entre 600 et 970°C est présenté sur la Figure 8. Les flux d'oxygène obtenus pour l'ensemble des membranes sont du même ordre de grandeur (6-23×10^{-4} mol.m^{-2}.s^{-1}, à 900°C), excepté pour la membrane LCFG. Le flux d'oxygène à travers la membrane LCFG est un ordre de grandeur plus faible qu'à travers les autres membranes (6×10^{-5} mol.m^{-2}.s^{-1}, à 900°C). Le faible flux de semi-perméabilité de la membrane LCFG est surement dû au faible taux de cristallisation de la membrane après frittage comme mentionné précédemment (Figure 5). De façon surprenante, la nature du cation de substitution semble avoir peu d'influence sur le flux de semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane.

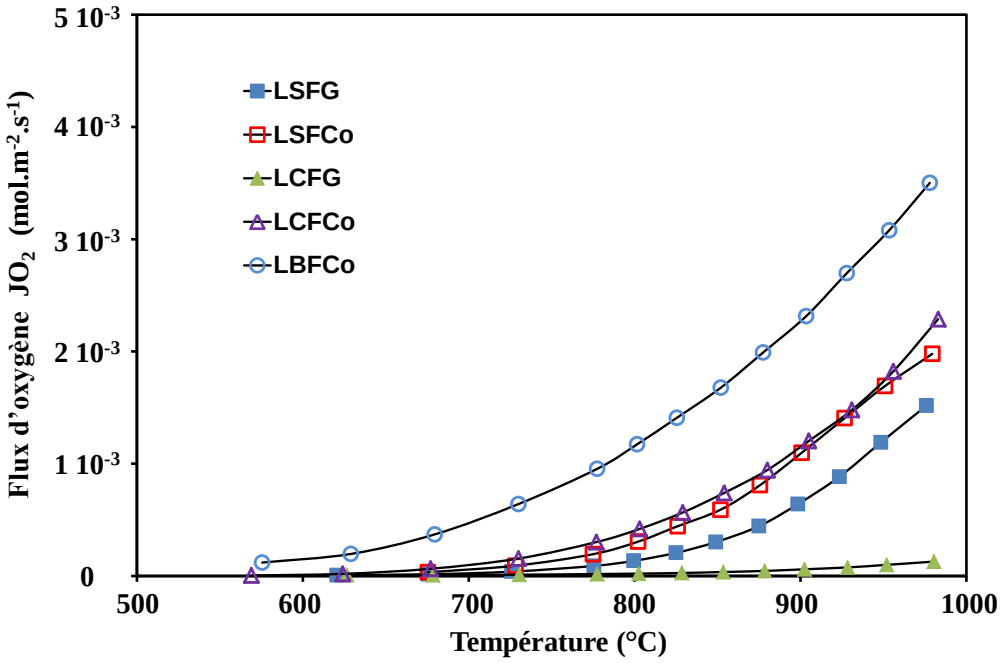


Figure 8 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes pérovskite $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ et $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ (avec A= Ba, Ca et Sr)

En effet, les flux de semi-perméabilité à travers les membranes LSFG, LSFCo et LCFCo sont très similaires et sont un peu plus élevés dans le cas des membranes LBFCo. Le flux de semi-perméabilité à travers la famille de matériaux $La_{0,5}A'_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ augmente légèrement dans l'ordre suivant Ba > Ca > Sr. Cette tendance a également été observée par Teraoka et al. [10] pour la famille de matériaux $La_{0,6}A'_{0,4}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$.

II.3. Identification de l'étape cinétiquement limitante

II.3.1. Energie d'activation du flux de semi-perméabilité

Le diagramme d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène est représenté sur la Figure 9 et les valeurs des énergies d'activation associées sont données dans le Tableau 2a et b. Le diagramme d'Arrhenius montre un changement de pente, caractéristique de l'existence d'un changement de mécanisme limitant le flux de semi-perméabilité avec la température. Ce changement de pente sépare deux domaines de température, l'un à basse température entre 700 et 900°C et l'autre à haute température, au-delà de 900°C.

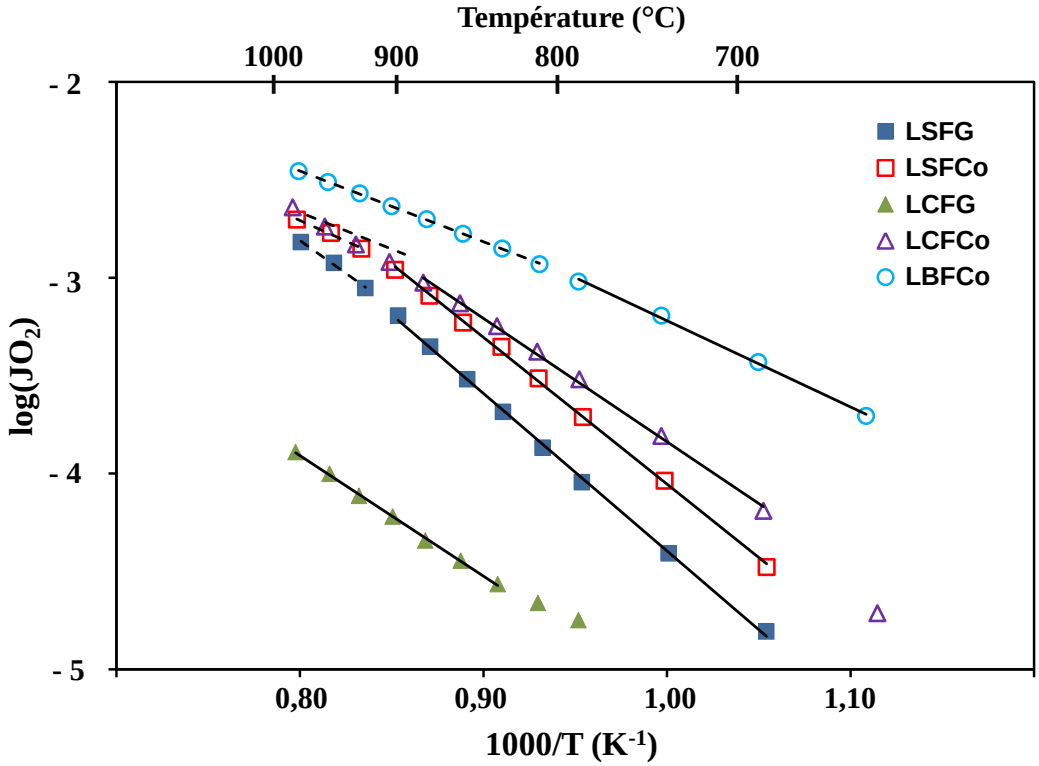


Figure 9 : Diagramme d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène

Tableau 2 : Valeurs des énergies d'activation (Ea) des membranes a) cobaltites et b) gallates à basses et hautes températures

a)

Nature de cation	Matériaux de membranes	Ea ($kJ.mol^{-1}$) 700-900°C	Ea ($kJ.mol^{-1}$) 900-1000°C
Sr	LSFCo	144	81
Ca	LCFCo	107	69
Ba	LBFCo	80 (700-825°C)	68 (825-1000°C)

b)

Nature de cation	Matériaux de membranes	Ea ($kJ.mol^{-1}$) 700-900°C	Ea ($kJ.mol^{-1}$) 900-1000°C
Sr	LSFG	154	128
Ca	LCFG	118	118
Ba	LBFG	Non mesuré	Non mesuré

A basse température, l'énergie d'activation (Ea) du flux d'oxygène dépend de la nature du cation de substitution en site A (Ea(Ba) ≈ 80 kJ.mol^{-1}, Ea(Ca) ≈ 115 kJ.mol^{-1}, Ea(Sr) ≈ 150 kJ.mol^{-1}). Ces valeurs d'énergies d'activation sont en accord avec l'amplitude des flux observés à travers les membranes à base de cobalt. Tsai et al. [11] ont rapporté des données similaires dans le cas de la famille de matériaux pérovskite $La_{0,4}A_{0,6}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ avec Ea(Ba) = 72,38 ± 0,75 kJ,mol^{-1}, Ea(Ca) = 95,33 ± 0,94 kJ,mol^{-1} entre 780°C et 980°C, Ea(Sr) = 105,61 ± 3,83 kJ,mol^{-1} entre 825°C et 915°C. Cependant, les énergies d'activation reportées par Tsai correspondent à des valeurs intermédiaires entre les plages de températures correspondant aux hautes et basses températures calculées dans nos travaux. Tsai considère qu'un seul mécanisme limitant est impliqué entre 825 et 915°C. Malheureusement, cet intervalle de température correspond à un régime mixte pour les matériaux $La_{0,4}A_{0,6}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ (domaine proche de l'intersection des deux droites sur le diagramme d'Arrhenius).

De manière générale, les énergies d'activation calculées à haute température sont inférieures à celles calculées à basse température, excepté pour la membrane LCFG. Cette évolution est liée au changement de nature de l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. En effet, nous avons récemment montré que le flux d'oxygène à travers une membrane $La_2NiO_{4+\delta}$ est gouverné par les échanges de surface à basse température (<900°C) et par la diffusion en volume à haute température [12]. La Figure 10 représente l'évolution schématique de l'énergie d'activation en fonction de la température pour des matériaux ayant deux étapes limitantes fonctionnant en série.

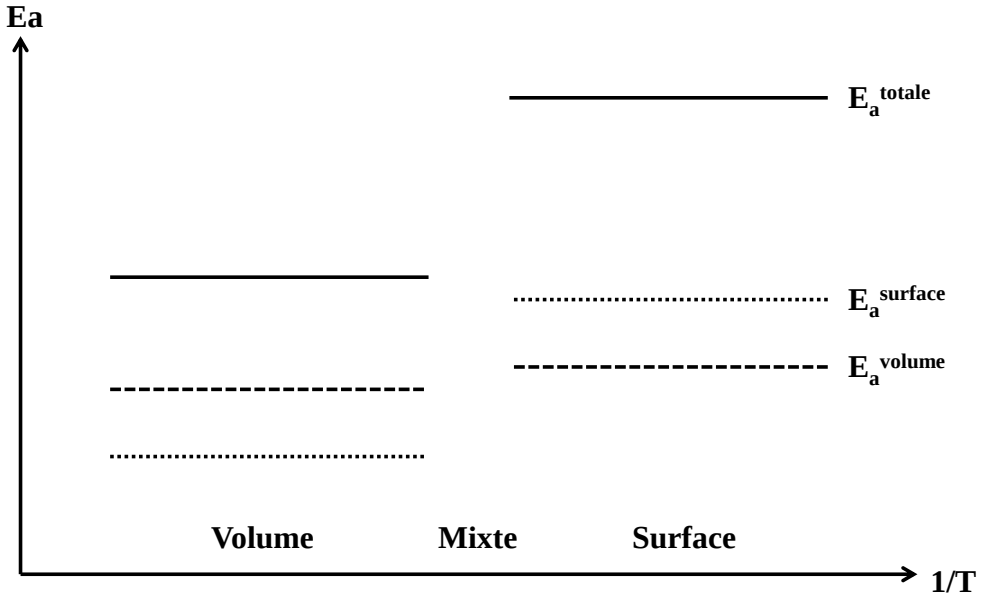


Figure 10 : Evolution schématique de l'Ea et mécanisme limitant associé en fonction de la température pour des étapes de transport fonctionnant en série

Pour les matériaux à base de cobalt, les énergies d'activation à basse et haute température correspondent donc aux mécanismes d'échanges de surface et de diffusion en volume de l'oxygène, avec respectivement (Ea(échanges surface) ≈ 110-150 kJ.mol^{-1} et Ea(diffusion volume) ≈ 70-80 kJ.mol^{-1}). Xu et al. [13] ont également observé cette variation de Ea entre haute et basse température dans le cas d'une membrane $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ avec E_a=191 kJ.mol^{-1} à basse température et E_a=115 kJ.mol^{-1} à haute température. De plus, la plage de températures correspondant à la transition entre ces deux étapes limitantes se trouve dans le même intervalle de températures que celle définie dans nos travaux (entre 800 et 900°C).

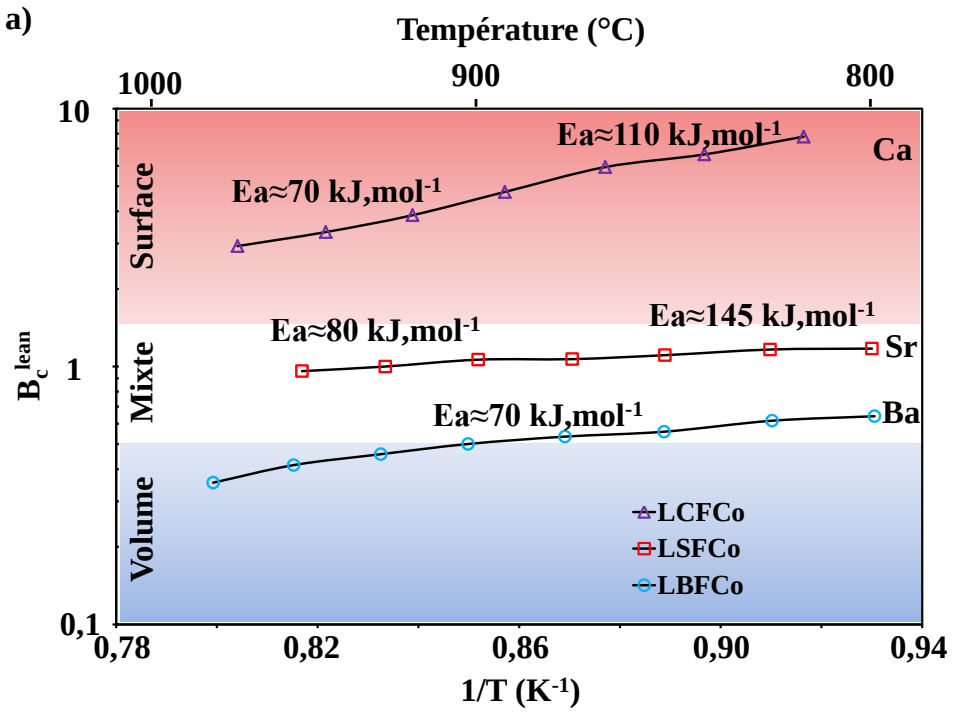
II.3.2. Evolution de l'énergie d'activation en fonction du coefficient B_c

La variation des valeurs d'énergies d'activation est reliée à l'évolution de l'étape limitante, que l'on peut facilement identifier à travers le coefficient B_c (défini au chapitre II) en fonction de 1/T (Figure 11). La valeur du coefficient B_c correspond au ratio entre le saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers le volume de la membrane et le saut de potentiel à la surface. Il est possible de dissocier l'influence des mécanismes d'échanges liés à chaque face de la membrane grâce à l'emploi de deux valeurs B_c^{rich} et B_c^{lean}. La Figure 11 montre que le flux d'oxygène est principalement gouverné par la diffusion de l'oxygène en volume à haute température et par les échanges de surfaces du coté pauvre en oxygène à basse température.

Dans le cas de la membrane LSFG, la variation de la valeur de l'énergie d'activation en fonction de la température est liée à l'évolution de B_c. En effet, la valeur de B_c^{lean} est supérieure à 1 en dessous de 900°C, où le flux d'oxygène est principalement limité par les échanges de surface du coté pauvre en oxygène. Cependant, la valeur de B_c^{lean} décroit rapidement avec la température et se rapproche de l'unité lorsque la température dépasse 950°C, ce qui signifie que le flux est limité par un régime mixte à haute température. Nous observons une tendance similaire dans le cas de la membrane LCFCo.

Pour les membranes LCFG et LBFCo, aucune variation d'énergie d'activation n'est observée entre 600 et 1000°C puisque le flux est contrôlé par la diffusion en volume de l'oxygène dans cette plage de températures. La valeur d'énergie d'activation pour la membrane LCFG est supérieure à celle déterminée pour les matériaux à base de cobalt. Cette énergie d'activation élevée peut être reliée au faible degré de cristallinité de la phase pérovskite qui conduit à une diminution importante du coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la membrane LCFG.

La Figure 11a montre clairement l'influence de la nature du cation en site A sur la nature du mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers les membranes LAFCo. A basse température (<900°C), le flux d'oxygène à travers les membranes LAFCo est gouverné par les échanges de surface dans le cas où A=Ca, par un régime mixte avec le Sr et la diffusion en volume avec A=Ba. Toutefois, le coefficient B_c^{lean} diminue rapidement quand la température augmente, et les énergies d'activation du flux d'oxygène des différentes compositions de membranes sont très proches à haute température.



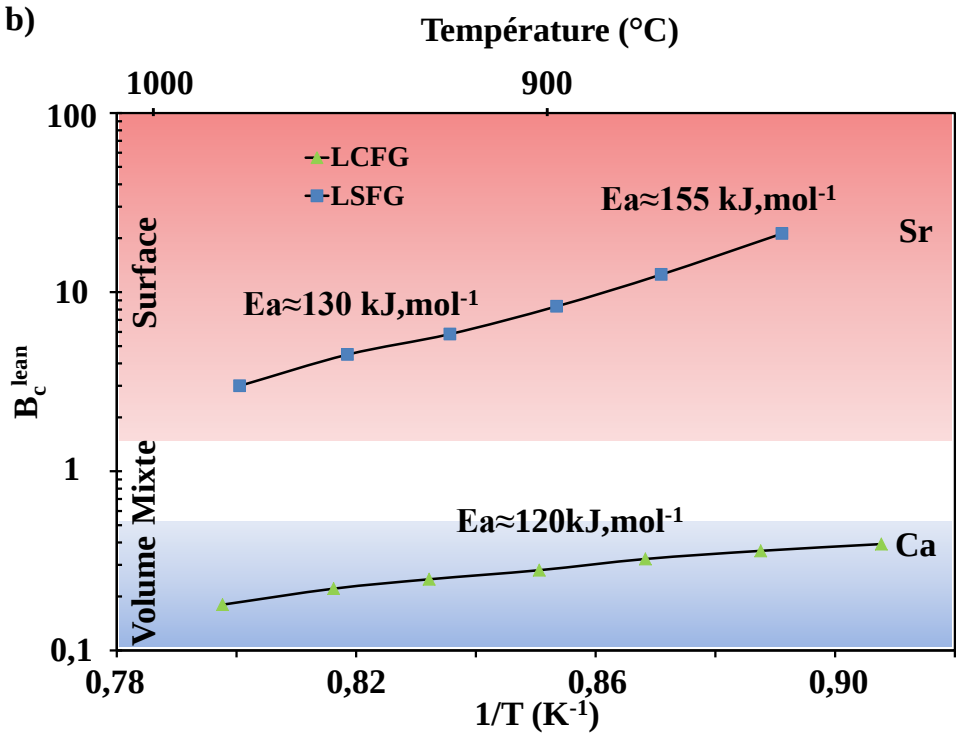


Figure 11 : Evolution de l'étape limitant la semi-perméabilité en fonction de la température pour les membranes a) cobaltite et b) gallate

II.4. Cartographie des étapes limitantes

Une cartographie des membranes en fonction de leurs coefficients B_c^{lean} et B_c^{rich} est représentée sur la Figure 12. Le Tableau 3 donne les différents mécanismes limitant le flux de semi-perméabilité associés aux valeurs des coefficients B_c^{lean} et B_c^{rich}.

Tableau 3 : Etape limitant le flux de semi-perméabilité en fonction de la valeur des coefficients B_c^{rich} et B_c^{lean}

Valeurs de B_c^{rich} et B_c^{lean}	Type de rds	Domaines correspondant sur la Figure 12
B_c^{rich} et $B_c^{lean} < 1$	Diffusion en volume	A
B_c^{rich} et $B_c^{lean} \approx 1$	Régime mixte : Volume et surface(s)	B
$B_c^{rich} >> B_c^{lean}$ et $B_c^{rich} > 1$	Surface riche en oxygène	C
$B_c^{rich} << B_c^{lean}$ et $B_c^{lean} > 1$	Surface pauvre en oxygène	D
$B_c^{rich} \approx B_c^{lean} > 1$	Surfaces riche et pauvre en oxygène	E

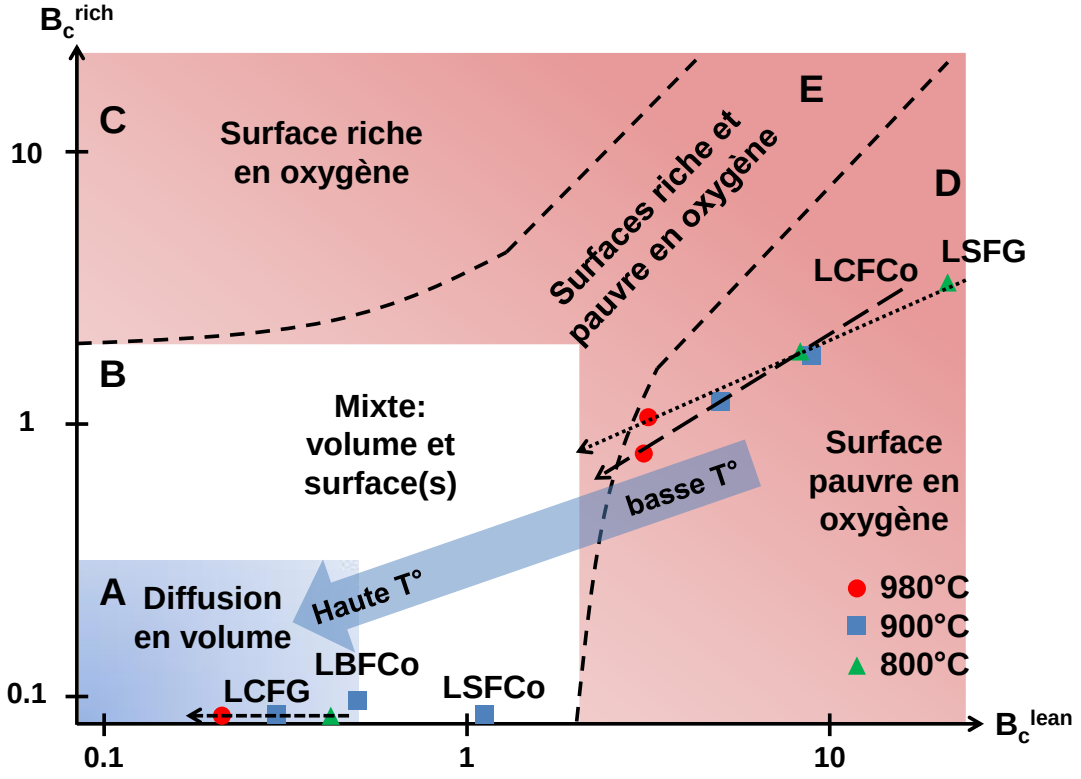


Figure 12 : Cartographie de l'étape limitante en fonction de la valeur des coefficients B_c^{rich} et B_c^{lean} et son évolution en fonction de la température

II.4.1. Valeur de Bc à 900°C

Aucune membrane ne se situe dans les zones C et E à 900°C (Figure 12). On peut également noter qu'aucune membrane ne se trouve dans la zone située au-dessus de la droite $B_c^{lean}=B_c^{rich}$. Ceci signifie que les échanges de surface du coté riche en oxygène ne constituent jamais le mécanisme limitant le flux d'oxygène. Les membranes LCFG et LBFCo sont situées dans le domaine A où la semi-perméabilité est contrôlée par la diffusion en volume.

La valeur de B_c^{lean} pour la membrane LSFCo est proche de l'unité, ce qui correspond à un fluxd'oxygène limité par un régime mixte entre diffusion en volume de l'oxygène et échanges de surface du coté pauvre en oxygène. Dans le cas des membranes LCFCo et LSFG, les échanges de surface du coté pauvre en oxygène limitent le flux d'oxygène. Ainsi, ces membranes sont bien situées dans la zone D.

La nature du cation en site A a donc bien, comme présenté précédemment, un effet important sur la nature du mécanisme limitant. On observe par exemple que les coefficients B_c^{lean} sont très différents pour les membranes LSFCo et LCFCo, avec respectivement 1,05 et 5, bien que les flux de semi-perméabilité soient proches (1,1 et 1,2 x 10^{-3} $mol.m^{-2}.s^{-1}$ respectivement). Toutefois, il n'est pas possible d'établir clairement une corrélation entre la

nature du mécanisme limitant et la nature du cation de substitution en site A car le flux d'oxygène et la nature du mécanisme limitant dépendent également de la nature du cation en site B (ce point sera abordé dans la section suivante).

II.4.2. Evolution de l'étape cinétiquement limitante avec la température

La Figure 12 montre que les valeurs du coefficient B_c^{lean} décroissent avec la température quelle que soit la membrane considérée ou la nature de l'étape limitant le transport de l'oxygène. A basse température, le flux d'oxygène tend à être limité de manière prédominante par les échanges de surface alors qu'à température élevée, le flux tend à être limité par la diffusion en volume.

En effet, les cinétiques des échanges de surface sont particulièrement lentes à basse température et augmentent rapidement avec la température. Par conséquent, la diffusion en volume de l'oxygène est souvent le mécanisme limitant à haute température (supérieure à 1000°C dans certains cas).

II.5. Profils de saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane

Les profils du potentiel chimique de l'oxygène (μ_{O_2}) à travers les membranes pérovskite à 900°C sont présentés sur la Figure 13. Ces profils nous permettent d'identifier facilement l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Pour les membranes de structure pérovskite LAFCo, les valeurs de $\Delta\mu_{O_2}$ sont similaires (entre 36 et 43 kJ.mol^{-1}, Figure 13, d et e). Cependant, nous pouvons distinguer 3 cas de figure :

Le flux d'oxygène est limité par un régime mixte (LSFCo, Figure 13b),

Le flux d'oxygène est limité par les échanges de surfaces du coté pauvre en oxygène (LCFCo, Figure 13d),

et le flux d'oxygène est limité par la diffusion en volume (LBFCo, Figure 13e).

La nature du cation de substitution en site A de la structure pérovskite a donc un effet significatif sur la nature du mécanisme limitant le flux de semi-perméabilité à travers la membrane.

Le saut de potentiel chimique d'oxygène à travers la membrane LSFG (Figure 13a) est supérieur à celui observé dans le cas des membranes LAFCo (i.e., 47 kJ.mol^{-1} contre environ 40 kJ.mol^{-1}, respectivement). Ceci est dû à l'important saut de potentiel chimique à la surface en contact avec l'atmosphère pauvre en oxygène ($\Delta_{\mu_{O_2}}^{surf(lean)}(LSFG) =$ 35 kJ.mol^{-1}). Au contraire, la membrane LCFG présente un large saut de potentiel chimique de l'oxygène à

travers le volume de la membrane (Figure 13c) ($\Delta_{\mu_{O_2}}^{bulk}$ = 52 kJ.mol^{-1}). Ce saut très important de potentiel chimique de l'oxygène en volume est dû, soit à la faible concentration en lacunes d'oxygène dans le matériau, soit à la faible mobilité de ces lacunes due au faible degré de cristallinité de la membrane car la conductivité ionique peut être exprimée par la relation 1 :

$$\sigma_i = [V_O^{\bullet\bullet}]\ \mu_i\ c_i \qquad \textbf{relation 1}$$

avec $[V_O^{\bullet\bullet}]$: concentration en lacunes d'oxygène, μ_i : mobilité de la lacune, c_i : charge de la lacune.

Dans les deux cas, un faible coefficient de diffusion et une faible conductivité ionique sont attendus.

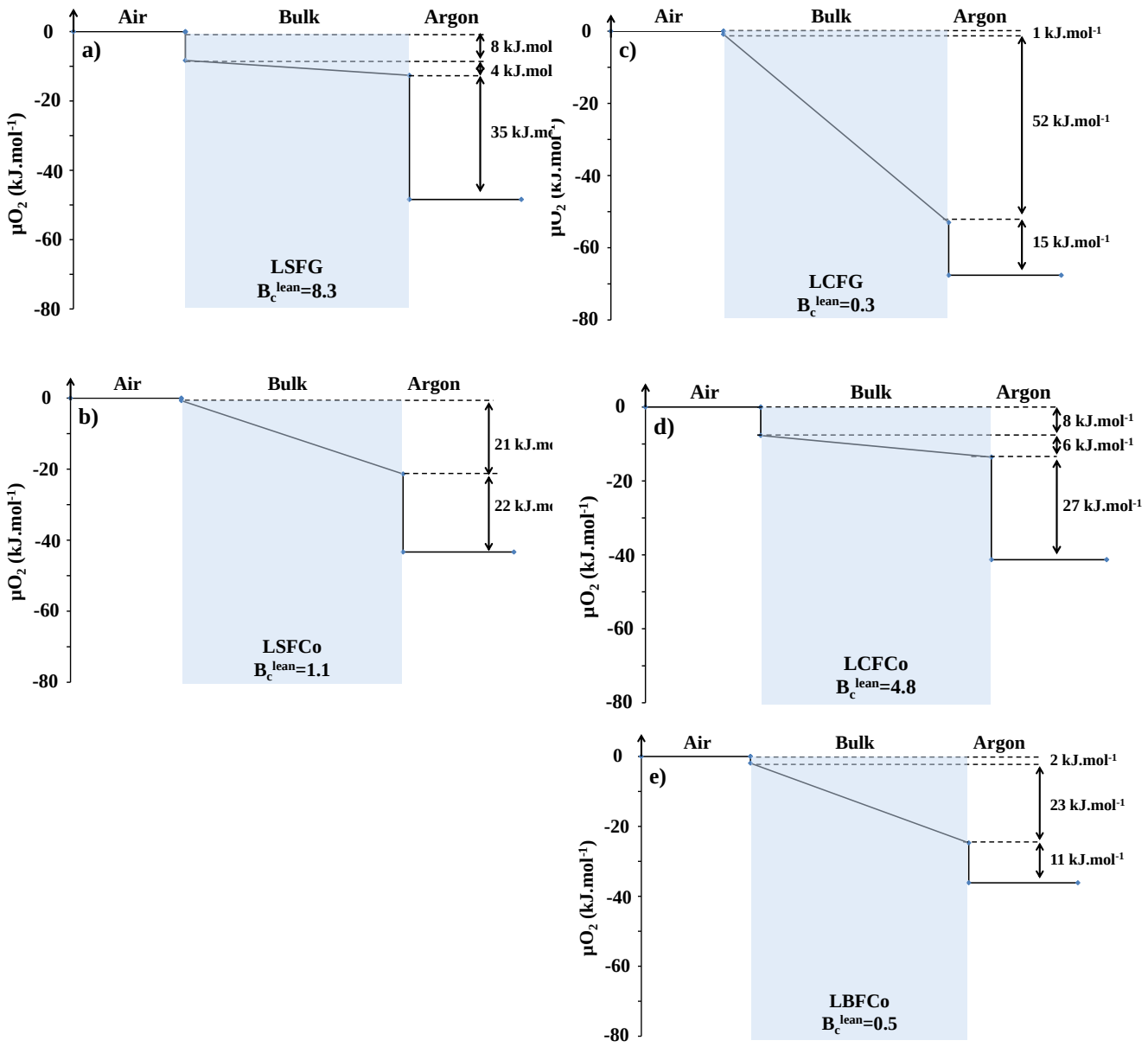


Figure 13 : Profils de potentiel chimique de l'oxygène à 900°C à travers les membranes a) LSFG, b) LSFCo, c) LCFG, d) LCFCo et e) LBFCo

II.6. Coefficients d'échange de surface et de diffusion en volume

Les coefficients d'échanges de surface, de diffusion en volume de l'oxygène et les conductivités ionique et électronique ont été calculés à partir des relations présentées dans le chapitre précédent et des données expérimentales présentées en annexes. L'ensemble des valeurs des coefficients est listé dans le Tableau 4 et représenté graphiquement Figure 14.

Tableau 4 : Valeurs du coefficient de diffusion (D_O), du coefficient d'échange de surface du côté de forte P_{O_2} (k^{rich}) et faible P_{O_2} (K^{lean} et k^{lean}), de la conductivité ionique (σ_i) et électronique (σ_e) pour les membranes a) cobaltite et b) gallate à 900°C

a)

900°C	D_O	$k^{rich} = K^{rich}$	K^{lean}	k^{lean}	σ_i	σ_e
Composition	($cm^2.s^{-1}$)	($cm.s^{-1}$)	($cm.s^{-1}$)	($cm.s^{-1}$)	($S.cm^{-1}$)	($S.cm^{-1}$)
LCFCo 5573	$1,1 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-6}$	$8,7 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$	33×10^{-2}	141
LSFCo 5573	$2,7 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-6}$	8×10^{-2}	326
LBFCo 5573	$4,4 \times 10^{-7}$	$6,4 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-6}$	13×10^{-2}	7

b)

900°C	D_O	$k^{rich} = K^{rich}$	K^{lean}	k^{lean}	σ_i	σ_e
Composition	($cm^2.s^{-1}$)	($cm.s^{-1}$)	($cm.s^{-1}$)	($cm.s^{-1}$)	($S.cm^{-1}$)	($S.cm^{-1}$)
LCFG 5573	$6,0 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-6}$	$4,4 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$0,2 \times 10^{-2}$	30
LSFG 5573	$7,3 \times 10^{-7}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-7}$	22×10^{-2}	97

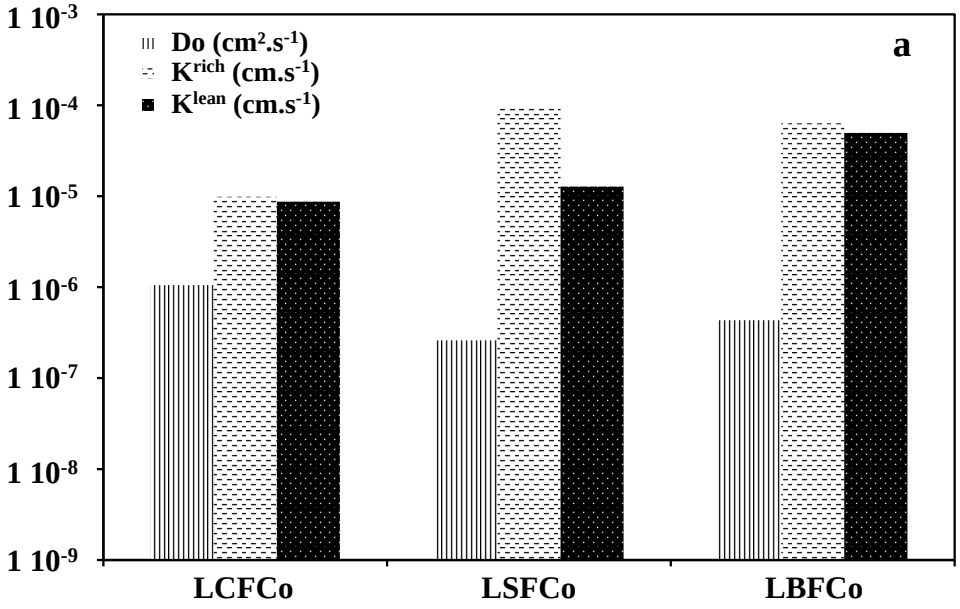
Les coefficients de diffusion D_O (directement reliés à la conductivité ionique par la relation de Nernst-Einstein) sont très proches pour tous les matériaux de l'étude (2,7-11 x 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$) à l'exception de la membrane LCFG (5,9 x 10^{-9} $cm^2.s^{-1}$). La sous stœchiométrie en oxygène du matériau LCFG est du même ordre de grandeur que celle des autres matériaux de l'étude. Le faible coefficient de diffusion du matériau LCFG est donc lié à la faible mobilité des lacunes d'oxygène. Nous supposons ici que ceci est imputable au faible degré de cristallinité du matériau.

Diethelm et al. [14] ont rapporté des résultats similaires pour la membrane $La_{0,4}Ba_{0,6}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ avec un coefficient de diffusion D_O = 5,5 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$ et une conductivité ionique σ_i = 0,15 $S.cm^{-1}$ contre D_O = 4,4 10^{-7} $cm^2.s^{-1}$ et σ_i = 0,13 $S.cm^{-1}$ pour le matériau LBFCo 5573 dans notre étude. Dans le cas d'une membrane $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-}$

$_{\delta}$ avec un diamètre de grains compris entre 3 et 5 µm, Zeng et al. [15] mentionne une conductivité ionique de 0,065 $S.cm^{-1}$, ce qui est en accord avec les résultats présentés dans nos travaux avec σ_i = 0,08 $S.cm^{-1}$ pour le matériau LSFCo 5573. Cependant, la valeur du coefficient d'échange de surface du côté riche en oxygène (K^{rich}) du matériau LSFCo 5573, semble être surestimée dans notre étude, elle est sans doute plus proche de 2 10^{-5} $cm^2.s^{-1}$. Dans notre étude, la conductivité ionique mesurée pour la membrane LSFG 5573 est supérieure à celle présentée par Kharton et al. [5] pour la membrane $La_{0,4}Sr_{0,6}Fe_{0,6}Ga_{0,4}O_{3-\delta}$ (i.e., 0.22 $S.cm^{-1}$ contre 0.08 $S.cm^{-1}$, respectivement), mais elle reste toutefois du même ordre de grandeur.

Les matériaux à base de cobalt présentent des coefficients d'échanges de surface plus élevés que les matériaux à base de gallium, notamment du côté pauvre en oxygène car l'activité catalytique du Co est bien connue en ce qui concerne la dissociation et l'association de O_2 à la surface de la membrane [17]. Les coefficients d'échanges de surface élevés des matériaux à base de cobalt conduisent à des flux de semi-perméabilité élevés pour les matériaux de la famille $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$. Pour ces matériaux, la valeur du coefficient d'échanges de surface augmente suivant l'ordre : Ba > Sr > Ca.

Le Ba en site A est donc favorable à des cinétiques d'échanges de surface élevées et à des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés. En ce qui concerne le coefficient de diffusion, la tendance inverse est observée avec Sr < Ba < Ca. Il n'est pas possible de tirer des conclusions pour les matériaux à base de Ga. Toutefois, on note que le coefficient de diffusion en volume de l'oxygène dans le matériau LSFG est élevé.



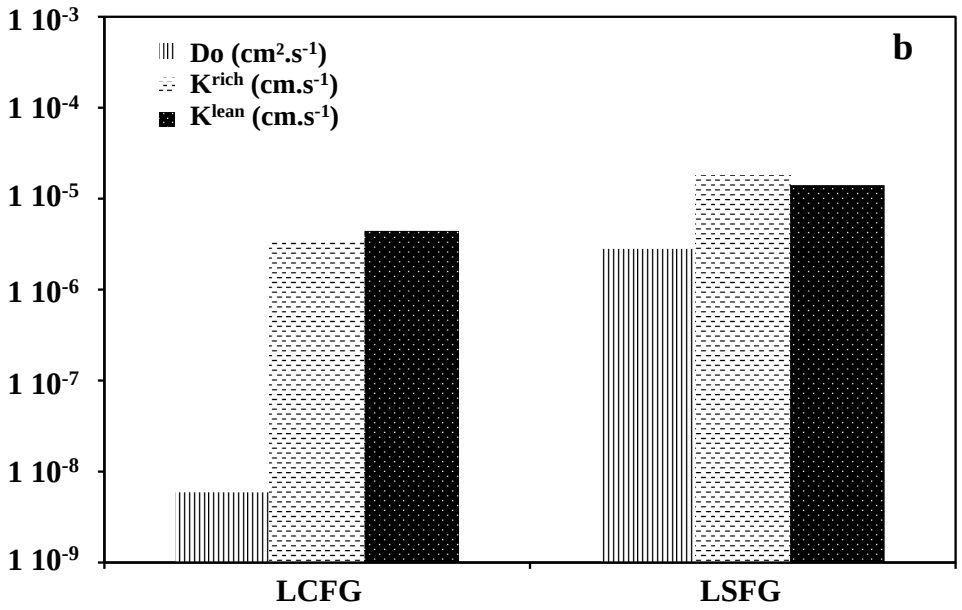


Figure 14 : Valeurs du coefficient de diffusion (D_O), du coefficient d'échange de surface du côté de forte P_{O_2} (K^{rich}) et faible P_{O_2} (K^{lean}), pour les membranes a) cobaltite et b) gallate à 900°C

II.7. Conclusions

L'influence de la nature du cation en site A dans la structure pérovskite, sur les propriétés de semi-perméabilité, a été étudiée pour les séries de matériaux $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ et $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$. Les différentes étapes limitant le flux d'oxygène à travers la membrane ont clairement été identifiées au cours de cette étude à l'aide d'un dispositif expérimental spécifique permettant de mesurer l'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane. La mesure de l'activité chimique de l'oxygène sur chaque face de la membrane permet une identification directe du mécanisme limitant à partir de deux nouveaux critères : B_c^{rich} et B_c^{lean}.

La substitution partielle du lanthane en site A par le calcium, le strontium et le baryum montre que la nature du cation en site A a une influence limitée sur le flux d'oxygène. En revanche, la substitution a un impact significatif sur la diffusion en volume de l'oxygène et sur les cinétiques d'échanges de surface du matériau, donc sur la nature de l'étape limitant le flux d'oxygène à travers la membrane.

Il semble que selon la nature du cation en site A de la structure pérovskite, on n'observe pas la même influence du cation en site B sur les propriétés de semi-perméabilité. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature du cation de substitution en site B sur les mécanismes limitants.

III. Influence de la substitution du cation en site B sur les propriétés de semi-perméabilité

Après avoir étudié l'influence de la substitution du cation en site A, nous nous intéressons à l'influence du cation de substitution en site B sur le flux de semi-perméabilité à l'oxygène et sur les étapes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. L'étude précédente a révélé que le baryum en site A est potentiellement intéressant en tant que cation de substitution au lanthane en site A. De plus, de récents travaux [18, 19] montrent que la série de matériaux $La_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ correspond à un bon compromis entre semi-perméabilité à l'oxygène élevée et bonne stabilité chimique. Ainsi, une large sélection de cations de substitution en site B pour la série de matériaux $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ (B= Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti et Zn) est étudiée. L'objectif de cette étude est de mieux cerner de l'effet de la nature du cation en site B sur la diffusion de l'oxygène et sur les cinétiques d'échanges à la surface des membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ [20].

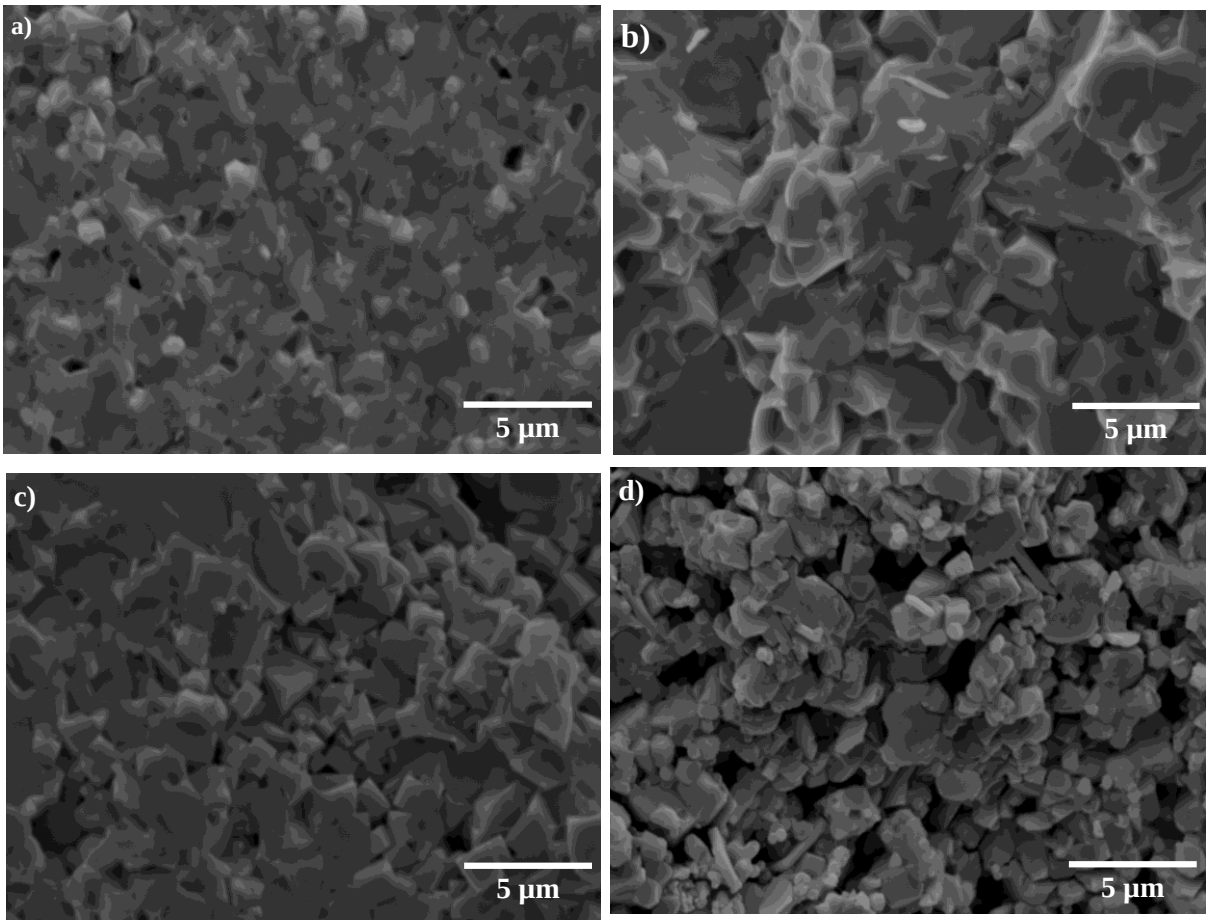
III.1. Elaboration des membranes

Toutes les membranes obtenues après frittage ont une densité relative supérieure à 94% (Tableau 5). Nous observons une large gamme de température de frittage, entre 1150°C et 1475°C, en fonction de la nature des cations de substitution en site B.

Tableau 5 : Conditions de frittage et caractéristiques des membranes

Matériaux de membrane	Conditions de frittage	Taille moyenne des grains (µm)	Masse volumique des poudres ($g.cm^{-3}$)	Densité relative des membranes
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Al_{0,3}O_{3-\delta}$	1250°C, 1h, air	0,5-1	5,34	95%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	1150°C, 4h, air	1-2	6,06	> 95%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Cu_{0,3}O_{3-\delta}$	1150°C, 1h, air	1-2	5,40	95%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Mg_{0,3}O_{3-\delta}$	1475°C, 4h, air	0,5-4	4,99	94%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Mn_{0,3}O_{3-\delta}$	1325°C, 1h, air		5,61	> 95%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Ni_{0,3}O_{3-\delta}$	1350°C, 1h, air	3-7	5,99	> 95%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Sn_{0,3}O_{3-\delta}$	1225°C, 1h, air	0,5-1	5,83	95%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Ti_{0,3}O_{3-\delta}$	1450°C, 1h, air	1-4	5,36	> 95%
$La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Zn_{0,3}O_{3-\delta}$	1250°C, 1h, air	1-2	5,58	95%

Les micrographies obtenues au MEB (Figure 15) et réalisées sur une fracture des membranes frittées, montrent des microstructures de membranes denses (peu ou pas de pores), en accord avec les mesures de densités obtenues par poussée d'Archimède (Tableau 5). La taille moyenne des grains est proche pour l'ensemble des membranes élaborées, globalement entre 1 et 4 µm environ. Seules les membranes LBFAl et LBFSn présentent une taille moyenne de grains légèrement inférieure (0,5-1 µm) et la membrane LBFNi légèrement supérieure (3-7 µm). Comme précédemment, nous supposons à ce stade de notre étude que cette différence de taille de grains n'a pas une grande influence sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène.



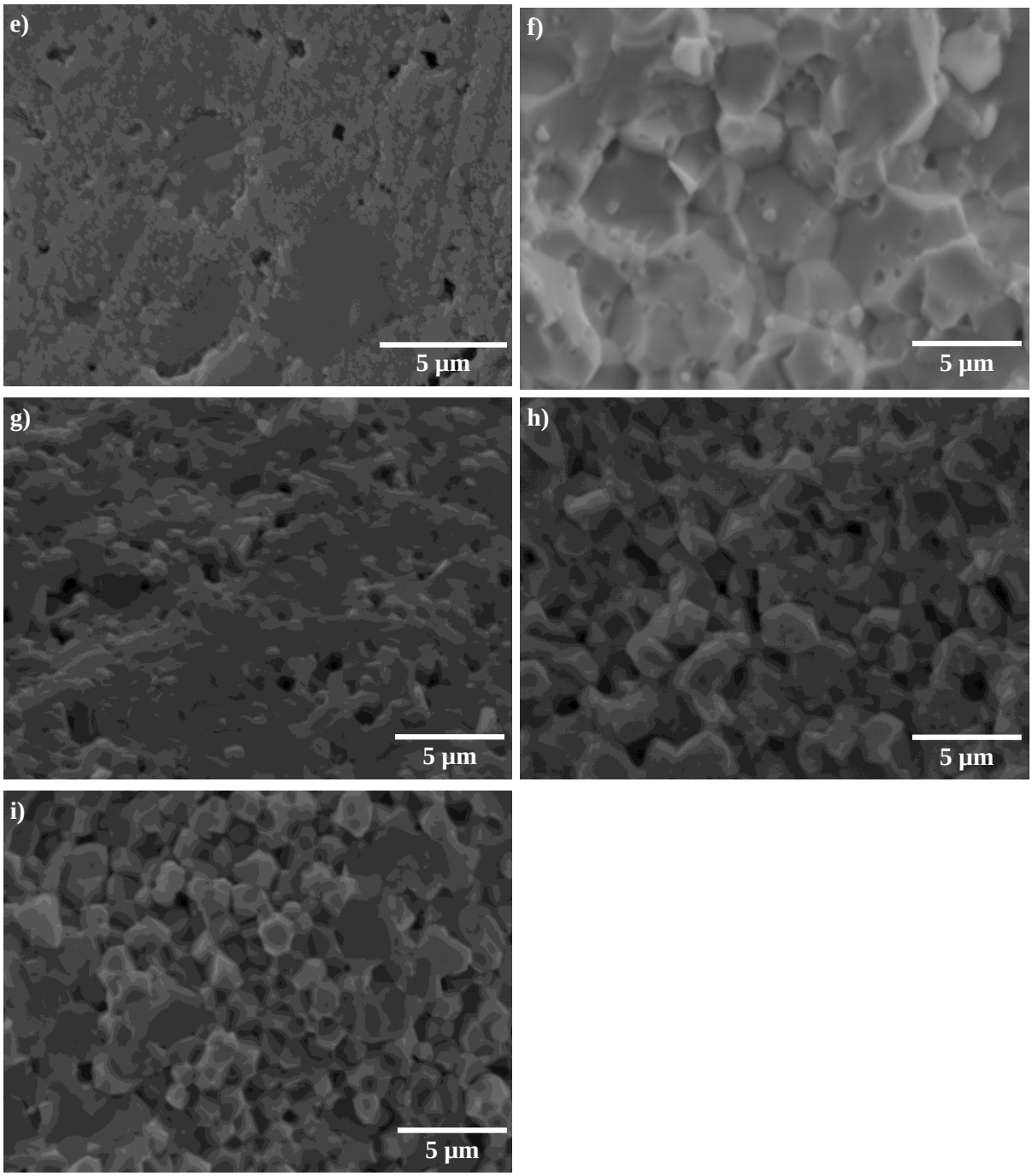


Figure 15 : Micrographies des membranes a) LBFAl, b) LBFCo, c) LBFCu, d) LBFMg, e) LBFMn, f) LBFNi, g) LBFSn, h) LBFTi et i) LBFZn

La Figure 16 montre les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur les membranes frittées. Après frittage, tous les matériaux présentent une phase pérovskite bien définie. Cependant, quelques phases secondaires subsistent dans certains matériaux comme le montrent les diffractogrammes. Nous supposons dans le cadre de notre étude que la présence des phases secondaires mineures n'a pas ou peu d'impact sur les performances de semi-

perméabilité à l'oxygène. Cette hypothèse semble raisonnable à la vue des résultats obtenus précédemment avec la famille de matériaux LSFG.

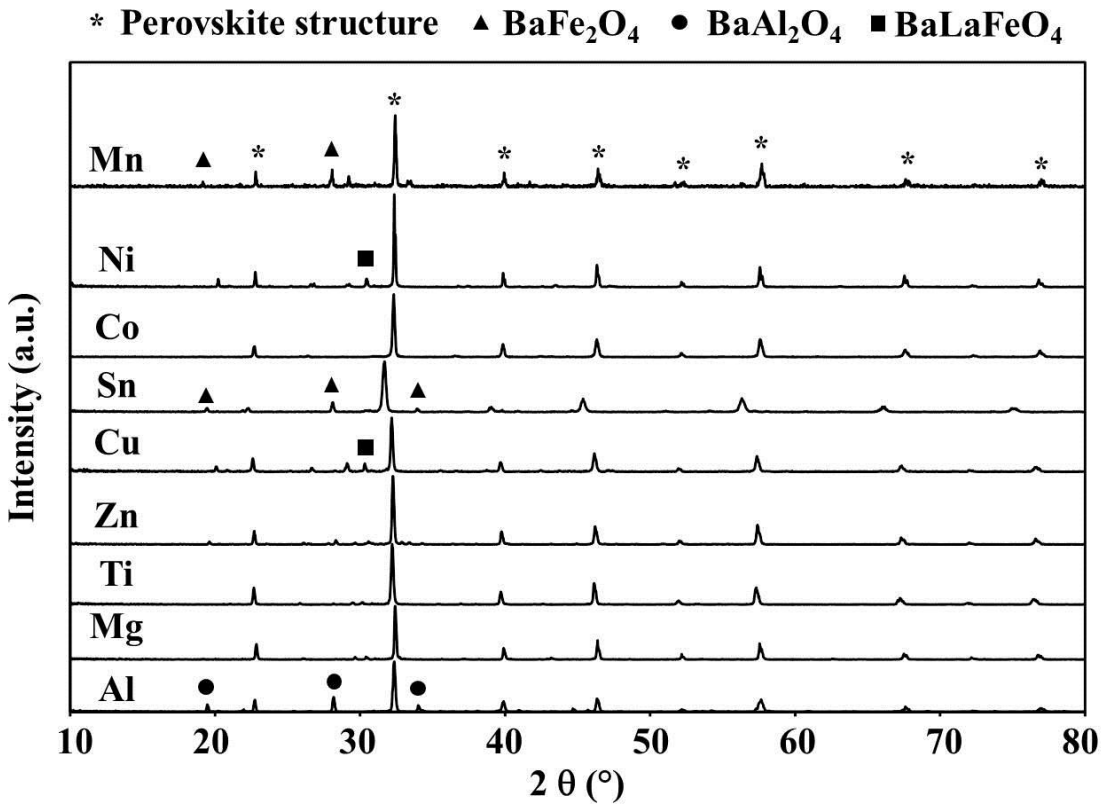


Figure 16 : Diffractogrammes réalisés sur les membranes frittées

III.2. Mesure des flux de semi-perméabilité à l'oxygène

Le flux de semi-perméabilité à travers la membrane $La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.7}B_{0.3}O_{3-\delta}$ entre 500 et 1000°C est présenté sur la Figure 17. Le flux d'oxygène à travers les membranes LBFCo, LBFCu, LBFMg, LBFTi et LBFZn sont tous du même ordre de grandeur à 900°C (6-23×10^{-4} mol.m^{-2}.s^{-1}, Figure 17a) et restent relativement élevés. Kida et al. [21] présentent des flux d'oxygène bien supérieurs pour des matériaux de compositions proches, $BaFe_{0,85}Ni_{0,15}O_{3-\delta}$ et $BaFe_{0,85}Cu_{0,15}O_{3-\delta}$, avec respectivement 9×$10^{-3}$ mol.m^{-2}.s^{-1} et 1×10^{-2} mol.m^{-2}.s^{-1}. Nous pouvons alors supposer qu'une substitution totale du lanthane par le baryum est favorable à une augmentation du flux d'oxygène.

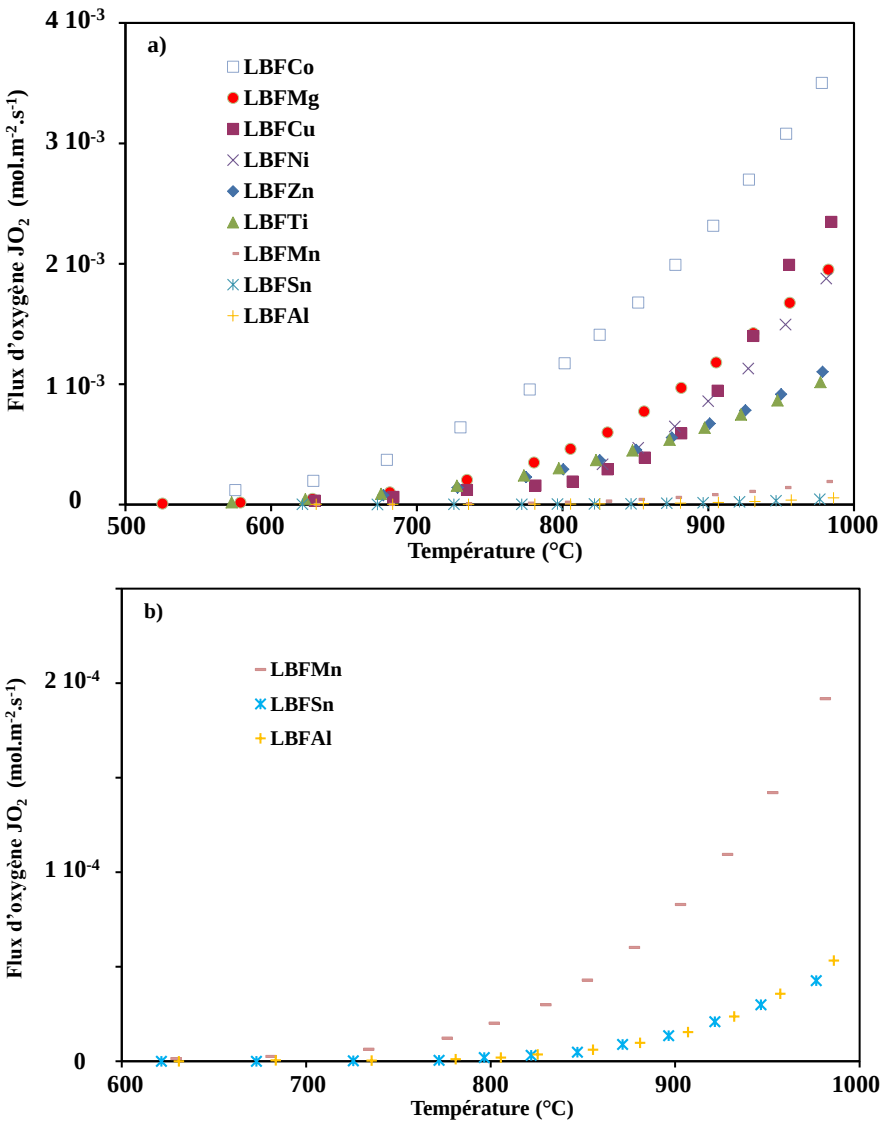


Figure 17 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ (avec B= Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti et Zn)

Les membranes LBFMn, LBFSn et LBFAl présentent des flux de semi-perméabilité très faibles, au moins un ordre de grandeur inférieur à ceux obtenus avec d'autres membranes à 900°C ($1\text{-}8\times10^{-5}$ $mol.m^{-2}.s^{-1}$, Figures 17a et b). La Figure 17b montre bien que les flux obtenus sont thermoactivés, cependant ces flux sont trop faibles pour une utilisation industrielle potentielle de ces membranes. Les flux très faibles de ces trois membranes ne sont pas uniquement imputables à la présence de phases secondaires au sein des matériaux. Nous supposons ici que le flux d'oxygène à travers les membranes LBFAl, LBFMn et LBFSn est limité par des cinétiques d'échanges de surface ou de diffusion en volume de l'oxygène très lentes. Cette hypothèse sera discutée dans le paragraphe suivant avec la détermination du

coefficient B_c (défini au chapitre II) et à partir des profils de potentiel chimique à travers les membranes.

Le flux d'oxygène à 900°C à travers les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ augmente légèrement selon l'ordre Co>Mg>Cu≈Ni>Zn≈Ti>Mn>Sn≈Al. Dans le cas des membranes $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}B_{0,2}O_{3-\delta}$, Teraoka et al. [22] ont trouvé une augmentation du flux de semi-perméabilité dans un ordre légèrement différent : Cu > Ni > Co > Fe, que celui établi au cours de notre étude. Cette différence est probablement liée à la nature des cations en site A et B (du Sr en site A et du Co en site B dans le cas de l'étude reportée par Teraoka). Toutefois, Co, Cu et Ni en site B semblent être des cations intéressants en vue d'obtenir des flux d'oxygène élevés.

III.3. Détermination de l'énergie d'activation du flux de semi-perméabilité

III.3.1 Cas général

Les diagrammes d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les différentes membranes sont tracés sur la Figure 18, et les valeurs des énergies d'activation sont regroupées dans le Tableau 6. Le flux d'oxygène est contrôlé par le même mécanisme limitant sur la plage de températures étudiée (700-1000°C).

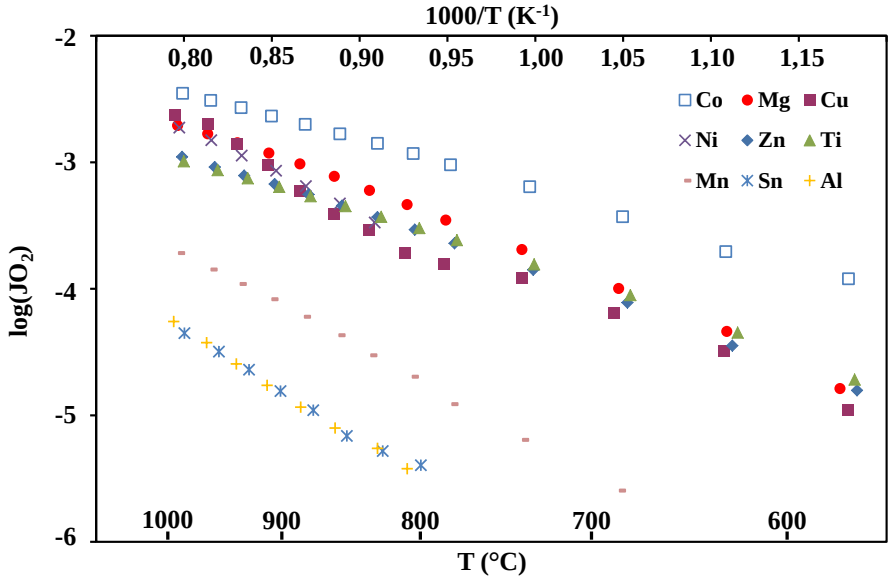


Figure 18 : Diagramme d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité pour les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ (avec B= Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti et Zn)

Tableau 6 : Valeurs des énergies d'activation (Ea) des membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ à basses et hautes températures

Matériaux de membranes	Ea ($kJ.mol^{-1}$) 700-900°C	Ea ($kJ.mol^{-1}$) 900-1000°C
LBFCo	80	68
LBFMg	104	77
LBFCu	106 (600-750°C)	168 (850-1000°C)
LBFNi	139	119
LBFTi	82	70
LBFZn	94	94
LBFMn	152	152
LBFSn	155	155
LBFAl	167	167

Les énergies d'activation du flux d'oxygène reportées dans le Tableau 6 sont les mêmes à hautes et basses températures, excepté pour les membranes LBFCo, LBFMg, LBFNi et LBFTi, pour lesquelles une légère diminution de l'énergie d'activation est observée à haute température. Cela suggère que pour ces quatre matériaux, les échanges de surface ont une influence non négligeable sur les performances de semi-perméabilité, influence qui diminue quand la température augmente. L'évolution du coefficient B_c avec la température confirme cette hypothèse dans le paragraphe suivant (Figure 20). Les énergies d'activation élevées (Ea > 150 $kJ.mol^{-1}$) du flux d'oxygène à travers les membranes LBFMn, LBFSn et LBFAl conduit à l'obtention de flux de semi-perméabilité très faibles.

III.3.2. Cas du matériau LBFCu

La membrane LBFCu présente, quant à elle, un comportement singulier avec une augmentation de l'énergie d'activation à haute température. Cette évolution inattendue de l'énergie d'activation avec la température peut provenir de l'apparition d'un mécanisme différent de diffusion de l'oxygène en volume à haute température. On note par ailleurs une variation de masse importante par analyse thermogravimétrique (ATG) sous air à environ 890°C pour le matériau LBFCu (Figure 19). Cette variation de masse est probablement liée à une perte d'oxygène et à la création de lacunes supplémentaires au sein de la structure pérovskite. Dès lors, une transformation de phase de la structure pérovskite en brownmillerite peut se produire en raison d'une concentration importante en lacunes d'oxygène. Les lacunes d'oxygène en nombre très important ont tendance à s'organiser selon certaines directions

cristallographiques. Il est bien connu que cette organisation des lacunes d'oxygène est préjudiciable à leur mobilité. D'après le diagramme d'Arrhenius, la transition de phase semble se produire à environ 800°C. Dans les conditions opératoires de mesure de flux de semi-perméabilité, la perte d'oxygène peut se produire à plus basse température que lors de l'analyse ATG sous air puisque l'une des faces de la membrane est en contact avec de l'argon. Kim et al. [23] ont observé cette transition de phase pour le matériau pérovskite à base de Cu, $La_{0,2}Sr_{0,8}Co_{0,6}Cu_{0,4}O_{3-\delta}$. Shin et al. [24] ont également observé une augmentation de l'énergie d'activation avec la transition de phase de structure pérovskite en brownmillerite dans le cas du matériau pérovskite $SrFeGa_{0.25}O_{3-\delta}$. Ceci nous amène à penser que cette augmentation d'énergie d'activation est imputable à ce changement de structure. Toutefois, une étude DRX en température du matériau LBFCu serait nécessaire à l'avenir en vue de confirmer cette hypothèse.

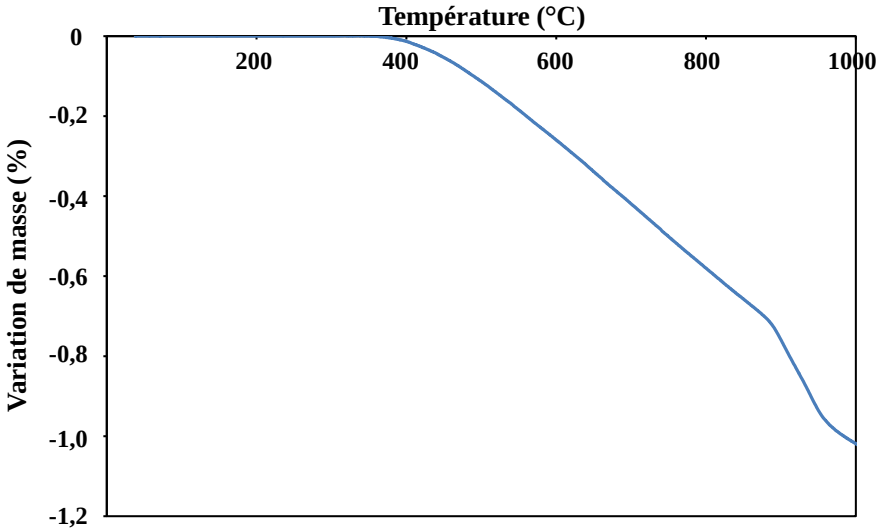


Figure 19 : Analyse thermogravimétrique sous air du matériau pérovskite $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}Cu_{0,3}O_{3-\delta}$ entre 25 et 1000°C

III.4. Etape limitante et paramètres structuraux

III.4.1. Etape limitante des matériaux étudiés

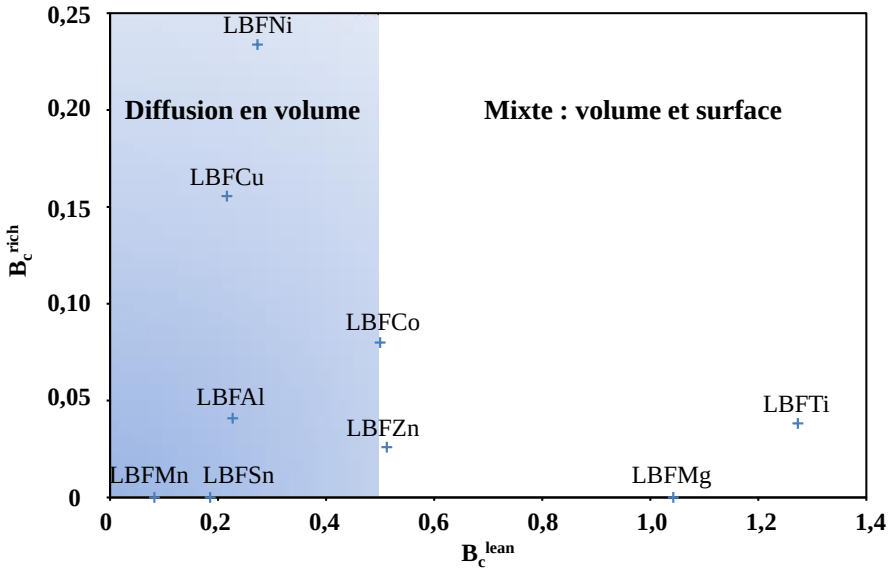


Figure 20 : Identification de l'étape limitant le flux de semi-perméabilité à travers les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ en fonction de la valeur des coefficients Bc à 900°C, excepté pour la membrane LBFTi : 875°C

La faible variation d'énergie d'activation observée dans le paragraphe précédent peut être facilement reliée à la valeur du coefficient B_c à 900°C (Figure 20). Le flux d'oxygène à travers les membranes LBFAl, LBFCo, LBFCu, LBFMn, LBFNi, LBFSn et LBFZn est contrôlé par la diffusion en volume ($B_c < 0,5$) et par un régime mixte dans le cas de LBFMg et LBFTi à 900°C. Comme dans le paragraphe précédent [9], il n'y a pas de changement brutal de la nature de l'étape limitant le flux d'oxygène en fonction de la température, ce qui conduit à une légère évolution de l'énergie d'activation avec la température dans le cas des membranes LBFCo, LBFMg, LBFNi et LBFTi.

Quatre groupes de matériaux peuvent être distingués sur la Figure 20 : LBFCu-LBFNi, LBFAl-LBFMn-LBFSn, LBFCo-LBFZn et LBFMg-LBFTi. La variation du coefficient B_c^{lean} en fonction de la température est représentée sur la Figure 21 pour une membrane de chacun des groupes définis ci-dessus. La variation du coefficient B_c^{rich} n'est pas indiquée ici car sa valeur est toujours significativement plus faible que celle de B_c^{lean} (Figure 20), à l'exception des matériaux LBFCu et LBFNi. Cependant, le flux d'oxygène n'est jamais contrôlé par les échanges de surface du coté riche en oxygène, quelle que soit la membrane. La Figure 21 montre que l'étape limitant le flux d'oxygène à travers les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ évolue progressivement dans l'intervalle de température 800-1000°C. Pour toutes les

membranes, les valeurs du coefficient B_c^{lean} diminuent lorsque la température augmente. En effet, l'étape limitante prédominante à haute température tend à être la diffusion en volume (B_c^{lean} → 0,5) alors que le flux d'oxygène tend à être limité par les échanges de surface à basse température (B_c^{lean} → 1,5). On comprend alors que Ea ne varie pas dans le cas de la membrane LBFSn varie légèrement dans le cas de LBFCo et de manière plus importante pour LBFMg.

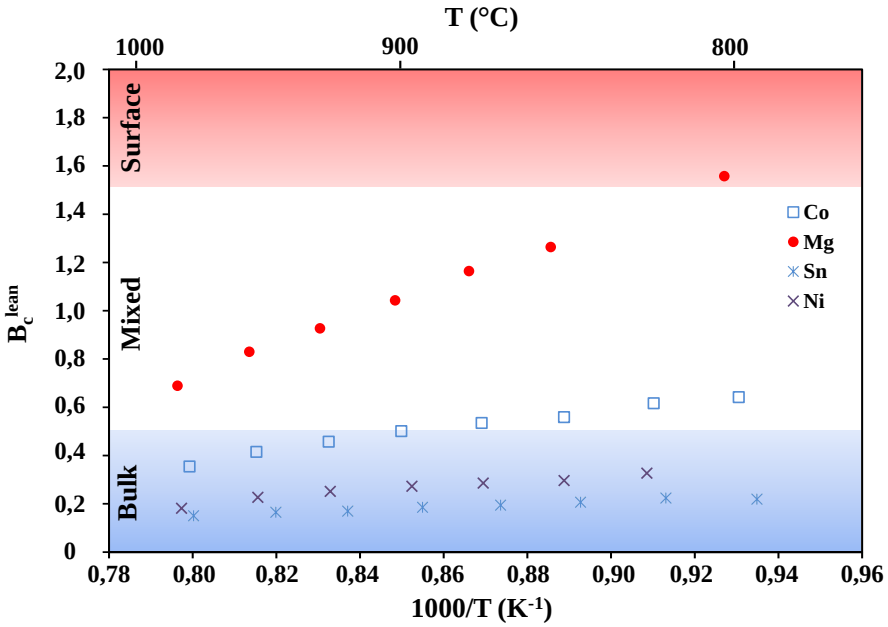


Figure 21 : Variation du coefficient B_c^{lean} avec la température pour les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ (avec B= Co, Mg, Ni et Sn)

III.4.2. Influence des paramètres structuraux

Contrairement à nos observations précédentes concernant la substitution du lanthane par le calcium et le strontium dans les membranes $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ [9], la substitution du lanthane par le baryum en site A conduit à un flux d'oxygène majoritairement contrôlé par la diffusion en volume. Cette tendance peut être expliquée par des considérations structurales avec la variation du volume spécifique libre (V_{sf}) en fonction du facteur de tolérance ou facteur de Goldschmidt (t) (Figure 22). V_{sf} représente le volume laissé libre par les ions au sein d'une maille. Le terme spécifique est employé car c'est une grandeur normalisée par rapport au volume de la maille. Le facteur de tolérance est calculé grâce aux rayons ioniques donnés par Shannon [25] avec la relation 2 :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \qquad \textbf{relation 2}$$

Et le volume spécifique libre est calculé grâce à la relation 3 [26] :

$$V_{sf} = \frac{V - V_{ions}}{V}$$ **relation 3**

Avec r_A le rayon ionique du cation en site A (r_{La} = 0,136 nm, r_{Ca} = 0,134 nm, r_{Sr} = 0,144 nm, r_{Ba} = 0,161 nm), r_B le rayon ionique du cation en site B (r_{Fe} = 0,0645 nm, r_{Al} = 0,0535 nm, r_{Co} = 0,061 nm, r_{Cu} = 0,073 nm, r_{Mg} = 0,072 nm, r_{Mn} = 0,0645 nm, r_{Ni} = 0,060 nm, r_{Sn} = 0,069 nm, r_{Ti} = 0,0605 nm, r_{Zn} = 0,074 nm), r_O le rayon ionique de l'oxygène qui est égal à 0,140 nm, V le volume de la maille et V_{ions} le volume total des ions constituant la maille. Fukunaga [27] calcule le volume d'une maille élémentaire dans le cas d'une structure pérovskite de type oxyde ABO_3 grâce à la relation 4 :

$$V^{calculated} = 2{,}37 r_B + 2{,}47 - 2{,}00(s-1)$$ **relation 4**

Où s=1/t est l'inverse du facteur de tolérance. Nous avons étendu la relation 4 aux pérovskites de type oxyde de formule plus générale $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$. Le volume de la maille a été calculé grâce au données extraites de l'étude DRX (V^{XRD}) en supposant que $V^{XRD} = a^3$ où a est l'arrête de la maille pérovskite cubique. Cette hypothèse est pertinente dans le cas de la série de pérovskite $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ dont le facteur de tolérance est proche de 1 (Figure 22) [28]. De ce fait, la maille peut être considérée comme parfaitement cubique (t=1 ➔ pas de distorsion angulaire). L'emploi de V^{XRD} permet alors de suivre l'évolution du volume spécifique libre en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène, contrairement à l'emploi de $V^{calculated}$, à partir d'une étude par DRX en température sous atmosphère.

Le volume spécifique libre augmente linéairement lorsque le facteur de tolérance décroit (Figure 22). En d'autres termes, le volume spécifique libre augmente lorsque le rayon ionique décroit (de Ba à Ca). De la même façon, Hayashi et al. [26] ont observé une relation linéaire entre évolution du volume spécifique libre et facteur de tolérance dans le cas des pérovskites $La_{0,9}A_{0,1}MO_{3-\delta}$. Un faible volume spécifique libre est néfaste à une conductivité ionique de l'oxygène élevée. A cet égard, le « faible » volume spécifique libre des matériaux pérovskite $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ n'est pas favorable à une conductivité ionique élevée. Cette tendance pourrait expliquer pourquoi le flux d'oxygène à travers les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ est majoritairement limité par la diffusion en volume de l'oxygène.

Afin de vérifier cette hypothèse, la conductivité ionique obtenue grâce aux mesures de pointes est présentée Figure 23 en fonction de V_{sf} pour les matériaux $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$.

Une relation linéaire entre conductivité ionique et volume spécifique libre est obtenue. Un volume spécifique libre important est nécessaire pour obtenir une conductivité ionique élevée. Le Ba en site A ne semble donc pas favorable à une bonne conductivité ionique, liée à une bonne mobilité de l'oxygène dans la structure pérovskite.

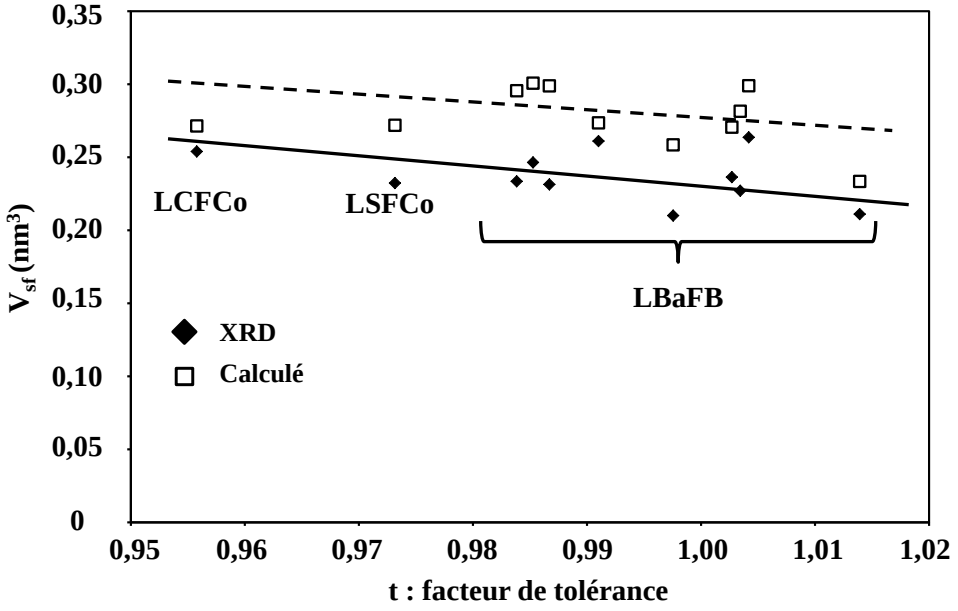


Figure 22 : Volume libre spécifique en fonction du facteur de tolérance à température ambiante

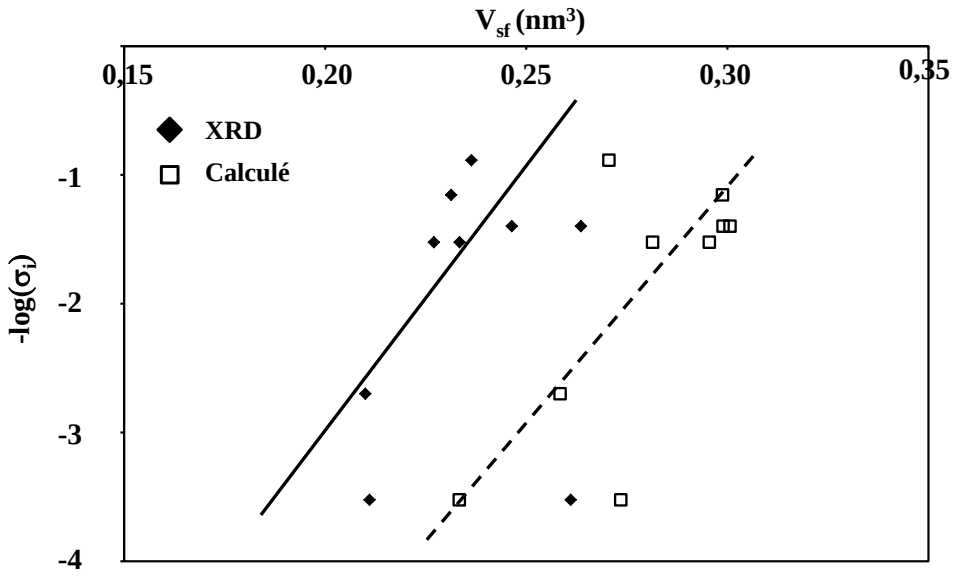


Figure 23: Conductivité ionique en fonction du volume libre spécifique pour les matériaux $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$

III.4.3. Proposition d'un modèle

Le rayon ionique des cations de substitution en site A varie de façon importante par rapport à celui des cations du site B. La valeur du facteur de tolérance est donc principalement fixée par la nature des cations présents en site A. C'est pourquoi, le facteur de tolérance des matériaux pérovskite $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ est toujours proche de l'unité en raison de la grande taille du cation Ba^{2+}. Toutefois, les paramètres structuraux des matériaux pérovskites ne sont pas suffisants pour prédire les performances de semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane. En outre, les propriétés catalytiques des cations en site B pour la désorption et la recombinaison de l'oxygène à la surface de la membrane du côté pauvre en oxygène doivent être prises en compte. Si les propriétés catalytiques des cations en site B sont médiocres, le flux d'oxygène est limité par les échanges de surface du coté pauvre en oxygène. Ces deux aspects sont représentés sur la Figure 24.

Nous supposons que les membranes $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ ont des tailles de grains moyennes comparables (≈ 1-5 µm) et une architecture de membrane similaire (épaisseur d'environ 1 mm). Comme décrit précédemment, la substitution du lanthane par le baryum en site A conduit souvent à un flux de semi-perméabilité limité par l'étape de diffusion en volume. Lorsque les cations en site B présentent une faible activité catalytique vis-à-vis de la désorption et la recombinaison de l'oxygène, le flux est limité par l'étape d'échange de surface. Théoriquement, six cas peuvent être envisagés mais seuls cinq ont été observés expérimentalement. Dans le cas de la substitution du lanthane par le calcium ou le strontium, l'étape limitante dépend principalement de la nature du cation en site B.

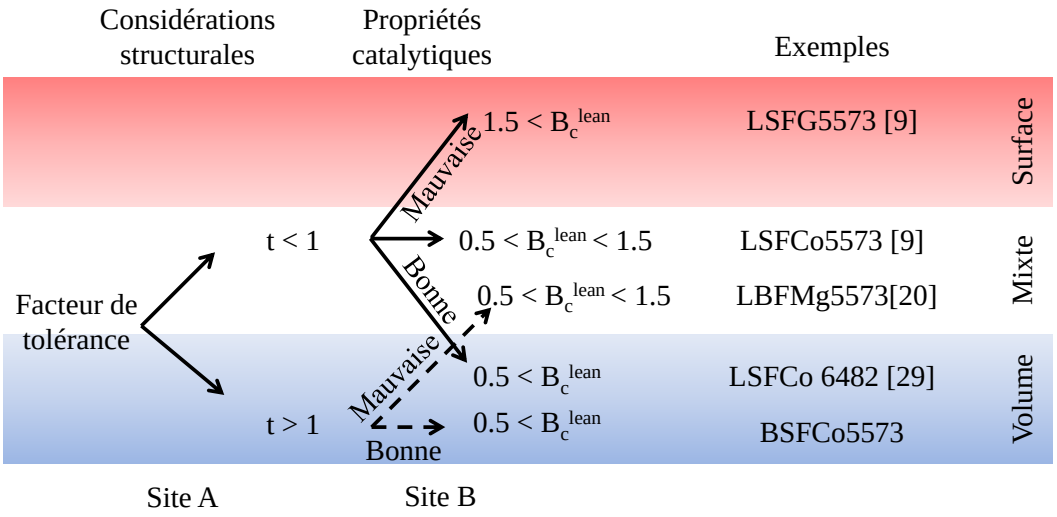


Figure 24 : Impact du cation de substitution sur l'étape limitant le flux pour les membranes $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ d'épaisseur 1 mm à 900°C.

III.5. Profils de potentiel chimique de l'oxygène

La Figure 25 montre les profils de potentiel chimique de l'oxygène (μ_{O_2}) à travers les membranes à 900°C pour les matériaux $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$.

Un saut de potentiel chimique de l'oxygène important à travers le volume des membranes confirme que le flux d'oxygène est limité par la diffusion en volume, excepté pour les membranes LBFMg et LBFTi, limitées par un régime mixte (diffusion en volume et échange de surface). La substitution du fer par le cuivre et le nickel permet d'améliorer les échanges de surface du coté pauvre en oxygène alors qu'on observe l'inverse du coté riche en oxygène ($\Delta_{\mu_{O_2}}^{surf(ox)} \approx \Delta_{\mu_{O_2}}^{surf(red)} \approx$ 10 kJ.mol^{-1}). Par ailleurs, la substitution du fer par le cobalt, le magnésium et le titane donne lieu à l'obtention du plus faible saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane ($\Delta_{\mu_{O_2}}^{Bulk} \approx$20 kJ.mol^{-1}).

Les membranes LBFMn, LBFSn et LBFAl présentent un saut de potentiel chimique important de l'oxygène, le double de celui mesuré pour les autres membranes. Ce saut de potentiel chimique important est en accord avec les énergies d'activation élevées reportées dans le Tableau 6, et il correspond à la contribution du saut de potentiel chimique en volume. Les énergies d'activation élevées correspondent donc à l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion en volume. La sous-stœchiométrie en oxygène (ou la concentration de lacunes d'oxygène) à 900°C dans les matériaux pérovskite LBFMn, LBFSn et LBFAl, rapportée en annexe, est du même ordre de grandeur que celle des autres matériaux. Ce saut de potentiel chimique important en volume n'est donc pas imputable à une faible concentration en lacunes d'oxygène. Nous supposons donc que la mobilité de l'oxygène est très faible dans ces trois matériaux. Par ailleurs, la faible taille de grains de ces trois membranes (inférieure à 1 µm, Tableau 5) est probablement défavorable à une mobilité élevée des lacunes d'oxygène de l'oxygène dans le matériau.

La substitution du lanthane en site A par le baryum dans la structure pérovskite conduit à un flux de semi-perméabilité de l'oxygène limité par la diffusion en volume, et non par les échanges de surface du coté pauvre en oxygène. En effet, l'impact du baryum en site A semble être favorable à une cinétique élevée des échanges de surface.

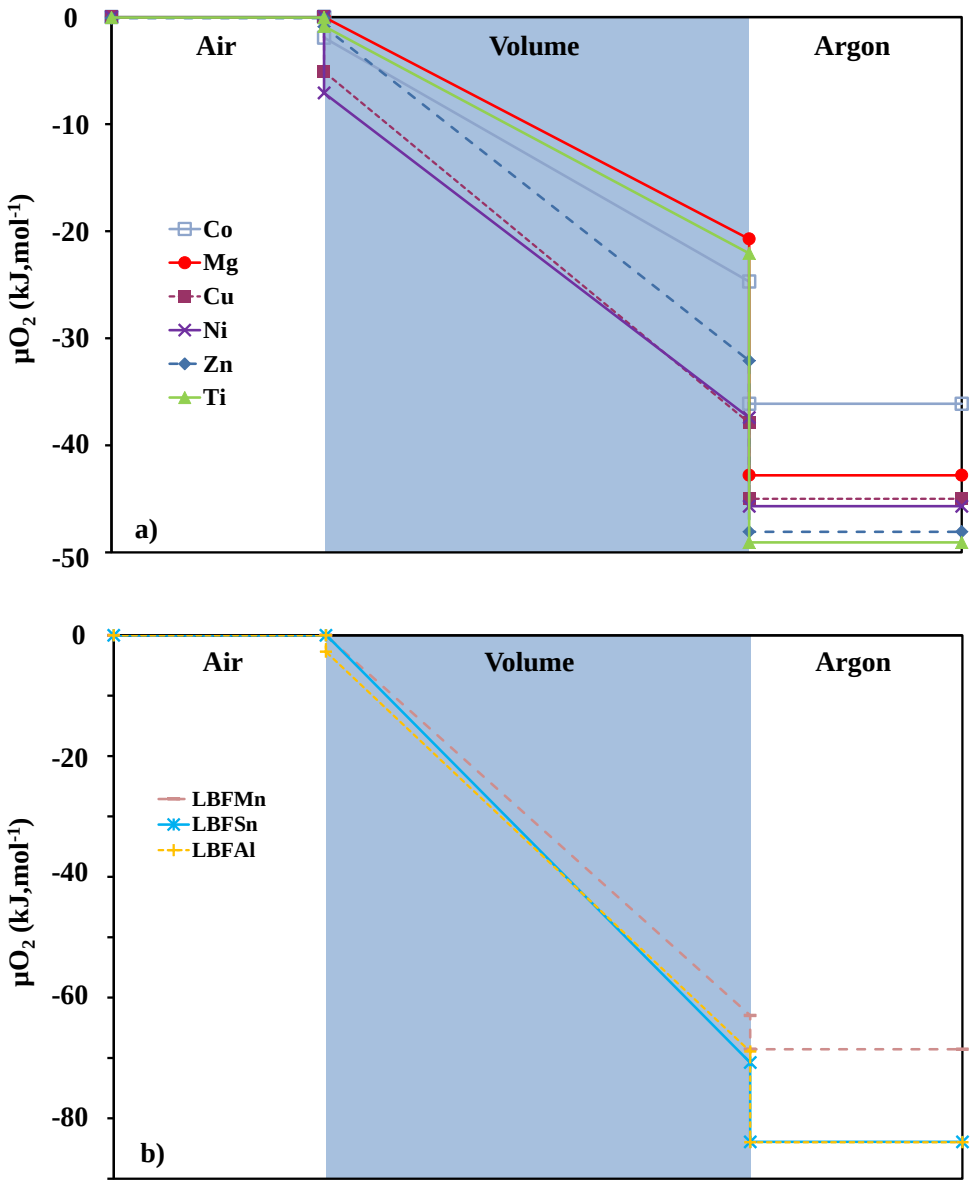


Figure 25 : Profils de potentiel chimique de l'oxygène à travers les membranes à flux a) élevés et b) faibles

III.6. Coefficients de diffusion et d'échange de surface

III.6.1. Résultats obtenus

Les coefficients d'échanges de surface et de diffusion en volume à 900°C (875°C dans le cas de la membrane LBFTi) sont reportés dans le Tableau 7. Les coefficients de diffusion et d'échanges sont calculés à partir des mesures de semi-perméabilité et des profils de potentiel chimique de l'oxygène comme présenté dans le chapitre II. Le coefficient de diffusion de l'oxygène élevé des matériaux LBFCo et LBFMg conduit à un faible gradient de potentiel chimique de l'oxygène à travers le volume de la membrane comme rapporté sur la Figure 25. Au contraire, les membranes LBFAl, LBFMn et LBFSn ont les plus faibles coefficients de

diffusion (avec des gradients importants de potentiel chimique d'oxygène à travers le volume de la membrane), deux ordres de grandeur inférieurs aux autres membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$. Le coefficient de diffusion décroit selon l'ordre suivant : Co>Mg>Cu≈Ni≈Ti≈Zn>Mn>Al≈Sn.

Le Tableau 7 montre clairement que $k^{rich} \geq k^{lean}$. Les échanges de surface du côté riche en oxygène sont donc cinétiquement plus rapides que du côté pauvre en oxygène. Nous supposons qu'un des mécanismes d'échanges du côté pauvre en oxygène a donc une cinétique beaucoup plus lente que du côté riche en oxygène. Cette hypothèse est en accord avec la relation d'ordre $B_c^{lean} \geq B_c^{rich}$, observée Figure 20.

Les membranes LBFCu et LBFNi ont les coefficients d'échange de surface du coté de faible P_{O_2} les plus élevés de l'étude avec respectivement 6-12 x 10^{-5} et 5 x 10^{-5} cm.s^{-1}. La valeur des coefficients K^{lean} (et k^{lean}) des membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ décroit selon l'ordre : Cu>Ni≈Co>Mg≈Zn>Mn>Ti>Sn>Al.

Nous remarquons que certains matériaux de l'étude présentent des conductivités ioniques intéressantes (à 900°C) par rapport à celles des matériaux de référence cités dans la littérature [30-32] :

$La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O_{3-\delta}$ >Co >Mg> YSZ > Cu≈Ni≈Ti≈Zn> $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ >Mn>Al≈Sn

Table 7 : Valeurs du coefficient de diffusion (D_O), du coefficient d'échange de surface du côté de la forte P_{O_2} (k^{rich}) et faible P_{O_2} (K^{lean} et k^{lean}), de la conductivité ionique (σ_i) et électronique (σ_e) pour les membranes $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ à 900°C

900°C	D_O	k^{rich} (=K^{rich})	K^{lean}	k^{lean}	σ_i	σ_e
Composition	(cm².s^{-1})	(cm.s^{-1})	(cm.s^{-1})	(cm.s^{-1})	(S.cm^{-1})	(S.cm^{-1})
LBFAl 5573	1±0,2 x 10^{-9}	4 x 10^{-7}	4-30 x 10^{-7}	9-40 x 10^{-9}	3 x 10^{-4}	6
LBFCo 5573	7±3 x 10^{-7}	6-20 x 10^{-5}	3-5 x 10^{-5}	6-10 x 10^{-6}	13 x 10^{-2}	7
LBFCu 5573	1,3±0,2 x 10^{-7}	1-9 x 10^{-5}	6-12 x 10^{-5}	6-12 x 10^{-6}	4 x 10^{-2}	48
LBFMg 5573	3±1 x 10^{-7}	7 x 10^{-6}	1-3 x 10^{-5}	1-3 x 10^{-6}	7 x 10^{-2}	/
LBFMn 5573	5±1 x 10^{-9}	/	5-20 x 10^{-6}	1-7 x 10^{-7}	2 x 10^{-3}	1
LBFNi 5573	1,4 x 10^{-7}	8 x 10^{-6}	5 x 10^{-5}	5 x 10^{-6}	4 x 10^{-2}	0,6
LBFSn 5573	1±0,1 x 10^{-9}	/	1-3 x 10^{-6}	2-5 x 10^{-8}	3 x 10^{-4}	97
LBFTi 5573 (875°C)	1 x 10^{-7}	4 x 10^{-5}	6 x 10^{-6}	5 x 10^{-7}	3 x 10^{-2}	22
LBFZn 5573	1,5±0,5 x 10^{-7}	1-3 x 10^{-5}	1-3 x 10^{-5}	1-3 x 10^{-6}	3 x 10^{-2}	14

III.6.2. Cartographie conductivité ionique-échanges de surface

La Figure 26 présente une cartographie des matériaux en fonction de leur conductivité ionique et de leur coefficient d'échange de surface du côté pauvre en oxygène. La Figure 26 est divisée en trois zones :

- Flux d'oxygène limité par la diffusion en volume (zone bleue)
- Flux limité par un régime mixte (zone blanche)
- Flux limité par les échanges de surface (zone rouge)

Pour obtenir un flux élevé de semi-perméabilité à l'oxygène, la conductivité ionique ainsi que les échanges de surface doivent être les plus élevés possibles. Malheureusement, ces deux tendances semblent être antagonistes (Figure 26). L'amélioration des performances de flux de semi-perméabilité nécessite le développement de nouvelles architectures de membranes en vue d'améliorer les cinétiques d'échange de surface et/ou la diffusion en volume.

La substitution du La en site A par le Ca et le Sr tend à améliorer la conductivité ionique alors que la substitution du La par le Ba est favorable à des échanges de surface élevés lorsque la nature du cation en site B est Co, Cu ou Ni.

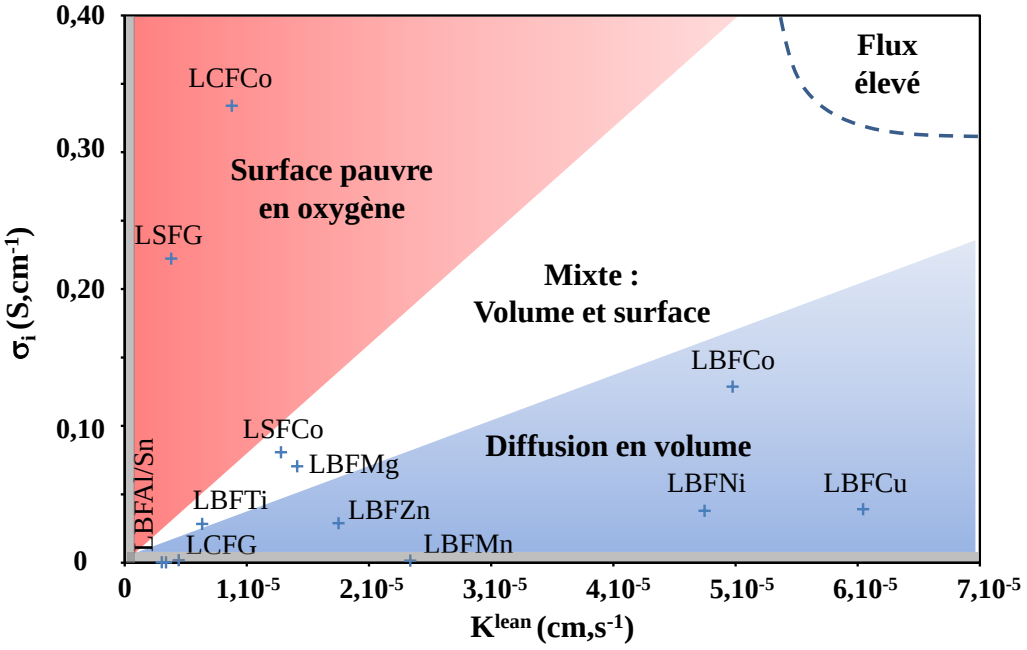


Figure 26 : Conductivité ionique en fonction du coefficient d'échange de surface intrinsèque des matériaux $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$

La Figure 26 montre également qu'il n'y a pas de corrélation simple entre la nature du cation de substitution en sites A et B dans la structure pérovskite et les performances de semi-perméabilité des matériaux. En effet, la nature des cations en sites A et B présente une forte influence sur les propriétés de transport (diffusion de l'oxygène et échanges de surface). Par

conséquent, il n'est pas trivial de prédire le mécanisme limitant le flux d'oxygène à travers la membrane à partir de la nature des cations de substitution en sites A et B.

III.7. Conclusions

La substitution du Fe en site B par neuf cations de degrés d'oxydation différents au sein de la famille de matériaux pérovskite $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ a été étudiée. L'impact de cette substitution sur les performances de flux de semi-perméabilité ainsi que sur la nature de l'étape limitante a été évaluée.

Le Ba en site A implique une limitation de la semi-perméabilité par la diffusion en volume mais semble être bénéfique pour les échanges de surface lorsque le cation en site B est Co, Cu ou Ni.

Cette étude montre également clairement que la prédiction des performances de semi-perméabilité à l'oxygène d'une membrane en fonction de la nature de ses cations en site A et B n'est pas évidente. La diffusion de l'oxygène et les cinétiques d'échange de surface dépendent fortement de la nature des cations présents en sites A et B de la structure pérovskite.

Malheureusement, il n'est pas possible d'établir une règle pertinente concernant l'effet de la substitution en sites A et B des cations sur les propriétés de semi-perméabilité.

IV. Conclusions

L'influence de la stœchiométrie des cations dans la famille de matériaux LSFG sur les propriétés de semi-perméabilité a été étudiée. La stœchiométrie des cations a un impact significatif sur les performances de flux d'oxygène (facteur 80) et sur la nature de l'étape limitante (passage d'une limitation par la diffusion en volume à une limitation par les échanges de surface).

L'effet de la substitution du La par Ba, Ca et Sr en site A de la structure pérovskite sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène a été étudiée au sein des matériaux pérovskite $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ et $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$. La nature du cation en site A a une influence limitée sur le flux de semi-perméabilité. En revanche, la nature du cation de substitution a un impact important sur la diffusion en volume de l'oxygène ainsi que sur les échanges de surface du matériau pérovskite et par voie de conséquence sur la nature de l'étape limitant le flux d'oxygène. Par ailleurs, le mécanisme limitant le flux d'oxygène à travers la membrane dépend de la température considérée.

La substitution du Fe en site B par neuf cations de degrés d'oxydation différents au sein de la famille de matériaux pérovskite $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ a été étudiée. On constate, contrairement à une substitution du cation en site A, que la substitution du cation en site B a peu d'impact sur la nature de l'étape limitante mais d'avantage d'impact sur les performances de flux (plus de deux ordres de grandeur). La taille importante du cation Ba^{2+} en site A implique un faible volume libre spécifique et limite donc localement la conductivité ionique. Ainsi, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est limité par la diffusion en volume. Associé au Co, Cu ou Ni en site B, le Ba en site A semble être favorable à des cinétiques d'échanges de surface élevées.

Cette étude montre également clairement que la prédiction des performances de semi-perméabilité à l'oxygène d'une membrane en fonction de la nature des cations en sites A et B n'est pas triviale. Il n'est malheureusement pas possible d'établir une tendance générale concernant l'effet de la substitution en sites A et B des cations sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène.

V. Annexes

Annexes 1 : Détermination de δ_{air}, δ_{argon}, V_m, C_O^{rich} et C_O^{lean} pour les matériaux $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ à 900°C.

900°C	δ_{air}	δ_{argon}	V_m (Å^3)	C_O^{rich} (mol.cm^{-3})	C_O^{lean} (mol.cm^{-3})
LCFCo	0,11	0,22	58,13	8,26 x 10^{-2}	7,94 x 10^{-2}
LSFCo	0,16	0,32	58,10	8,12 x 10^{-2}	7,66 x 10^{-2}
LBFCo	0,13	0,25	61,27	7,79 x 10^{-2}	7,44 x 10^{-2}
LCFG	0,09	0,17	60,39	8,02 x 10^{-2}	7,78 x 10^{-2}
LSFG	0,15	0,30	58,21	8,13 x 10^{-2}	7,70 x 10^{-2}

Annexes 2 : Détermination de δ_{air}, δ_{argon}, V_m, C_O^{rich} et C_O^{lean} pour les matériaux $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ (avec B= Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti et Zn) à 900°C.

900°C	δ_{air}	δ_{argon}	V_m (Å^3)	C_O^{rich} (mol.cm^{-3})	C_O^{lean} (mol.cm^{-3})
LBFAl	0,10	0,20	60,87	7,86 10^{-2}	7,86 10^{-2}
LBFCo	0,13	0,25	61,27	7,79 10^{-2}	7,44 10^{-2}
LBFCu	0,18	0,35	61,80	7,59 10^{-2}	7,12 10^{-2}
LBFMg	0,17	0,35	60,56	7,86 10^{-2}	7,86 10^{-2}
LBFMn	0,12	0,24	60,87	7,86 10^{-2}	7,53 10^{-2}
LBFNi	0,24	0,48	60,87	7,53 10^{-2}	6,87 10^{-2}
LBFSn	0,10	0,20	64,65	7,86 10^{-2}	7,86 10^{-2}
LBFTi (875°C)	0,12	0,24	61,60	7,77 10^{-2}	7,45 10^{-2}
LBFZn	0,15	0,31	61,39	7,70 10^{-2}	7,28 10^{-2}

VI. Références

[1] G. Etchegoyen, *Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse*, 2005, Thèse Université de Limoges

[2] A. Julian, *Elaboration par coulage en bande et coffritage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches- performances*, 2008, Thèse Université de Limoges

[3] E. Juste, *Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées*, 2008, Thèse Université de Limoges

[4] A. Vivet, *Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse-Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène*, 2011, Thèse Université de Limoges

[5] 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.

[6] M. Reichmann, *Synthèse et caractérisation de nouvelles formulations de matériaux conducteurs mixtes pour l'élaboration de membranes céramiques destinées à l'oxycombustion*, 2011, Projet Master Recherche, ENSCI, Limoges

[7] L. Kilman, *Synthèse et caractérisation de membranes céramiques pour l'oxycombustion*, 2012, Projet de Fin d'Etude, ENSCI, Limoges

[8] P.M. Geffroy, A. Vivet, J. Fouletier, C. Steil, E. Blond, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, *The Impact of Experimental Factors on Oxygen Semi-Permeation Measurements*, Journal of The Electrochemical Society, 160 (2013) F60-F68

[9] M. Reichmann, P.M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semipermeation flux in $La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ and $La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ dense perovskite membranes with A = Ca, Sr and Ba (part I)*, Journal of Power Sources, 261 (2014) 175-183

[10] Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, *Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides*, Chemistry Letters, (1988) 503-506

[11] C.Y. Tsai, A. G. Dixon, Y. H. Ma, W. R. Moser, M. R. Pascucci, *Dense perovskite, $La_{1-x}A_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (A' = Ba, Sr, Ca), membrane synthesis, applications, and characterization*, Journal of the American Ceramic Society, 81 (1998) 1437-44

[12] P.M. Geffroy, M. Reichmann, T. Chartier, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, *Evaluating oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation in $Ln_2NiO_{4+\delta}$*

membranes (Ln = La, Pr and Nd), Journal of Membrane Science, 451 (2014) 234-242

[13] S.J. Xu, W.J. Thomson, *Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite Membranes*, Chemical Engineering Science, 54 (1999) 3839-3850

[14] S. Diethelm, J. Van herle, *Electrochemical characterisation of oxygen nonstoichiometry and transport in mixed conducting oxides Application to* $La_{0.4}Ba_{0.6}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$, Solid State Ionics, 174 (2004) 127-134

[15] P.Y. Zeng, R. Ran, Z.H. Chen, H.X. Gu, Z.P. Shao, J.C. Diniz da Costa, *Significant effects of sintering temperature on the performance of* $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ *oxygen selective membranes*, Journal of Membrane Science, 302 (2007) 171-179

[16] P.M. Geffroy, H. Yang, A. Vivet, T. Chartier, G. Dezanneau, *Determination of Oxygen Diffusion Coefficients in* $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ *Perovskites Using Oxygen Semi-Permeation and Conductivity Relaxation Methods*, Journal of the Electrochemical Society, 161 (2014) F1-F8

[17] G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, Handbook of Heterogenous Catalysis, vol. 4, p. 1901

[18] T. Kida, D. Takauchi, K. Watanabe, M. Yuasa, K. Shimanoe, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, *Oxygen Permeation Properties of Partially A-Site Substituted* $BaFeO_{3-\delta}$ *Perovskites*, Journal of the Electrochemical Society, 156, 12, (2009) E187-E191.

[19] P.M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Rational selection of MIEC materials in energy production processes*, Chemical Engineering Science, 87 (2013) 408-433

[20] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, P. Del Gallo, T. Chartier, *Effect of cation substitution in the B site on the oxygen semi-permeation flux in* $La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.7}B_{0.3}O_{3-\delta}$ *dense perovskite membranes with B=Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn (Part II)*, en soumission dans Journal of Power Sources

[21] T. Kida, A. Yamasaki, K. Watanabe, N. Yamazoe, K. Shimanoe, *Oxygen-permeable membranes based on partially B-site substituted* $BaFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ *(M=Cu or Ni)*, Journal of Solid State Chemistry, 183 (2010) 2426-2431

[22] Y. Teraoka, T. Nobunaga, K. Okamoto, N. Miura, N. Yamazoe, *Influence of constituent metal cations in substituted* $LaCoO_3$ *on mixed conductivity and oxygen permeability*, Solid State Ionics, 48 (1991) 207-212

[23] S. Kim, Y.L. Yang, R. Christoffersen, A.J. Jacobson, *Oxygen permeation, electrical conductivity and stability of the perovskite oxide* $La_{0.2}Sr_{0.8}Cu_{0.4}Co_{0.6}O_{3-\delta}$, Solid State Ionics, 104 (1997) 57-65

[24] M.J. Shin, J.H. Yu, S. Lee, *Phases transition and oxygen permeating properties of* $SrFeGa_{0.25}O_{3-\delta}$, International Journal Hydrogen Energy, 35 (2010) 7512-7518

[25] R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interactomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallographica, A32 (1976) 751-767

[26] H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa, *Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides*, Solid State Ionics, 122 (1999) 1-15

[27] O. Fukunaga, T. Fujita, *The relation between ionic radii and cell volumes in perovskite compounds*, Journal of Solid State Chemistry, 8 (1973) 331-338

[28] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, L.J. Gauckler, *Materials design for perovskite SOFC cathodes*, Monatsh Chem, 140 (2009) 985-999

[29] P.M. Geffroy, M. Reichmann, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Oxygen semi-permeation performances of* $La_{1-x}A_xCo_{1-y-z}Fe_yTa_zO_{3-\delta}$ *perovskite (with A=Sr and Ba)*, Chemical Engineering Science, 104 (2013) 817-828

[30] L. Wang, S. Imashuku, A. Grimaud, D. Lee, K. Mezghani, M.A. Habib, Y. Shao-Horn, *Enhancing oxygen permeation of electronically short-circuited oxygen-ion conductors by decorating with mixed ionic-electronic conducting oxides*, ECS Electrochemistry Letters, 2 (2013) F77-F81.

[31] S. Imashuku, L. Wang, K. Mezghani, M.A. Habib, Y. Shao-Horn, *Oxygen permeation form oxygen ion-conducting membranes coated with porous metals or mixed ionic and electronic conducting oxides*, Journal of the Electrochemical Society, 160 (2013) E148-E153.

[32] M.A. Faruk Öksüzömer, G. Dönmez, V. Sariboğa, T. Gürkaynak Altinçekiç, *Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria* ($Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$) *electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method*, Ceramics International 39 (2013) 7305-7315.

Chapitre IV : Influence de la microstructure sur les propriétés de diffusion en volume et d'échanges de surfaces de l'oxygène

Table des matières

I. Introduction 92
II. Cas des conducteurs ioniques purs 93
II.1. Principaux paramètres microstructuraux influant la conductivité ionique 94
II.1.1. Conductivité ionique du volume et des joints de grains 94
II.1.3. Effet de la taille des grains 94
II.2. Effet de la pression partielle d'oxygène 96
II.3. Modèle « brick layer » 96
II.4. Conclusions 98
III. Cas des MIEC 99
III.1. Cas d'un matériau de membrane dont le flux est limité par la diffusion en volume 99
III.2. Cas d'un matériau de membrane dont le flux est limité par les échanges de surface 100
IV. Influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène . 103
IV.1. Interprétations 103
IV.1.1 BSFCo 103
IV.1.2. LSFG 105
IV.2. Présentation du modèle 107
V. Conclusions 108
VI. Bibliographie 110

I. Introduction

Depuis les premiers travaux de Teraoka et al. [1-3], de nombreux matériaux conducteurs mixtes ioniques-électroniques ont été étudiés pour l'élaboration de membranes de séparation d'oxygène. Il existe plusieurs revues qui donnent un éventail des matériaux étudiés et des travaux effectués dans ce domaine [4,5].

Toutefois, on constate que l'influence de la microstructure de la membrane sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène est encore mal cernée. Il n'existe pas à notre connaissance d'explication précise dans la littérature concernant l'influence de la microstructure de la membrane sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène. Ainsi, Shaula et al., Zhu et al., Kharton et al., Zeng et al., Wang et al. et Klande et al., Martynczuk et al. décrivent un accroissement des performances de flux de semi-perméabilité à l'oxygène en augmentant la taille des grains pour les matériaux $CaTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ [6], $BaCe_{0,15}Fe_{0,85}O_{3-\delta}$ [7], $La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-\delta}$ [8], $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ [9], $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ [10, 11], et $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Zn_{0,2}O_{3-\delta}$ [12], respectivement. Au contraire, Diethelm et al., Watanabe et al., Klande et al. et Zhang et al., et des travaux précédemment réalisés au laboratoire ont montré une diminution des performances de flux de semi-perméabilité en augmentant la taille des grains pour les matériaux de membranes $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ [13] $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ [14], $SrFe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ [11, 15] et $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ [16-18], respectivement. Deux tendances se dégagent donc de la littérature : une augmentation du flux d'oxygène avec l'augmentation de la taille des grains dans le cas de membranes à base de Ba ou Co d'une part, et la diminution du flux d'oxygène avec l'augmentation de la taille des grains dans le cas de la famille de membrane $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$, d'autre part. Récemment, Vivet et al. [19] ont rapporté une augmentation importante du flux de semi-perméabilité avec une membrane recouverte d'un dépôt de particules ultra divisées de 100 nm de diamètre.

L'enjeu de ce chapitre est de comprendre quelle est réellement l'influence de la microstructure sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane. Nous allons tout d'abord rappeler brièvement l'état de l'art concernant l'influence de la microstructure sur les propriétés de conduction ionique dans les électrolytes solides (ou conducteurs ioniques purs). Cet état de l'art vise à mieux comprendre les résultats attendus concernant l'influence de la microstructure sur les propriétés de conduction ionique dans les conducteurs mixtes. Nous considérerons alors deux membranes de référence, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ (BSFCo) et $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ (LSFG) afin de comprendre l'influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène. Ces

matériaux ont été sélectionnés car BSFCo 5528 est considéré comme un matériau de référence dans la littérature avec un flux d'oxygène limité par la diffusion en volume de l'oxygène. LSFG 5573 est un de nos matériaux de référence, avec un flux d'oxygène limité par les échanges de surface contrairement à l'autre membrane de référence BSFCo 5528. Ainsi, nous avons élaboré des membranes avec des microstructures différentes en vue de comprendre l'évolution des performances de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la taille moyenne des grains. Enfin, nous proposons un modèle, expliquant l'évolution des propriétés de semi-perméabilité en fonction de la microstructure de la membrane.

II. Cas des conducteurs ioniques purs

Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'influence de la microstructure sur la conductivité ionique des conducteurs ioniques purs. Ces matériaux ont été largement étudiés, notamment dans le cadre du développement des piles à combustible de type SOFC. La spectroscopie d'impédance complexe permet de dissocier la résistivité du volume des grains de celle des joints de grains dans un conducteur ionique. Comme le montre la Figure 1, la résistance du volume des grains, des joints de grain et de l'électrode, peuvent être facilement déterminées à partir du diagramme de Niquist obtenu par spectroscopie d'impédance. La contribution liée au volume des grains se détermine généralement à haute fréquence, celle des joints de grain à moyenne fréquence et celle de l'électrode à basse fréquence.

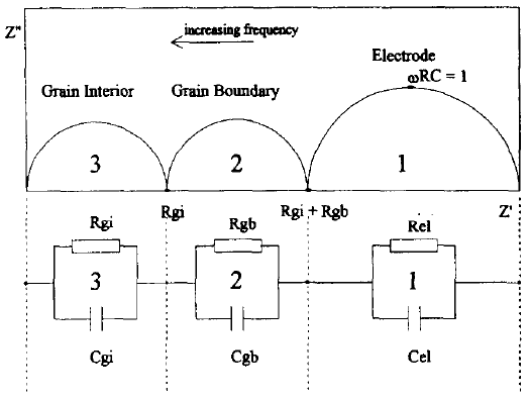


Figure 1 : Spectre d'impédance complexe théorique d'un matériau polycristallin conducteur ionique d'après [24]

Dans cette partie, nous rappellerons brièvement les paramètres microstructuraux influençant la conduction ionique des matériaux, en vue d'étendre ces résultats aux conducteurs mixtes.

II.1. Principaux paramètres microstructuraux influant la conductivité ionique

II.1.1. Conductivité ionique du volume et des joints de grains

Le diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique du volume et des joints de grains de ZrO_2 + 3%mol Y_2O_3, noté Y3-ZrO_2, avec deux microstructures différentes est présenté Figure 2. Dans les deux cas, on observe clairement que la conductivité ionique du volume des grains est supérieure à celle des joints de grains (un à deux ordre(s) de grandeur). Cette tendance est souvent observée pour les conducteurs ioniques. Si cette tendance reste également vérifiée dans le cas des conducteurs mixtes, elle expliquerait l'augmentation du flux de semi-perméabilité observée avec l'augmentation de la taille des grains [6-12].

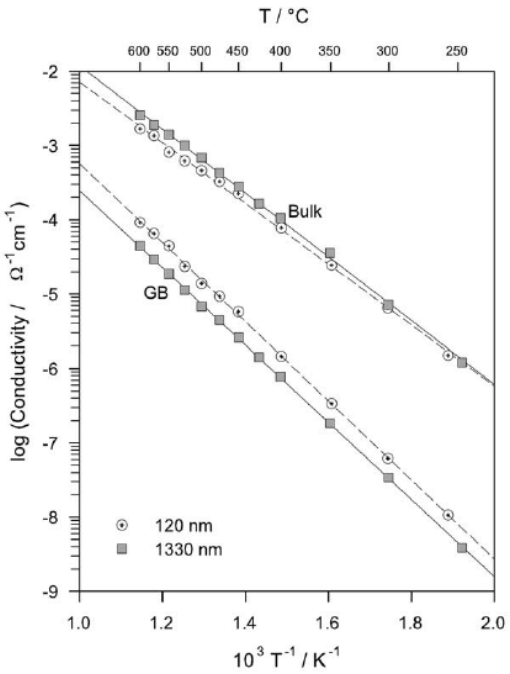


Figure 2 : Diagramme d'Arrhenius de la conductivité ionique des joints de grains et du volume des grains pour Y3-ZrO_2 d'après [21]

II.1.3. Effet de la taille des grains

La Figure 3 présente l'influence de la taille des grains sur la conductivité ionique de Y3-ZrO_2 (1250°C : 0,25 µm, 1300°C : 0,44 µm, 1400°C : 0,39 µm, 1500°C : 0,72 µm, 1600°C : 1,40 µm et 1700°C : 4,20 µm). La conductivité ionique augmente avec la taille des grains. Cette tendance est imputable à une diminution de la résistance des joints de grains dans le matériau (densité(1250°C)= 93%, densité(1300°C)= 96% densité(T ≥1400°C) = 98% [22]).

La Figure 4 présente l'évolution de la conductivité ionique du volume et des joints de grains en fonction de la taille des grains dans le cas de a) Y8-ZrO_2 et b) Ca15-ZrO_2 (15% CaO-ZrO_2). Une même tendance se dégage pour les deux matériaux :

- La conductivité ionique du volume des grains reste quasi constante sur l'intervalle de taille de grains étudiés (0-15 µm),
- La conductivité ionique des joints de grains diminue de façon importante avec une augmentation de la taille des grains.

Les résultats présentés sur les Figures 3 et 4 semblent contradictoires. En effet, la Figure 3 montre que la résistance globale des joints de grains diminue avec l'augmentation de la taille des grains. La Figure 4 montre que la résistance intrinsèque des joints de grains augmente avec l'augmentation de la taille des grains et donc avec une diminution de la densité de joints de grains.

En augmentant la taille des grains, le nombre de joints de grains diminue drastiquement et ainsi la « phase » la plus résistante diminue également pour une épaisseur constante du joint de grains. C'est donc grâce au facteur géométrique que la conductivité ionique augmente avec la taille des grains.

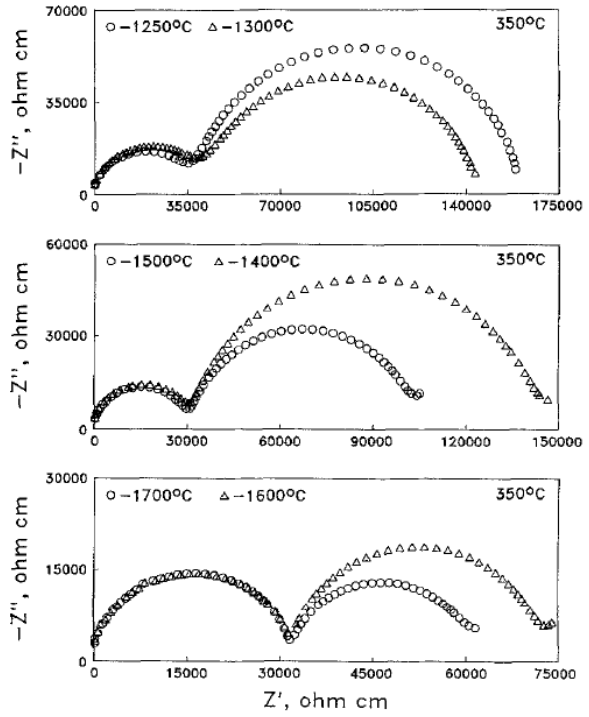


Figure 3 : Spectre d'impédance complexe de Y3-ZrO_2 en fonction de la taille des grains d'après [22]

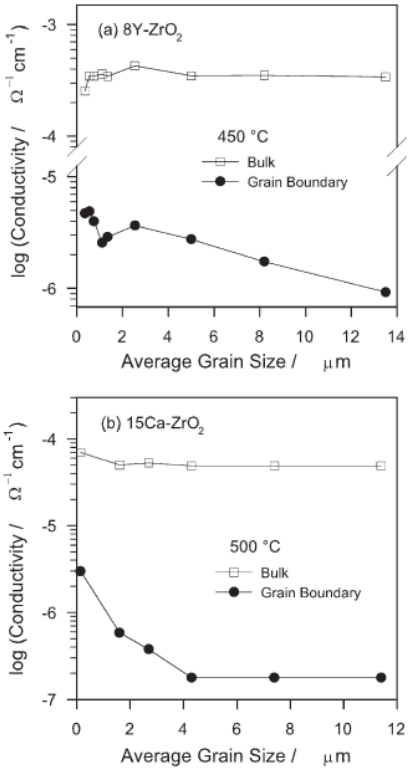


Figure 4 : Conductivité ionique du volume et des joints de grains en fonction de la taille des grains a) Y8-ZrO_2 b) Ca15-ZrO_2 [21]

II.2. Effet de la pression partielle d'oxygène

La Figure 5 présente l'influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité ionique du volume et des joints de grains pour Y0,1-CeO_2 de 700 à 800°C. Quelle que soit la température, la pression partielle a peu d'influence sur la conductivité ionique du volume des grains, mais d'avantage d'influence sur celle des joints de grains. Lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, la conductivité ionique augmente.

Les observations précédentes restent vraies, même sous faible pression partielle d'oxygène puisque la conductivité ionique des joints de grains est toujours de deux ordres de grandeur inférieure à celle du volume des grains. Nous supposons que les résultats précédents sont donc extrapolables aux mesures effectuées avec la technique de mesure de la semi-perméabilité à l'oxygène sur des membranes, dont l'un des côtés est soumis à une pression partielle pauvre en oxygène.

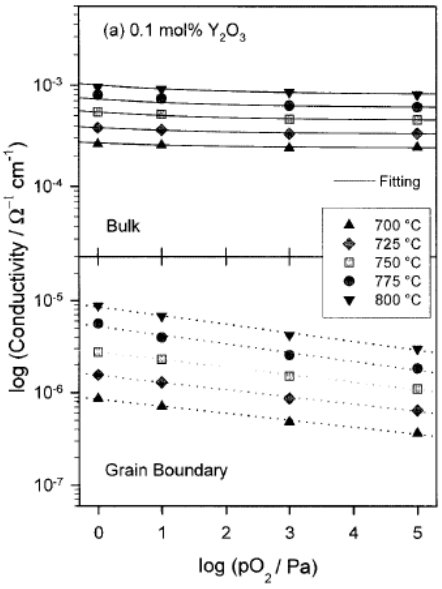


Figure 5 : Influence de la pression partielle d'oxygène sur la conductivité ionique du volume et des joints de grains pour 0,1% Y_2O_3-CeO_2 [26]

II.3. Modèle « brick layer »

Dans le modèle « brick layer », les grains sont considérés comme étant cubiques, d'arrête d_g. La conduction se fait principalement via les contacts grain-grain, supposés circulaires, de diamètres *w* (Figure 6). La conductivité ionique totale d'un matériau dépend donc du rapport w/ d_g.

De plus, la résistance intrinsèque des joints de grains (r_{jg}) peut s'exprimer de la façon suivante :

$r_{jg} = r_{phase\ secondaire} + r_{SCL}$ Relation 1

Avec $r_{phase\ secondaire}$ la résistance due à la présence éventuelle d'une phase secondaire isolante et r_{SCL} la résistance du « Space Charge Layer », définie Figure 7a. Cette zone de « charges d'espace », dont la largeur est notée λ^*, est une zone présente de part et d'autre du joint de grains. Sa largeur est environ égale à la moitié de la largeur du joint de grains, $\lambda^* \approx ½\ \delta_{gb}$ [23]. Il s'agit d'une zone centrée sur le joint de grains, perturbée chimiquement et électriquement. En effet, on peut noter un gradient de concentration de lacunes d'oxygène dans cette zone (Figure 7b). La concentration de lacunes est faible aux joints de grains et augmente jusqu'à atteindre une valeur limite, qui est la concentration de lacunes d'oxygène dans le volume du grain [23]. Ce gradient de concentration de lacunes d'oxygène définit la largeur λ^* de la zone de « charges d'espace ». On observe le phénomène inverse en ce qui concerne les électrons, avec une concentration très importante aux joints de grains afin de conserver l'électroneutralité dans le matériau.

Cette différence de concentration de lacunes d'oxygène entre joints et volume des grains expliquerait l'écart important de leurs conductivités ioniques respectives. Une concentration élevée en lacunes d'oxygène est favorable à une conductivité ionique élevée.

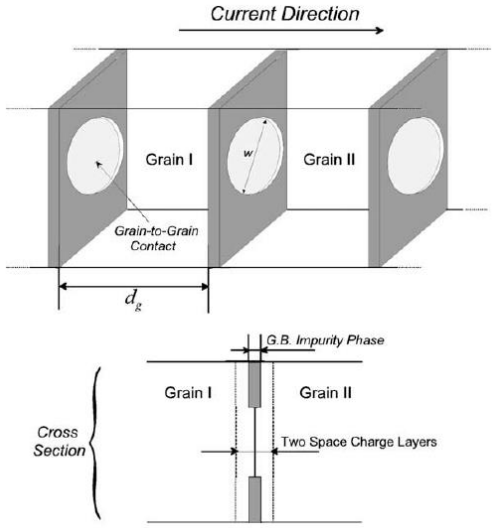


Figure 6 : Représentation schématique d'un joint de grains et du chemin de conduction associé [23]

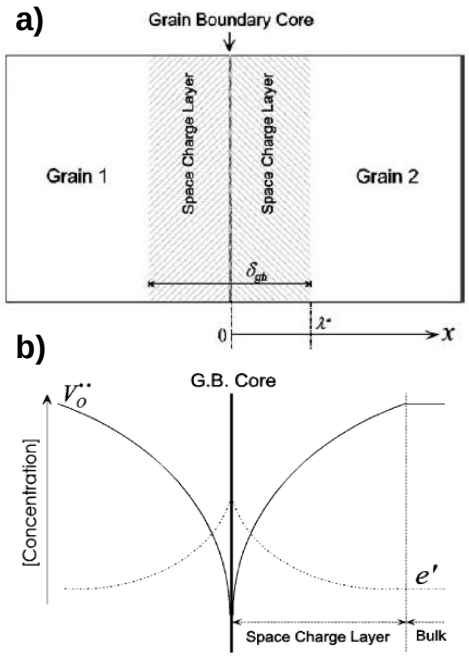


Figure 7 : Représentation schématique d'un « joint de grain électrique » [23]

La Figure 8 présente l'évolution de la concentration de lacunes d'oxygène dans la zone de « charges d'espace » pour trois tailles de grains différentes dans le cas de a) Y3-ZrO_2, b) Y8-ZrO_2 et c) Ca15-ZrO_2. Les neufs cas présentés Figure 8, montrent que la largeur des « joints de grains électriques » est relativement constante d'un matériau à un autre, et indépendante de la taille des grains, 5 nm ici ($\lambda^* \approx 2{,}5$ nm).

En revanche, la taille des grains a un impact sur la concentration en lacunes d'oxygène aux joints de grains. Plus les grains sont petits et plus la concentration de lacunes d'oxygène est importante aux joints de grains. Les lacunes d'oxygène étant favorables à une conductivité ionique élevée, ce résultat est en accord avec ceux observés sur la Figure 4. Nous pourrons extrapoler ce résultat aux conducteurs mixtes étudiés dans le cadre de cette thèse en vue de mieux comprendre les mécanismes d'échanges à la surface des membranes.

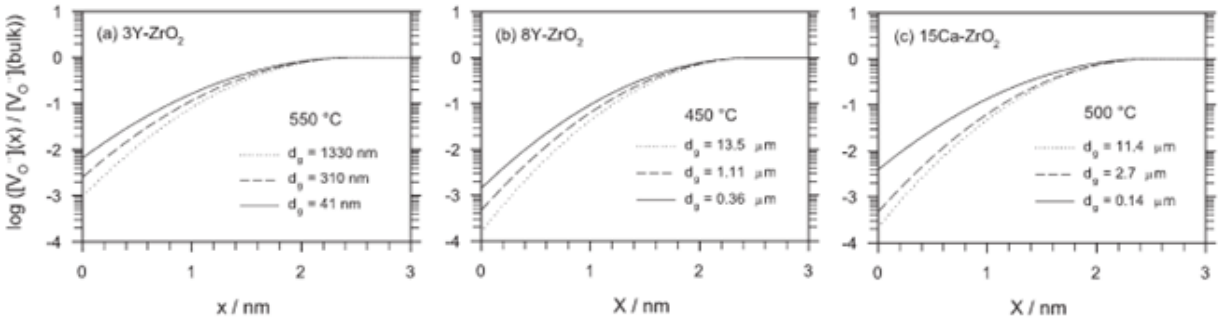


Figure 8 : Concentration normalisée de lacunes d'oxygène dans la couche de charge d'espace pour a) Y3ZO, b) Y8ZO et c) Ca15ZO [21]

II.4. Conclusions

En ce qui concerne les conducteurs ioniques purs, nous observons que :

- La conductivité du volume des grains est deux ordres de grandeur plus élevée que celle des joints de grains
- La conduction se fait préférentiellement dans les zones de contact grain-grain
- Une concentration en lacunes d'oxygène élevée est favorable à une conductivité ionique élevée aux joints de grains

Ainsi, l'augmentation de la taille des grains est favorable à l'augmentation de la conductivité ionique dans les conducteurs ioniques purs.

III. Cas des MIEC

Après avoir rappelé l'influence de la microstructure sur la conductivité ionique de conducteurs ioniques purs, nous revenons au cas des conducteurs mixtes ioniques-électroniques. Pour cela, nous étudions deux matériaux de référence, BSFCo 5528, dont le flux d'oxygène est limité par la diffusion en volume et LSFG 5573, dont le flux d'oxygène est limité par les échanges de surface.

III.1. Cas d'un matériau de membrane dont le flux est limité par la diffusion en volume

La discussion menée dans cette section s'appuie sur l'étude de Klande et al. [11] et les travaux réalisés au cours de cette thèse, sur le matériau BSFCo 5528. Les conditions de mesures du flux de semi-perméabilité à l'oxygène sont présentées dans le Tableau 1. Klande et al. ont mesuré le flux de semi-perméabilité en modifiant la taille moyenne des grains de 14 à 41 µm sur le matériau de membrane BSFCo 5528. Le gradient de pression partielle d'oxygène que nous appliquons de part et d'autre de la membrane est plus élevé que celui imposé par Klande. De plus, l'épaisseur de la membrane est plus faible dans notre étude. Ces facteurs sont favorables à l'obtention de flux de semi-perméabilité plus élevés dans le cas de notre étude.

Tableau 1 : Conditions opératoires des travaux de Klande et al. [11] et dans le cadre de cette thèse

	Klande et al.	**Cette étude**
Matériaux	BSFCo 5528	BSFCo 5528
Gradient de P_{O2}	Air/He-Ne ($0,21\text{-}10^{-4}$ atm ?)	Air/Ar ($0,21\text{-}4,8*10^{-6}$ atm)
Épaisseur de la membrane	1,10 mm	0,85 mm
Type de mécanisme limitant	Volume ? (B_c^{lean} <0,5 ?)	Mixte (B_c^{lean} =1,4)
Température de frittage	1100°C	1135°C, 4h
Taille de grains	Entre 14 et 41 µm	8-10 µm

Les flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les différentes membranes sont présentés sur la Figure 9. Le flux de semi-perméabilité augmente avec la taille des grains entre 8 et 41 µm. L'influence de la microstructure dans le cas d'un matériau limité en volume semble suivre la même tendance que celle observée pour un matériau conducteur ionique pur.

Dans le cas idéal où le flux de semi-perméabilité est uniquement limité par la diffusion en volume, la loi de Wagner peut être appliquée pour décrire le flux de semi-perméabilité. Ainsi, le flux d'oxygène est limité par la conductivité ionique du matériau de membrane, dans le cas où le matériau est un conducteur majoritairement électronique ($\sigma_e >> \sigma_i$). Nous savons que la conductivité ionique de l'oxygène diminue avec la présence de joints de grains. Ainsi, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène augmente avec la taille des grains du matériau de membrane.

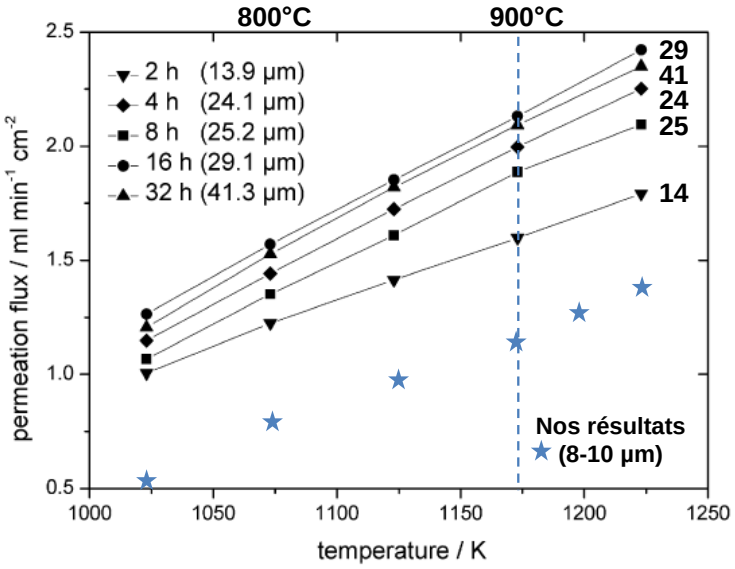


Figure 9 : Influence de la microstructure sur les performances de flux de semi-perméabilité de BSFCo 5528 [11]

III.2. Cas d'un matériau de membrane dont le flux est limité par les échanges de surface

Nous nous intéressons maintenant au cas d'un matériau dont le flux d'oxygène est limité par les échanges de surface, LSFG 5573. Plusieurs traitements thermiques ont été réalisés sur des membranes afin d'obtenir des microstructures différentes (Figure 10 et Tableau 2). Un sol de pérovskite a été déposé en surface de l'une des membranes par dip-coating. Ce dépôt permet d'obtenir des particules ultra divisées en surface de la membrane. La mention « sol » apparait pour différencier cette membrane.

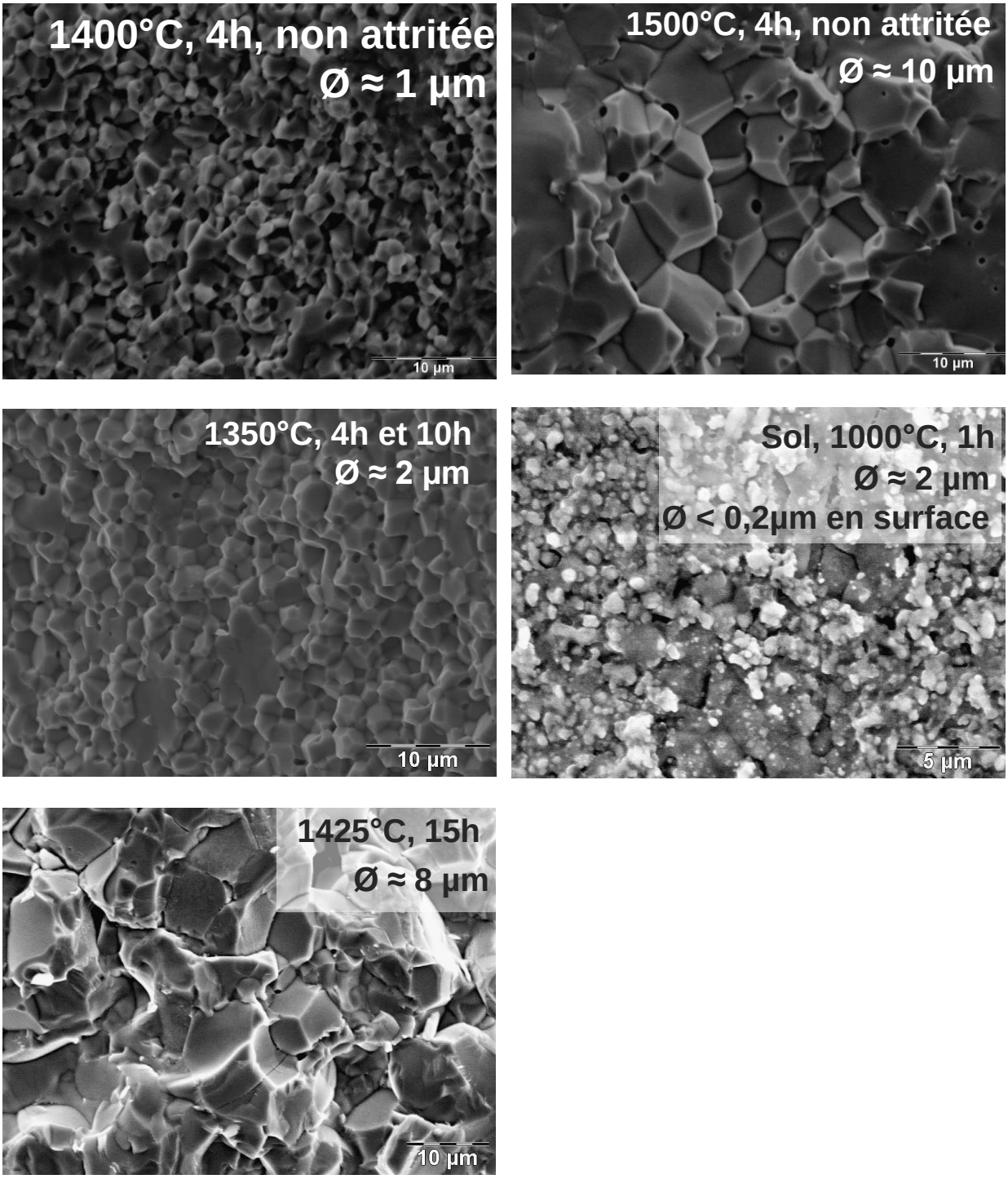


Figure 10 : Micrographie MEB des différentes membranes de l'étude

Tableau 2 : Traitements thermiques et microstructures associées

Traitement thermique	Taille moyenne de grains en volume (µm)	Taille moyenne de grains en surface (µm)
1350°C, 4h	2	2
1350°C, 4h + sol	2	< 0,2
1425°C, 15h	8	8
1400°C, 4h, poudre non attritée	1	1
1500°C, 4h, poudre non attritée	10	10

La Figure 11 présente l'influence de la microstructure de la membrane sur les performances de flux de semi-perméabilité de LSFG 5573. Contrairement aux membranes BSFCo, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes LSFG dont le flux d'oxygène est limité par les échanges de surface, augmente lorsque la taille de grains diminue.

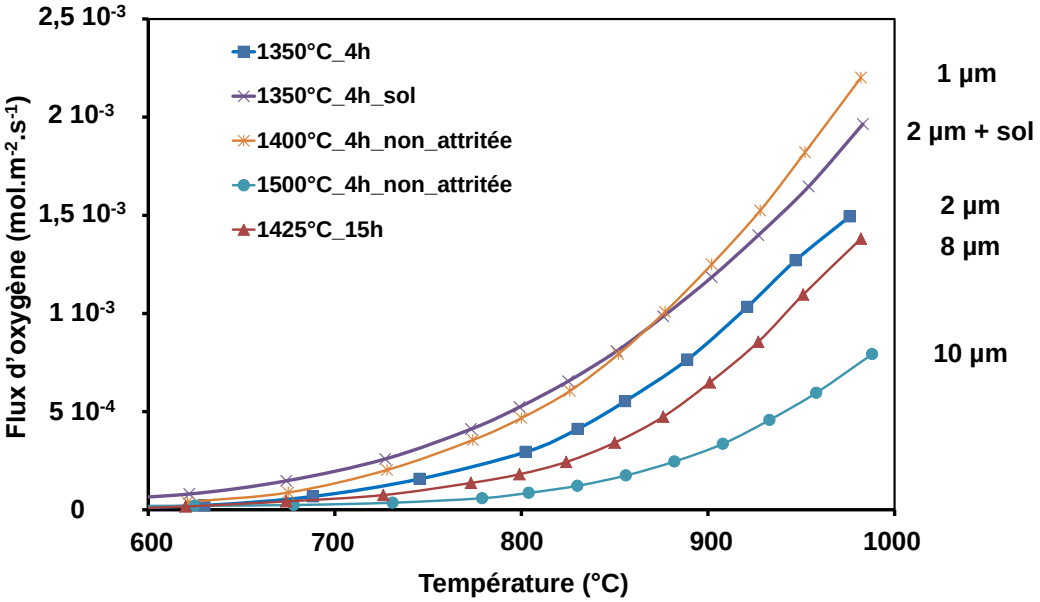


Figure 11 : Influence de la microstructure sur les performances de flux de semi-perméabilité de LSFG 5573

IV. Influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène

IV.1. Interprétations

IV.1.1 Etude du matériau BSFCo

La Figure 12 présente le profil de saut de potentiel chimique de l'oxygène à 900°C à travers la membrane BSFCo 5528 avec une taille de grains de 8-10 µm. Nous observons que, contrairement à ce qui est communément admis dans la littérature, le matériau BSFCo n'est pas uniquement limité par la diffusion en volume, dans nos conditions expérimentales. Hong et al. [27] ont également observé une influence non négligeable des cinétiques d'échanges de surface sur les performances de semi-perméabilité à travers des membranes BSFCo 5582. On peut supposer que les mécanismes d'échanges de surfaces sont pas ou peu limitants dans les travaux de Klande et al. (membranes plus épaisses, gradient de pression partielle d'oxygène moins important).

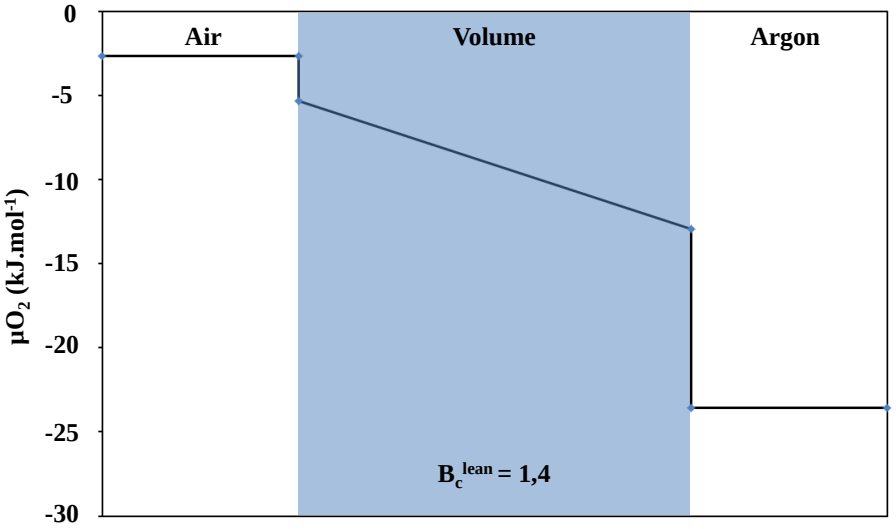


Figure 12 : Profil de saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane BSFCo 5528 8-10 µm à 900°C

La Figure 13 présente l'évolution du flux de semi-perméabilité à 900°C à travers la membrane BSFCo 5528 en fonction de la taille des grains. Le marqueur ✣ représente une estimation du flux obtenu avec une membrane de microstructure 8-10 µm dans les conditions expérimentales utilisées par Klande et al.. Ainsi, au-delà d'une certaine taille de grains, nous observons une stagnation, voire une diminution, du flux de semi-perméabilité. Lorsque la taille des grains augmente au-delà de cette taille, le flux d'oxygène n'est plus uniquement limité par la diffusion en volume mais également par les échanges de surface. Dans le cas des

membranes BSFCo 5528, cette tendance semble apparaitre pour une taille de grains supérieure à 30 µm environ (Figure 13).

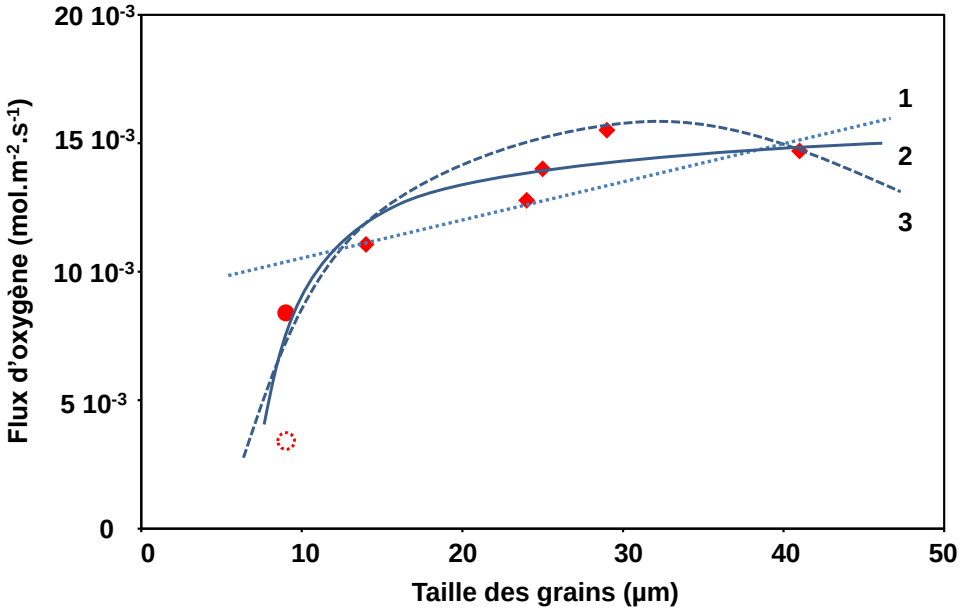


Figure 13 : Evolution du flux de semi-perméabilité à 900°C à travers la membrane BSFCo 5528 en fonction de la taille des grains (● : cette thèse, ◆ : Klande et al., ⁘ : extrapolation de nos résultats)

Il est possible d'envisager trois types d'évolution du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la taille des grains.

L'hypothèse 1 décrit une croissance linéaire du flux de semi-perméabilité avec la taille des grains, ce qui correspond au cas où le flux d'oxygène à travers la membrane BSFCo serait majoritairement limité par la diffusion en volume (J_{O2} α d_g).

L'hypothèse 2 décrit une augmentation linéaire du flux de semi-perméabilité avec la taille des grains dans un premier temps, puis une certaine stagnation du flux pour une taille de grains supérieure à 15-20 µm dans un second temps (J_{O2} α $\sqrt{d_g}$).

L'hypothèse 3 décrit une augmentation du flux de semi-perméabilité jusqu'à une certaine taille de grains, puis une décroissance du flux. Cette évolution en cloche du flux de semi-perméabilité à l'oxygène, montre l'influence prédominante que peuvent avoir les échanges de surface pour des tailles de grains élevées (J_{O2} α $\beta_1 d_g + \beta_2 1/d_g$).

Bien que des mesures complémentaires soient nécessaires pour valider un des trois modèles, il semble possible de pouvoir écarter l'évolution du flux de semi-perméabilité décrite par l'hypothèse 1, avec une diminution du flux de semi-perméabilité à l'oxygène avec la taille des grains. En effet, l'influence des échanges de surface sur le flux de semi-perméabilité du matériau BSFCo 5582 est montrée Figure 12.

IV.1.2. Etude du matériau LSFG

La Figure 14 présente l'évolution du flux de semi-perméabilité à 900°C à travers la membrane LSFG 5573 en fonction de la taille des grains. Contrairement à ce qui a été observé précédemment, une augmentation de la taille des grains semble préjudiciable à un flux de semi-perméabilité élevé. En effet, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène diminue lorsque la taille de grains augmente. Ce résultat semble contradictoire avec ceux obtenus dans le cas des conducteurs ioniques purs et des conducteurs mixtes majoritairement limités par un mécanisme de diffusion en volume. De plus, un dépôt de particules ultradivisées (100 nm environ de diamètre) en surface permet d'obtenir un flux bien plus élevé (marqueur carré) avec la même microstructure dans le volume de la membrane.

Pour comprendre ce résultat, le coefficient de diffusion en volume de l'oxygène et le coefficient d'échange de surface du côté pauvre en oxygène ont été tracés en fonction de la taille des grains (Figure 15). Aux incertitudes de mesures près, le coefficient de diffusion en volume de l'oxygène est relativement constant sur la plage de taille de grains étudiée. En revanche, le coefficient d'échange de surface en contact avec l'atmosphère pauvre en oxygène augmente lorsque la taille des grains diminue et de manière significative pour des tailles de grains submicroniques.

Une diminution des performances de semi-perméabilité avec l'augmentation de la taille des grains est donc liée à une diminution des cinétiques d'échanges de surface et non pas à celle de la diffusion en volume de l'oxygène.

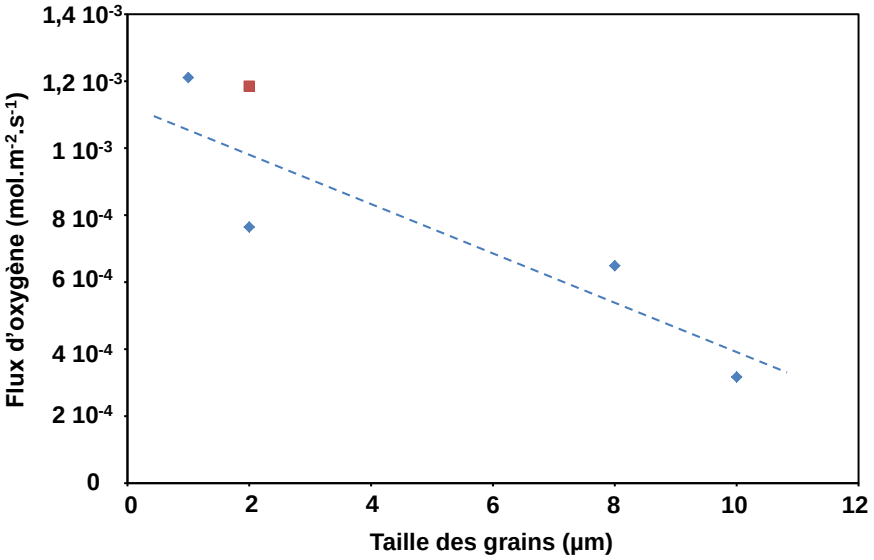


Figure 14 : Evolution du flux de semi-perméabilité à 900°C à travers la membrane LSFG 5573 en fonction de la taille des grains (◆ : membrane classique, ■ : membrane avec un dépôt ultradivisé en surface)

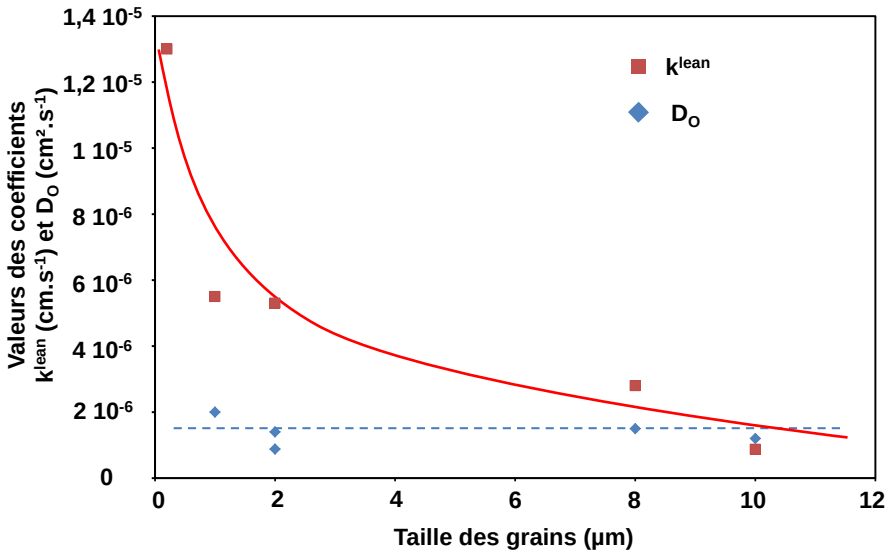


Figure 15 : Influence de la taille des grains sur le coefficient de diffusion en volume et le coefficient d'échanges de surface de l'oxygène pour la membrane LSFG 5573

Il est possible d'expliquer simplement cette diminution des cinétiques d'échanges de surface avec l'augmentation de la taille des grains en considérant que les joints de grains sont des lieux d'échanges privilégiés (zones de charges d'espace). Ainsi, en se mettant dans le cadre du modèle « brick layer », il est alors possible de déterminer la longueur de joints de grains obtenue (L_i) après n découpe d'un grain cubique d'arrête d_g (Figure 16) grâce à :

$$L_i = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{4^i \, d_g}{2^i} \right) \qquad \text{Relation 1}$$

On peut dès lors calculer une densité de joints de grains en fonction de la taille des grains (Figure 17). La taille du grain de départ est d_g=100 µm.

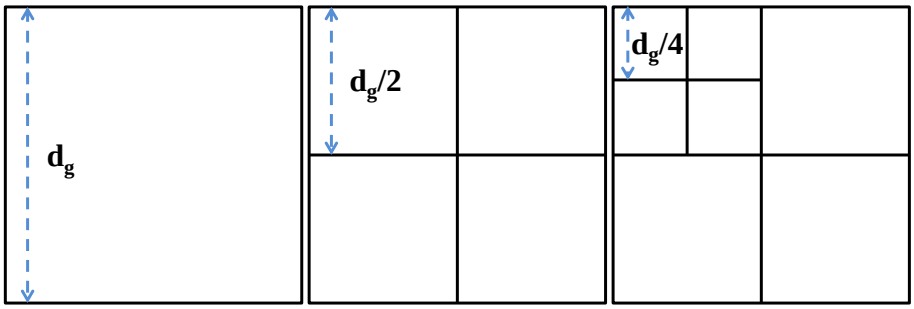


Figure 16 : Grain cubique de référence d'arrête d_g, puis après 1 et 2 découpe(s)

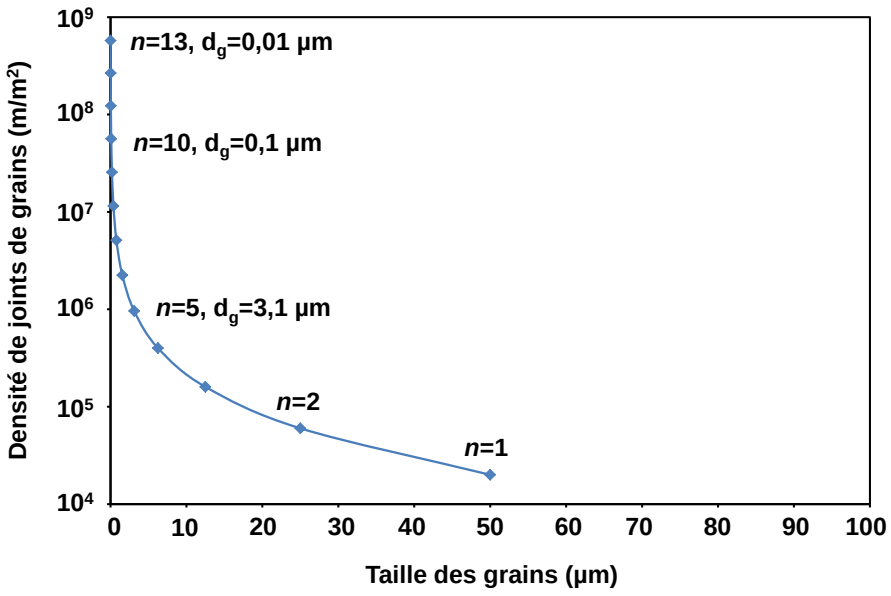


Figure 17 : Evolution de la densité de joints de grains en fonction de la taille des grains

On constate que l'évolution du coefficient d'échange de surface du coté pauvre en oxygène de LSFG 5573 (Figure 15) suit la même tendance que l'évolution de la densité de joints de grains en fonction de la taille des grains (Figure 17).

IV.2. Présentation du modèle

A la vue des résultats présentés dans ce chapitre, on peut imaginer que les joints de grains sont des lieux d'échanges privilégiés entre l'oxygène adsorbé et les électrons (concentration plus élevée d'électrons au voisinage du joint de grains, Figure 11). Une augmentation de la densité de joints de grains (diminution de la taille des grains) est favorable alors à une augmentation de la densité de « sites actifs » d'échanges par unité de surface.

Ce modèle explique également la diminution du flux de semi-perméabilité dans le cas de la membrane BSFCo 5528, lorsque la taille des grains est supérieure à 30 µm environ. L'accroissement de la taille des grains augmente la cinétique de diffusion en volume de l'oxygène, mais diminue également la cinétique d'échanges de surface. Il existe donc un compromis entre les cinétiques de diffusion en volume et les cinétiques d'échanges de surface. Dès lors, il est possible de définir une taille de grains critique, ϕ_c, correspondant au flux de semi-perméabilité le plus élevé comme le montre la Figure 18. Pour des tailles de grains inférieures à ϕ_c, le régime limitant le flux d'oxygène est la diffusion en volume et pour des tailles de grains supérieures à ϕ_c, le flux d'oxygène est limité par les échanges de surface.

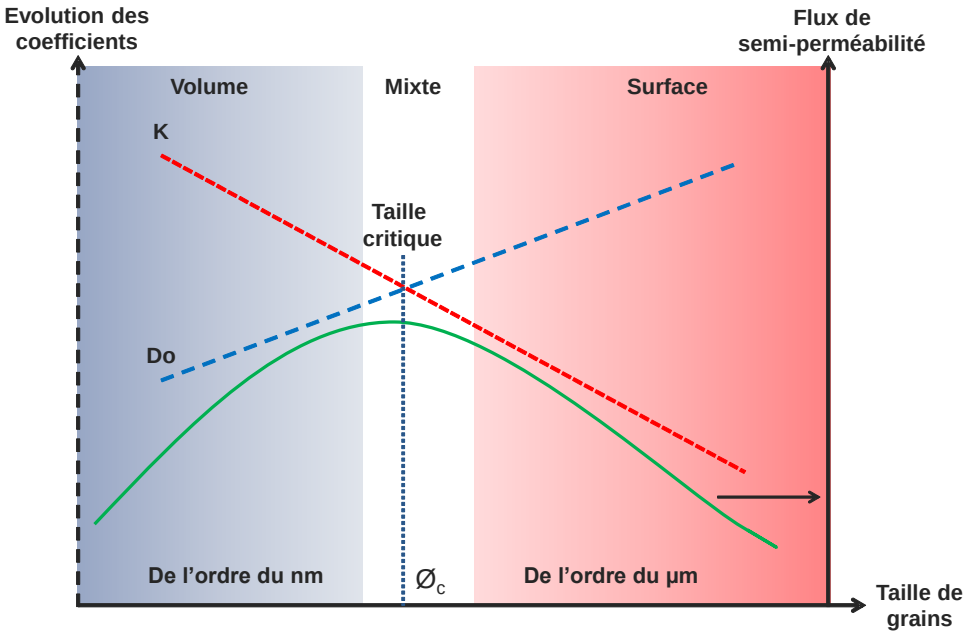


Figure 18 : Représentation de l'évolution des propriétés de semi-perméabilité en fonction de la microstructure

Cette taille critique de grain dépend de la chimie du matériau, de la température, de l'épaisseur de la membrane et du gradient de pression partielle d'oxygène. Nous pouvons supposer que la plupart des matériaux de membrane présentent une évolution en cloche du flux de semi-perméabilité en fonction de la taille des grains. Toutefois, l'intervalle des microstructures étudié ne permet souvent pas d'étudier l'ensemble de la courbe, comme dans le cas de LSFG. Il est donc possible de modifier la nature du mécanisme limitant le flux d'oxygène en jouant sur la microstructure et l'architecture de la membrane.

V. Conclusions

L'influence de la microstructure sur les propriétés de transport dans les conducteurs ioniques a été présentée dans ce chapitre, en vue d'extrapoler les résultats aux conducteurs mixtes. La présence de joints de grains est défavorable à une conductivité ionique élevée, ainsi une taille de grains importante est généralement favorable à une conductivité ionique élevée.

Dans le cas des conducteurs mixtes, notre étude a montré qu'il est nécessaire de dissocier les mécanismes de diffusion en volume de ceux d'échanges de surface afin de connaitre l'influence de la microstructure sur le flux de semi-perméabilité à l'oxygène. Nous retrouvons les mêmes approches pour décrire le transport de l'oxygène dans le volume à travers des conducteurs ioniques et mixtes. Une taille de grains importante (de l'ordre de la dizaine de

microns) dans le volume de la membrane est nécessaire pour obtenir une bonne conductivité ionique alors qu'une taille de grains nanométrique en surface est favorable à des cinétiques d'échanges de surface élevées.

Ainsi, un modèle d'évolution en cloche du flux de semi-perméabilité en fonction de la taille des grains a été proposé. Cette courbe en cloche traduit l'existence de deux mécanismes fonctionnant en série, l'un correspondant à la diffusion en volume de l'oxygène et l'autre aux échanges de surface. La taille des grains joue alors un rôle antagoniste sur les cinétiques de transport en volume et à la surface de la membrane. Pour étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité d'un matériau, il est donc nécessaire de déterminer le mécanisme limitant, avant de s'attacher à la chimie du matériau. Cette étude nous a ainsi permis d'orienter l'architecture de membrane, en vue d'obtenir les flux de semi-perméabilité les plus élevés possibles.

VI. Bibliographie

[1] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Oxygen permeation through perovskite-type oxides.* Chemistry Letters, (1985) p. 1743-1746.

[2] Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, *Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides*, Chemistry Letters (1988) 503-506.

[3] Y. Teraoka, H. M. Zhang, K. Okamoto, 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.

[4] J. Sunarso, S. Baumann, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, *Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen* separation, Journal of Membrane Science, 320 (2008), 13-41.

[5] P.M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Rational selection of MIEC materials in energy production processes*, Chemical Engineering Science, 87 (2013) 408-433.

[6] A.L. Shaula, R.O. Fuentes, F.M. Figueiredo, V.V. Kharton, F.M.B. Marques, J.R Frade, *Grain size effects on oxygen permeation in submicrometric* $CaTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *ceramics obtained by mechanical activation*, Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005), 2613-2616.

[7] X. Zhu, Y. Cong, W. Yang, *Effects of synthesis methods on oxygen permeability of* $BaCe_{0.15}Fe_{0.85}O_{3-\delta}$ *ceramic membrane*, Journal of Membrane Science, 283 (2006), 158-163.

[8] V.V. Kharton, A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, F.M. Figueiredo, E.N. Naumovish, A.L. Shaulo, F.M.B. Marques, *Surface modification of* $La_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$ *ceramic membranes*, Journal of Membrane Science, 195 (2002), 277-287.

[9] P. Zeng, R. Ran, Z. Chen, H. Gu, Z. Shao, J.C. Diniz da Costa, S. Liu, *Significant effects of sintering temperature on the performance of* $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ *oxygen selective* membranes, Journal of Membrane Science, 302 (2007), 171-179.

[10] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, *Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$membranes, Journal of Membrane Science, 252 (2005), 20-26.

[11] T. Klande, O. Ravkina, A. Feldhoff, *Effect of microstructure on oxygen permeation of* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}$ $Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *and* $SrCo_{0.8}$ $Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *membranes*, Journal of the European Ceramic Society, 33 (2013), 1129-1136.

[12] J. Martynczuk, M. Arnold, A. Feldhoff, *Influence of grain size on the oxygen permeation performance of perovskite-type* $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})(Fe_{0.8}Zn_{0.2})O_{3-\delta}$ *membranes*, Journal of Membrane Science, 322 (2008), 375-382.

[13] S. Diethelm, J. Van herle, J. Sfeir, P. Buffat, *Correlation between oxygen transport properties and microstructure in* $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$, Journal of the European Ceramic Society, 25 (2005), 2191-2196.

[14] K. Watanabe, S. Ninomiya, M. Yuasa, T. Kida, N. Yamazoe, H. Haneda, K. Shimanoe, *Microstructure effect on the oxygen permeation through* $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ *membranes fabricated by different methods*, Journal of American Ceramic Society 93 (2010) 2012-2017.

[15] K. Zhang, L. Yang, D. Ponnusamy, A.J.J Jacobson, K. Salama, *Effect of microstructure on oxygen permeation in* $SrCo_{0.8}$ $Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, Journal of Materials Science 34 (1999) 1367-1372.

[16] G. Etchegoyen, T. Chartier, P. Del-Gallo, *Oxygen permeation in* $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ *dense membrane: effects of surface microstructure*, Journal of Solid State Electrochemistry, 10 (2006), 597-603.

[17] E. Juste, A. Julian, P.-M. Geffroy, A. Vivet, V. Coudert, N. Richet, C. Pirovano, T. Chartier, 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, 30 (2010), 1409-1417.

[18] G. Etchegoyen, T. Chartier, A. Julian, P. Del-Gallo, *Microstructure and oxygen permeability of a* $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ *membrane containing magnesia as dispersed second phase particles*, Journal of Membrane Science, 268 (2006), 86-95.

[19] A. Vivet, P.M. Geffroy, E. Thune, C. Bonhomme, F. Rossignol, N. Richet, T. Chartier, *New route for high oxygen semi-permeation through surface-modified dense* $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ *perovskite membranes*, Journal of Membrane Science, 454 (2014), 97-108.

[20] C. A. Leach, P. Tanev, B. C. H. Steele, *Effect of rapid cooling on the grain boundary conductivity of yttria partially stabilized zirconia*, Journal of Materials science Letters 5 (1986) 893-894.

[21] X. Guo, Z. Zhang, *Grain size dependent grain boundary defect structure: case of doped zirconia*, Acta Materialia 51 (2003) 2539-2547.

[22] S. P. S. Badwal, *Grain boundary resistivity in zirconia based-materials: effect of sintering temperatures and impurities*, Solid State Ionics 76 (1995) 67-80.

[23] X. Guo, R. Waser, *Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria*, Progress in Materials Science 51 (2006) 151-210.

[24] G. M. Christie, F. P. F van Berkel, *Microstructure – ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes*, Solid State Ionics 83 (1996) 17-27.

[25] Y.-M. Chiang, E. B. Lavik, D.A. Blom, *Defect thermodynamics and electrical properties of nanocrystalline oxides: pure and doped CeO_2*, NanoStructured Materials 9 (1997) 633-642.

[26] Guo X., Sigle W., Maier J., *Blocking grain boundaries in yttria-doped and undoped ceria ceramics of high purity*, Journal of American Ceramic Society 86 (2003) 77-87.

[27] W.K. Hong, G.M. Choi, *Oxygen permeation of BSCF membrane with varying thickness and surface coating*, Journal of Membrane Science, 346 (2010) 353-360.

Chapitre V : Développement de nouvelles architectures de membrane

Table des matières

I. Architectures du dispositif membranaire 116

I.1. Planaire 116

I.2. Tubulaire et Capillaires 117

I.3. Nid d'abeilles 118

I.4. Conclusion 119

II. Membranes à architecture « court-circuit » 119

II.1. Introduction 119

II.2. Résultats expérimentaux présentés dans la littérature 121

II.3. Mesures de flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes avec une architecture « court-circuit » 125

II.3.1. Architectures des membranes étudiées 125

II.3.2. Résultats expérimentaux et discussion 126

III. Conclusions 130

IV. Annexe 131

V. Bibliographie 132

I. Architectures du dispositif membranaire

Nous avons vu précédemment que le matériau de membrane a une influence importante sur le flux de semi-perméabilité à l'oxygène, mais également sur la nature du mécanisme limitant le transport de l'oxygène. Il est possible de diminuer l'impact du mécanisme limitant le flux de semi-perméabilité en augmentant les cinétiques de transport, avec une microstructure adaptée. Une taille de grains de l'ordre de la dizaine de microns ainsi qu'une faible épaisseur de membrane vont être favorable à une bonne conduction ionique en volume. En surface, une taille de grains très faible est favorable à une bonne cinétique d'échanges de surface de l'oxygène.

Par ailleurs, l'architecture du dispositif membranaire est un paramètre clé en vue d'améliorer les performances de semi-perméabilité. L'architecture de membrane est un paramètre majeur en vue d'une industrialisation de la technologie membranaire. Un rapport surface/volume le plus élevé possible avec une bonne tenue mécanique du dispositif sont recherchés. Quelques publications offrent des données intéressantes pour comparer les architectures entre elles [1,2].

I.1. Configuration planaire

Cette géométrie est la plus simple à réaliser mais elle ne permet pas d'atteindre un ratio surface/volume très élevé. Par ailleurs, dans le cas d'une diminution importante de l'épaisseur de la membrane (quelques dizaine de microns) il est nécessaire de supporter mécaniquement la membrane dense. Ainsi, des travaux proposent l'utilisation d'un support poreux de même composition afin d'assurer une tenue mécanique suffisante (Figure 1) [1, 3-6, 10]. On parle alors de membranes asymétriques. Toutefois, la diffusion gazeuse dans la couche poreuse peut devenir un facteur limitant dans le processus de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane. Il est donc important d'évaluer l'influence de la morphologie de la porosité de la couche sur la diffusion gazeuse [7]. Sur cette voie, Vivet et al. vont plus loin en proposant l'emploi d'une mousse pérovskite en guise de support mécanique [8]. Cette technique a l'avantage de diminuer la perte de charge liée à l'écoulement gazeux.

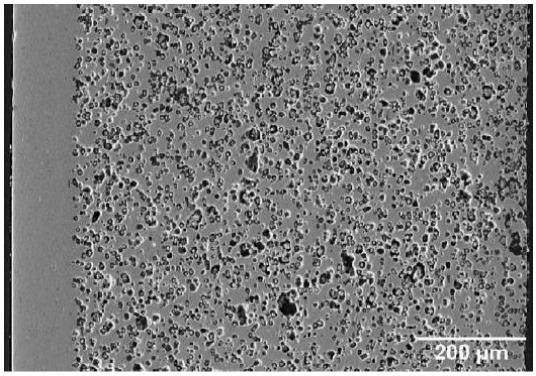


Figure 1 : Membrane $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ dense ultra fine supportée par un support poreux de même nature [10]

Des membranes multicouches avec des couches de compositions différentes ont même été envisagées, que ce soit dans le cas de membranes asymétriques ou membranes denses à gradient de compositions [8, 9]. La technique de mise en forme utilisée pour obtenir des membranes planaires est généralement le coulage en bande.

I.2. Configurations tubulaire et capillaire

L'architecture tubulaire est couramment employée avec des membranes denses d'épaisseur 0,5-1 mm ou avec des membranes asymétriques. Ces membranes sont facilement fabriquées par extrusion ou pressage isostatique. Les membranes tubulaires présentent un rapport surface de membrane utile sur encombrement plus intéressant que les membranes planaires. Mais dans le but d'augmenter ce ratio, le diamètre des tubes est souvent réduit, jusqu'à l'obtention d'une nouvelle architecture appelée fibre creuse ou capillaire.

L'épaisseur des capillaires varie de quelques dizaines à quelques centaines de microns et leur diamètre est millimétrique [11-14]. Un grand nombre de capillaires est nécessaire pour former un module (Figure 2c) et chaque capillaire doit être scellé individuellement. L'étanchéité du dispositif est l'un des verrous technologiques au développement de ce type d'architecture de membrane.

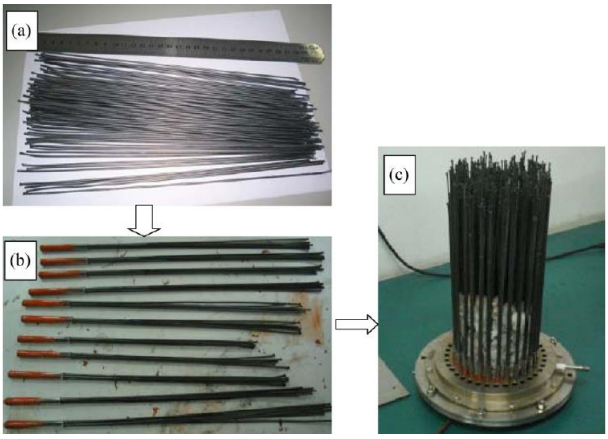


Figure2 : Exemple de module membranaire obtenu par association de capillaires [12]

Toutefois, les flux obtenus avec ce type d'architecture sont très élevés. Zhang et al. [11] obtiennent un flux trois fois supérieur avec un capillaire de 450 µm d'épaisseur (diamètre interne : 1,7 mm, diamètre externe : 2,6 mm) qu'avec une membrane plane d'épaisseur 1,5 mm dans le cas du matériau $SrFe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$ (dopé avec 3% massique d'alumine pour améliorer les propriétés mécaniques du capillaire). Tan et al. [12] ont réalisé des tests sur pilotes en laboratoire avec un système de 7, 63 et 889 capillaires. Le principal problème était d'assurer une étanchéité durable du dispositif. De plus, une sélectivité supérieure à 99% de l'oxygène produit n'est atteinte que pour des températures supérieures à 1000°C en raison de problème d'étanchéité.

I.3. Nid d'abeilles

Les membranes en nid d'abeilles semblent également être intéressantes, toutefois, elles n'ont pas beaucoup été étudiées jusqu'à présent. En effet, ce type de membrane a l'avantage de présenter une bonne tenue mécanique avec des parois relativement fines (100-200 µm) favorables à l'obtention de flux d'oxygène élevés. Par ailleurs, le rapport surface/volume de l'architecture nid d'abeille est le plus élevé. Il est également simple de réaliser ce type d'architecture par extrusion.

Le point bloquant de ce type d'architecture est la réalisation des connexions d'arrivée et de sortie des gaz, ainsi que le scellement et l'étanchéité de chaque canal. Toutefois, des propositions de connectiques originales ont été faites pour contourner ce problème (Figure 3) [16].

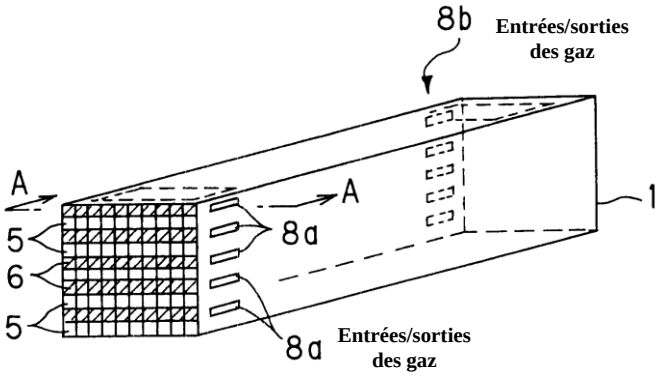


Figure 3 : Connectiques d'arrivée-récupération de gaz proposé par la société NGK Insulators [16]

Bien que ce type d'architecture présente un grand nombre d'avantages, la perte de charge au sein des canaux est à prendre en compte. Vente et al. [2] montrent que les pertes de charges importantes ne permettent pas de réaliser des modules de longueur importante. Leurs calculs montrent que dans le cas de modules dont les canaux ont une taille de 2 mm de côté et les

parois ont une épaisseur de 0,2 mm (ratio surface/volume ≈ 300 m^2/m^3), la longueur maximum du module ne pourra pas dépasser 50 cm pour assurer une vitesse du gaz de 25 m/s à la surface de la membrane.

I.4. Conclusion

Plusieurs architectures de dispositif membranaire ont été présentées : planaire, tubulaire, capillaire et en nid d'abeilles. Bien qu'aucune architecture n'apparaisse comme idéale à l'heure actuelle, certaines offrent des compromis intéressants (Tableau 1). L'architecture tubulaire offre des performances moyennes mais reste la géométrie la plus accessible industriellement, alors qu'au contraire, l'architecture en nid d'abeilles présente le plus fort potentiel mais nécessite encore d'importants développements en termes de mise en œuvre du dispositif.

L'ensemble des architectures de dispositifs membranaires peut être réalisé à partir de matériaux conducteurs mixtes mais aussi d'électrolytes solides recouverts d'un matériau conducteur électronique ou mixte (membrane court-circuit). Cette nouvelle architecture de membrane va donc être étudiée dans la section suivante.

Tableau 1 : Comparatif de certaines propriétés en fonction de chaque type d'architectures, * : mode de calcul en annexe de ce chapitre

Architecture	Flux	Résistance mécanique	Ratio surface/volume	Connectique	Volume de matériau nécessaire pour 1 m^2 de membrane utile*
Plane	-	-	--	-	1 dm^3
Tubulaire	-	+	-	+	0,5 dm^3
Capillaire	+	--	+	--	0,44 dm^3
Nid d'abeille	+	++	++	--	0,13 dm^3

II. Membranes à architecture « court-circuit »

II.1. Introduction

La Figure 4 présente les principales architectures de membranes envisagées dans la littérature pour séparer l'oxygène de l'air. Les architectures A et D présentent des membranes composées de matériaux conducteurs ioniques purs (ou électrolytes solides) dont la conductivité électronique est assurée par un circuit électrique extérieur : un générateur dans le

cas A et des fils créant un court-circuit dans le cas D. Les architectures B, C et E présentent des membranes fonctionnant sans circuit externe. L'architecture B présente une membrane composée d'un conducteur mixte, membranes étudiées au cours de cette thèse. L'architecture de membrane appelée « dual-phase » est présentée par l'architecture C. Ce type d'architecture de membrane est composé de deux matériaux, un conducteur ionique et un conducteur électronique ou mixte. Enfin, l'architecture E représente une membrane composée d'un électrolyte solide recouvert d'un conducteur électronique ou conducteur mixte qui crée un court-circuit.

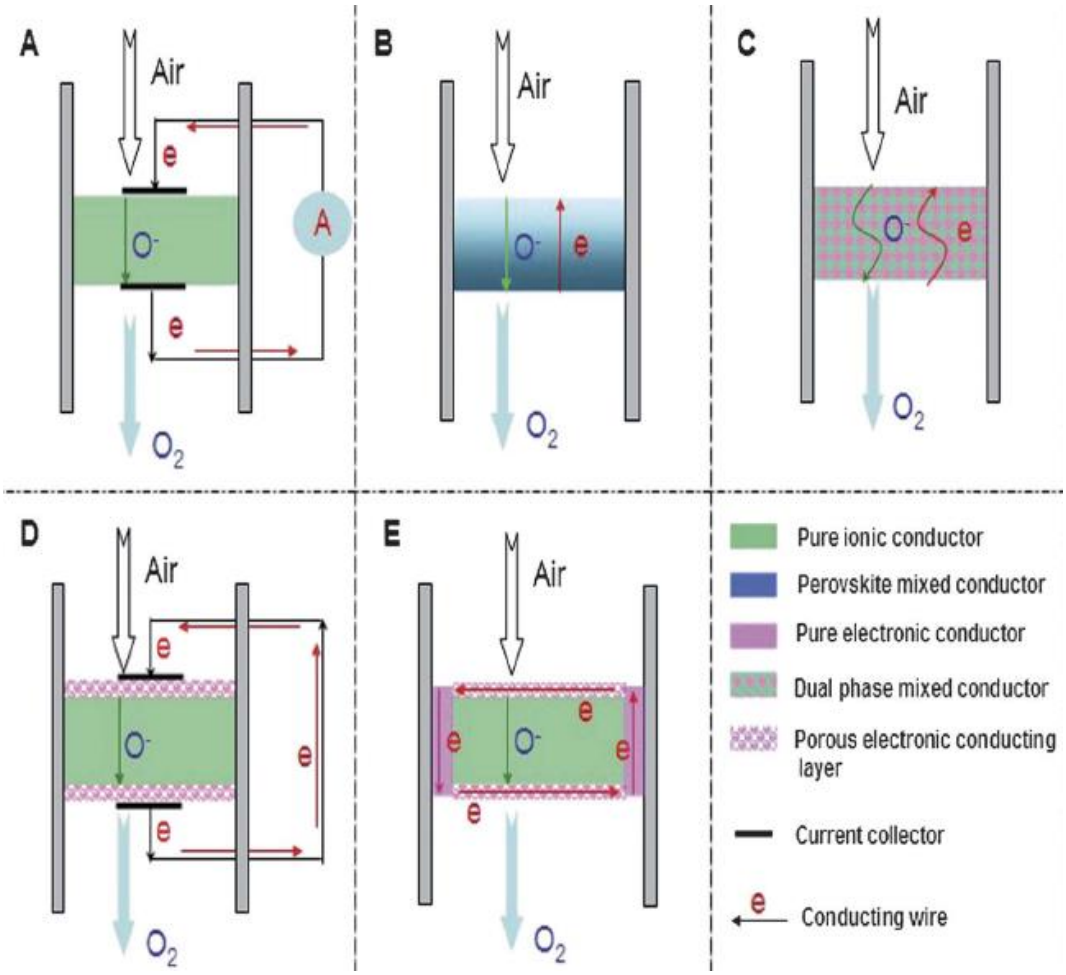


Figure 4 : Présentation des différents types de membranes existant pour la séparation oxygène/air [17]

L'inconvénient des architectures A et D est l'utilisation d'un circuit électrique externe à haute température. Un circuit électrique externe impose de nouvelles étapes de mise en œuvre de ces membranes et implique l'emploi de métaux nobles très couteux, comme le platine. Par ailleurs, les performances obtenues avec ces architectures de membranes restent modestes [18].

Les architectures de membranes appelées « dual phase » nécessitent l'emploi d'une quantité importante de métaux précieux (au moins 40% volumique), ou de matériau conducteur mixte, afin d'assurer la percolation des chemins de conductions électronique et ionique. Par ailleurs, les différents matériaux employés peuvent conduire à des contraintes thermo-mécaniques importantes dans la membrane. Les architectures de membranes « dual phase » présentent souvent des performances inférieures de plusieurs ordres de grandeur aux membranes composées de conducteurs mixtes. Parmi les meilleures performances obtenues avec les membranes « dual phase », nous pouvons citer les travaux de Mazanec et al. [23]. Dans le cas d'une membrane de 0,8 mm d'épaisseur de composition Y8-ZrO_2/Pd (ratio 50/50 volumique) sous un gradient air/H_2, un flux de semi-perméabilité à l'oxygène de 1,5 10^{-2} $mol.m^{-2}.s^{-1}$ a été obtenu à 1100°C. Dans les mêmes conditions, un flux d'oxygène de 1,3 10^{-2} $mol.m^{-2}.s^{-1}$ a été obtenu à 1100°C avec une membrane Y8-ZrO_2/Pt. Toutefois, il n'est pas envisageable d'utiliser industriellement les membranes « dual phase » en raison de la quantité importante de métal noble nécessaire.

Ainsi, les architectures B et E apparaissent comme étant les seules architectures de membranes envisageables à l'échelle industrielle pour l'application d'oxycombustion. Les membranes utilisant un court-circuit (architecture E) semblent prometteuses en raison de leurs flux d'oxygène élevés, bien que les données sur ce type de membrane soient encore récentes et peu nombreuses. En effet, l'emploi d'un électrolyte solide, tel que la zircone ou la cérine, est particulièrement intéressant en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et de leur coût de fabrication. Bien que la faisabilité de ce type de membranes ait été démontrée, nous avons voulu confirmer les performances obtenues par cette nouvelle architecture de membrane.

II.2. Résultats expérimentaux présentés dans la littérature

Les premiers résultats obtenus dans la littérature avec les architectures de membrane court-circuit sont très encourageants [17-21]. Le Tableau 2 présente les résultats de semi-perméabilité à l'oxygène obtenus par Zhang et al. [17] dans le cas de membranes en cérine samariée ($Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$) recouverte d'une couche poreuse de platine. Ces résultats sont particulièrement prometteurs à la vue des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés obtenus à relativement basse température et sous faible gradient de pression partielle d'oxygène. Toutefois, l'emploi du Pt en tant que conducteur électronique demeure un problème dans le cadre d'un développement industriel.

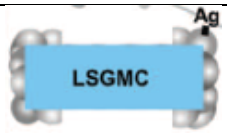
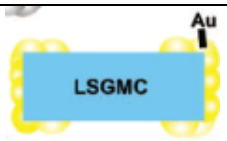
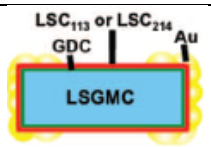
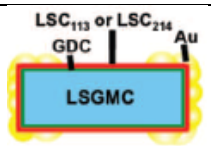
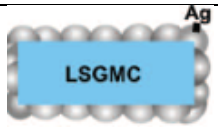
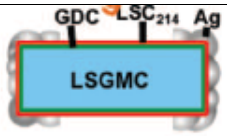
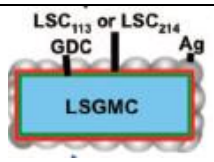
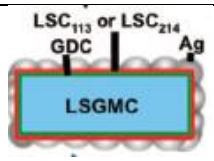
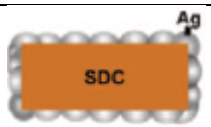
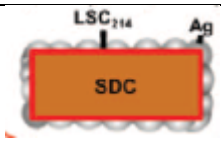
Tableau 2 : Performances obtenues à travers des membranes court-circuit d'après Zhang et al. [17]

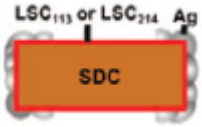
Electrolite solide et nature du dépôt	J_{O2} (mol.m^{-2}.s^{-1})	Température	Gradient (0,21/0,0135 atm)	Epaisseur de membrane (mm)
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ + Pt	6,3 10^{-3}/ **4,6 10^{-3}** / 2,6 10^{-3}	800°C	Air/He	0,4 / **1** / 1,5
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ + Pt	4,2 10^{-3} / **2,6 10^{-3}**/ 1,4 10^{-3}	700°C	Air/He	0,4 / **1** / 1,5

Wang et al. [19] ont remplacé le Pt par l'Au et l'Ag. De nombreuses architectures de membranes ont été étudiées avec un électrolyte solide recouvert partiellement ou totalement de métal noble ou bien d'un électrolyte recouvert d'un matériau conducteur mixte et de métal noble (Tableau 3). Pour réaliser ces architectures de membranes, deux électrolytes ont été choisis, $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O_{3-\delta}$ (LSGMC) et $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ (SDC), ainsi que deux conducteurs électroniques, Ag et Au. Trois autres matériaux ont également été étudiés en tant que couche d'interface entre l'électrolyte et le conducteur électronique : $La_{0,8}Sr_{0,2}CoO_{3-\delta}$ (LSC_{113}), $LaSrCoO_{3-\delta}$ (LSC_{214}) et $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-\delta}$ (GDC).

Les performances de semi-perméabilité à l'oxygène rapportées dans la littérature sont extrêmement élevées, de l'ordre de 1 10^{-1} mol.m^{-2}.s^{-1}, à seulement 700°C. Les meilleures performances sont obtenues avec un dépôt d'Ag. Toutefois, les membranes développées au cours des travaux de Wang et al. ont des architectures relativement complexes, impliquant plusieurs dépôts de natures différentes, ainsi que l'emploi systématique de métaux nobles.

Tableau 3 : $La_{0,.8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O_{3-\delta}$ (LSGMC) $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$ (SDC) : $La_{0,.8}Sr_{0,2}CoO_{3-\delta}$ (LSC_{113}) : $LaSrCoO_{3-\delta}$ (LSC_{214}) à 700°C sous un gradient air/He (0,209/0,0135 atm) pour des membranes de 1 mm d'épaisseur Wang [19]

Type d'architecture	Electrolyte solide	Nature du dépôt	J_{O2} ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
	LSGMC	Ag	$9\ 10^{-2}$
	LSGMC	Au	$2,5\ 10^{-3}$
	LSGMC	GDC+ LSC_{113} +Au	$\approx 2,5\ 10^{-1}$
	LSGMC	GDC+ LSC_{214} +Au	$\approx 2,5\ 10^{-1}$
	LSGMC	Ag	$\approx 1,7\ 10^{-1}$
	LSGMC	GDC + LSC_{214} +Ag	$\approx 2\ 10^{-1}$
	LSGMC	GDC + LSC_{214} +Ag	$\approx 3\ 10^{-1}$
	LSGMC	GDC + LSC_{113} +Ag	$\approx 2,1\ 10^{-1}$
	SDC	Ag	$1\ 10^{-1}$
	SDC	LSC_{214} +Ag	$4\ 10^{-1}$

	SDC	LSC_{214} +Ag	2 10^{-1}
	SDC	LSC_{113} +Ag	1 10^{-1}

Wang et al. [20] ont également étudié plusieurs matériaux en tant que couche intermédiaire composée d'un matériau conducteur mixte ($La_2NiO_{4+\delta}$ et $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$) afin d'améliorer les échanges entre l'électrolyte solide (Y8-ZrO_2, $Bi_{1,5}Er_{0,5}O_3$ et $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O_{3-\delta}$) et un conducteur électronique (Ag). Il en résulte que la couche intermédiaire et l'électrolyte réagissent entre eux et forment facilement des phases secondaires. Toutefois, la présence de phases secondaires ne semble pas être nécessairement nuisible aux propriétés de conduction de l'oxygène. En effet, les phases secondaires sont favorisées par l'emploi de $La_2NiO_{4+\delta}$ par rapport à $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$, mais les performances de semi-perméabilité à l'oxygène obtenues avec les membranes utilisant $La_2NiO_{4+\delta}$ sont supérieures.

Cependant, l'amélioration des performances de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes avec une couche intermédiaire n'est pas significative, excepté dans le cas de $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O_{3-\delta}$ + $La_2NiO_{4+\delta}$ (facteur 2 par rapport à la membrane de référence). Les membranes avec une couche intermédiaire n'arrivent pas à égaler les performances obtenues avec des architectures plus simples, électrolyte+Ag.

Il est donc intéressant de poursuivre les travaux sur l'emploi de conducteurs mixtes afin de s'affranchir totalement de l'emploi des métaux nobles. Ceci nécessite de trouver des couples électrolyte-conducteur mixte compatibles à l'obtention de flux de semi-perméabilité élevés.

Wang et al. ont également défini quatre mécanismes potentiellement limitants (Figure 5) :

1) Les échanges de surfaces entre l'atmosphère et la membrane (a : coté riche en oxygène et b : coté pauvre en oxygène),
2) Le transfert des ions oxygènes entre la couche de conducteur mixte et l'électrolyte,
3) La diffusion de l'oxygène dans le conducteur mixte,
4) La diffusion de l'oxygène dans l'électrolyte.

A partir des résultats obtenus précédemment, il est possible d'éliminer les mécanismes 1a), 3) et 4). En effet, les mesures de pointes nous ont clairement montré que dans le cas de conducteurs mixtes (pérovskite, nickelate), les échanges de surface du coté pauvre en oxygène

correspondent souvent au mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane (1b). Nous proposons donc de choisir un électrolyte et un conducteur mixte en fonction de leurs propriétés de conduction en vue d'obtenir un flux de semi-perméabilité le plus élevé possible dans le volume de la membrane (selon la loi de Wagner, σ_e et σ_i doivent être élevés). La présence éventuelle d'une résistance à l'interface entre électrolyte et conducteur mixte peut également limiter le transport de l'oxygène à travers la membrane (mécanisme (2)).

L'élaboration de ce type d'architecture a donc été étudiée dans le cadre de cette thèse en exploitant l'ensemble des résultats obtenus dans les précédents chapitres.

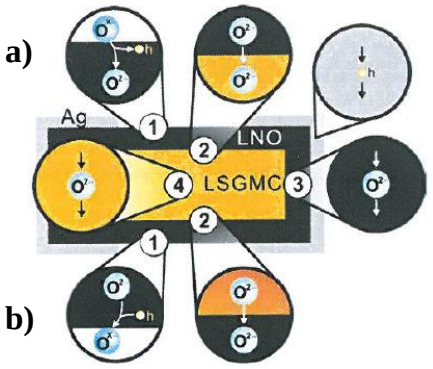


Figure 5 : Mécanismes limitant le flux de semi-perméabilité à l'oxygène potentiels [20]

II.3. Mesures de flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes avec une architecture « court-circuit »

II.3.1. Architectures des membranes étudiées

L'objectif de cette étude est de s'affranchir de l'emploi de métaux nobles. Toutefois, deux membranes de référence ont été réalisées avec un dépôt de Pt en surface, afin de démontrer la faisabilité du concept. Trois électrolytes solides ont été envisagés, deux en zircone yttriée 8% (Y8-ZrO_2, Tosoh) avec des microstructures différentes et un en cérine gadolinée ($Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$, Praxair), en raison de leurs excellentes conductivités ioniques et leur bonne stabilité chimique en température et sous faible pression partielle d'oxygène. Deux sols de pérovskite, LBFCo 5573 et LSFG 5573 (Tableau 4), ont également été choisis en raison de leurs bonnes propriétés de conduction (σ_e et σ_i élevées) ainsi que leurs coefficients d'échanges de surface élevés. Dans le cas des électrolytes en cérine 1,4 µm et en zircone 17 µm, les poudres n'ont pas subi de traitement. La taille de grains de 2,5 µm est obtenue par attrition de la zircone pendant 3h à 1000 $tr.min^{-1}$. Les membranes ont été mises en forme par coulage en bande comme décrit dans le chapitre II. Les conditions de frittage ainsi que les densités relatives obtenues sont présentées dans le Tableau 5. Les dépôts de sol de pérovskite sur les membranes ont été réalisés par dip coating, à la vitesse de tirage de 10 $mm.s^{-1}$. Après avoir

effectué plusieurs dépôts (espacés d'un séchage à l'air de plusieurs heures), les membranes sont calcinées à 1000°C pendant 1h avec une rampe de montée en température de 1°C/min.

Tableau 4 : Architectures de membranes réalisées au cours de cette thèse

Echantillons étudiés	Y8-ZrO_2 d_{50}=2,5 µm	Y8-ZrO_2 d_{50}=17 µm	$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ d_{50}=1,4 µm
BSFCo 5573	✓	-	✓
LSFG 5573	-	✓	✓
Pt	✓	-	✓

Tableau 5 : Conditions de frittage et caractéristiques des membranes

Matériau	Conditions de frittage	Densité relative des membranes frittées
Y8-ZrO_2-2,5 µm	1600°C, 4 h, air	97%
Y8-ZrO_2-17 µm	1750°C, 4 h, air	96%
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$	1550°C, 4 h, air	99%

Quatre membranes ont donc été réalisées en vue d'étudier l'influence du sol déposé, la nature de l'électrolyte solide, ainsi que la microstructure de celui-ci sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène.

II.3.2. Résultats expérimentaux et discussion

La Figure 6 présente le flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les membranes étudiées. Les membranes zircone+Pt et cérine+Pt démontrent bien la faisabilité du concept de membrane court-circuit, avec un flux de semi-perméabilité à l'oxygène thermo-activé à partir de 700°C. Toutefois, contrairement à ce qui était attendu, les flux de semi-perméabilité obtenus sont très faibles.

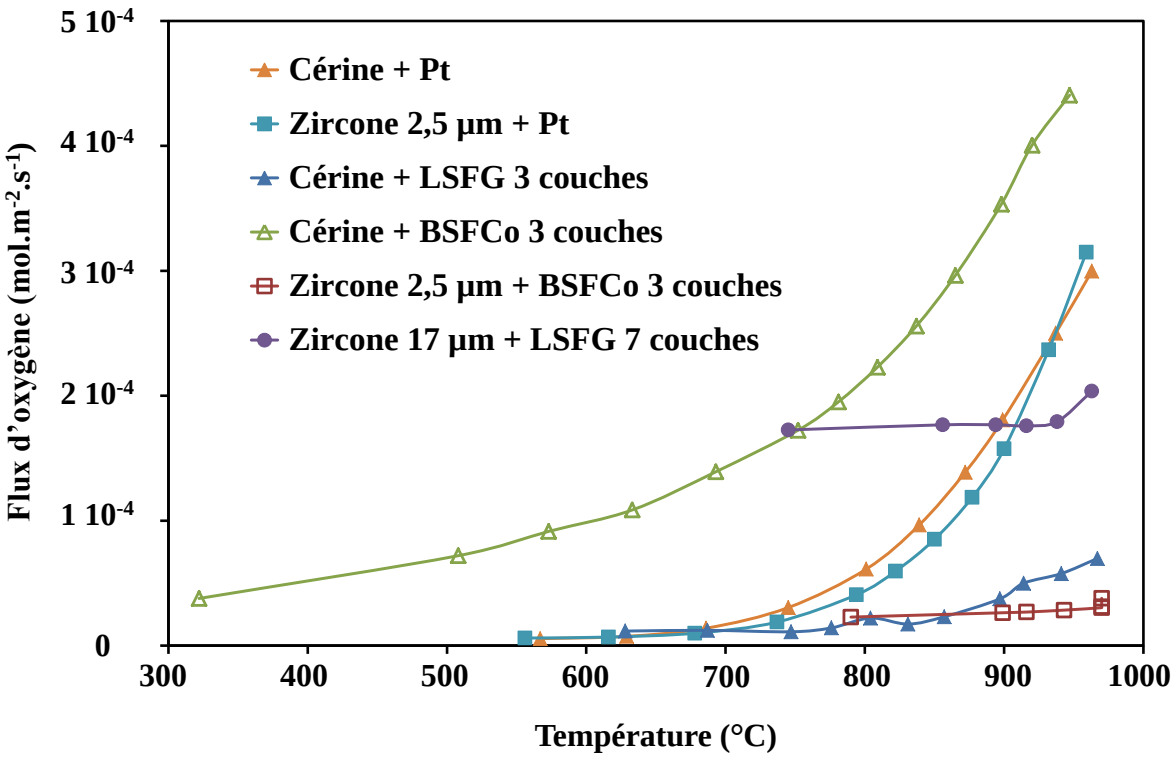


Figure 6 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les différentes membranes « court-circuit » élaborées

En effet, les flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes zircone+Pt et cérine+Pt à 800°C ne sont que de 4.10^{-5} mol.m^{-2}.s^{-1} et de $6,1.10^{-5}$ mol.m^{-2}.s^{-1}, respectivement, ce qui constitue des performances inférieures de 2 à 3 ordres de grandeur inférieures aux données de la littérature.

Zhang et al. présentent des flux de semi-perméabilité à l'oxygène à 800°C de $4,6.10^{-3}$ mol.m^{-2}.s^{-1} [17] à travers une membrane de cérine samariée recouverte de platine et de $7,7.10^{-3}$ mol.m^{-2}.s^{-1} [21] à travers une membrane de zircone stabilisée au bismuth recouverte de platine et d'argent, et Wang et al. présentent même une flux de semi-perméabilité de 10^{-1} mol.m^{-2}.s^{-1} à 700°C [19] à travers une membrane de cérine samariée recouverte d'argent.

Ces écarts de performances aussi importants avec les mêmes architectures de membrane et des matériaux proches remettent en cause nos résultats ou ceux annoncés dans la littérature. Nous supposons que :

i) Soit la cinétique des échanges de surfaces est médiocre,

ii) Soit la conductivité électrique du dépôt est trop faible,

iii) Soit une barrière de diffusion de l'oxygène est présente à l'interface entre l'électrolyte et le dépôt.

La Figure 7 présente les dépôts de Pt à la surface des membranes en zircone (Figure 7a) et en cérine (Figure 7b). Les dépôts sont couvrants et assurent un chemin de conduction électrique tout en étant poreux, ce qui semble discréditer l'hypothèse i). Par ailleurs, les mesures électriques réalisées sur les membranes recouvertes de Pt semblent contradictoires avec l'hypothèse ii) car la résistance électrique mesurée à travers les deux faces des membranes est inférieure à 0,3 Ω.

En ce qui concerne les membranes avec un dépôt de sol en surface, l'allure de la courbe suggère la présence de fuites, exceptés pour la membrane cérine-BSFCo.

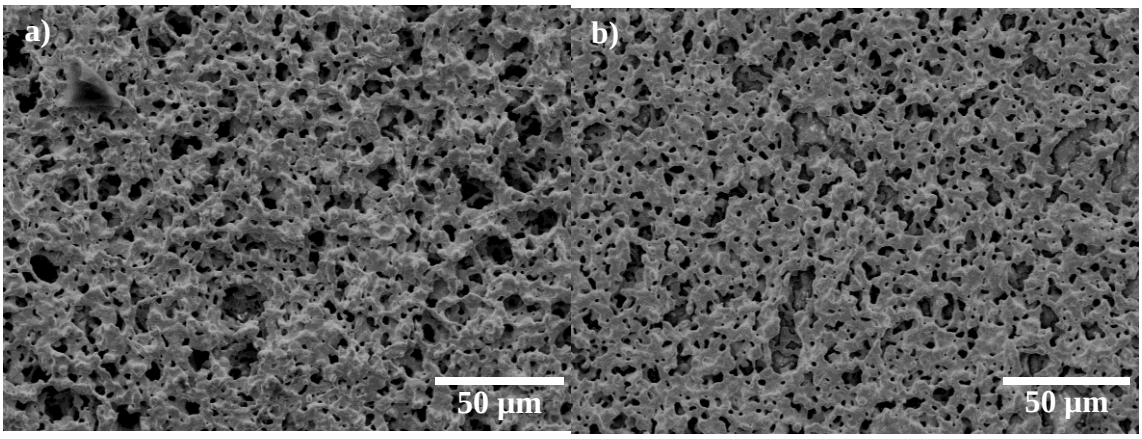


Figure 7 : Dépôt de Pt à la surface de a) Y8-ZrO_2 et de b) $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$

La Figure 8 présente les micrographies obtenues au MEB des dépôts de sol à la surface des membranes. On observe que tous les dépôts réalisés dans le cadre de notre étude ne sont ni couvrants ni homogènes. Dans le cas des membranes cérine-LSFG et zircone-2,5 µm-BSFCo, le dépôt est très peu couvrant à la surface de la membrane, ce qui est défavorable à une bonne conduction des électrons à la surface des membranes. Dans le cas des membranes cérine-BSFCo et zircone-17 µm-LSFG, les dépôts sont plus couvrants, mais restent encore très craquelés, ce qui est défavorable à une bonne conduction des électrons à la surface de la membrane. Le faible recouvrement des dépôts à la surface des membranes semble lié à la qualité de l'accroche entre le support et le dépôt, seuls les dépôts cérine-BSFCo et zircone-LSFG présentent une accroche acceptable du dépôt sur le support membranaire.

Nous supposons ici que la fissuration et les problèmes d'accroche du dépôt sont à l'origine des résultats médiocres de semi-perméabilité obtenus. A l'avenir, il sera donc nécessaire de travailler sur l'optimisation du dépôt afin d'obtenir des dépôts couvrants et uniformes. Plusieurs pistes d'amélioration sont envisageables afin de rendre le dépôt couvrant :

- Créer une légère rugosité de surface par polissage grossier pour favoriser une accroche mécanique
- Augmenter la concentration de précurseurs dans le sol

- Effectuer une calcination après chaque dépôt

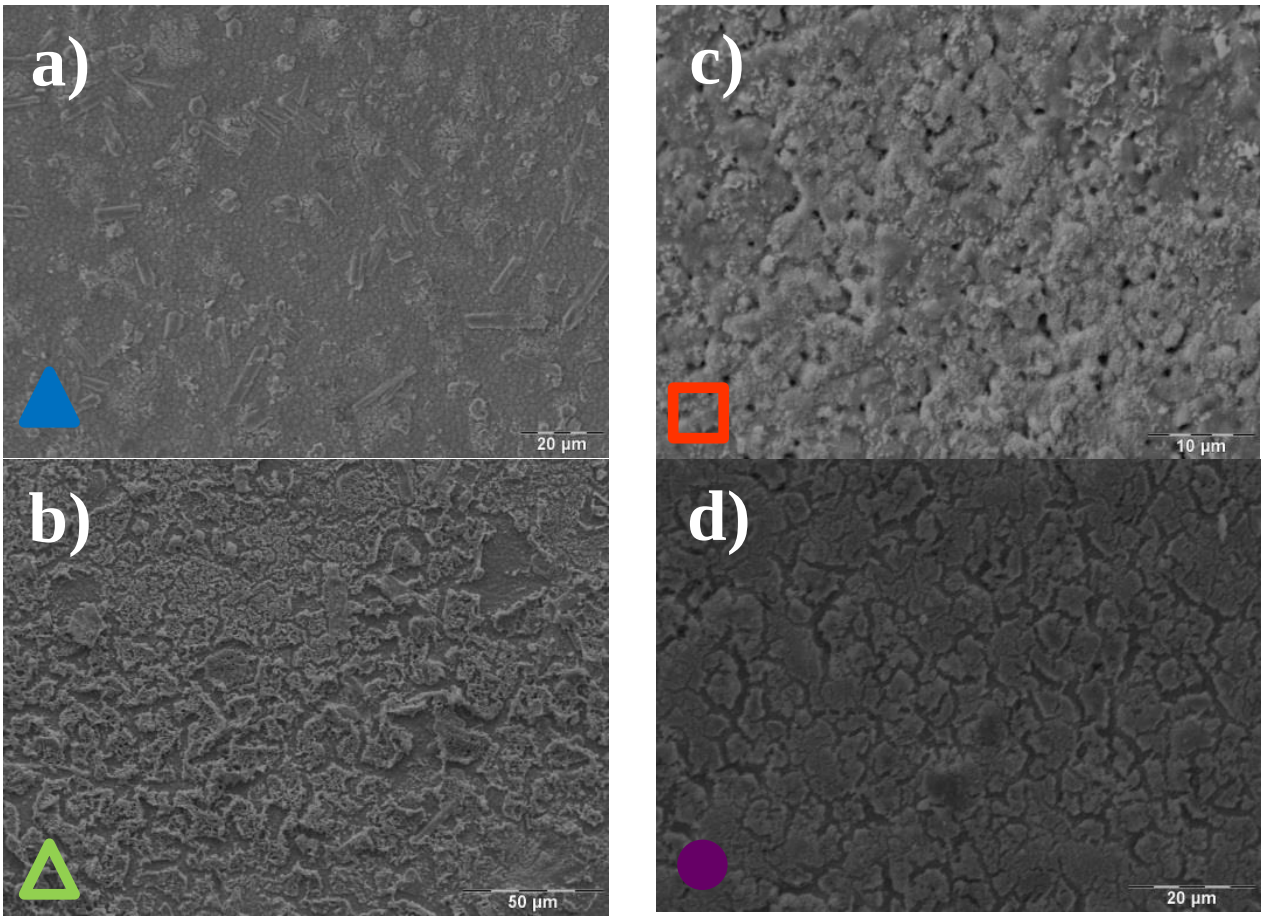


Figure 8 : Micrographies MEB des différents dépôts sur les membranes réalisées a) Cérine + LSFG 3 couches, b) Cérine + BSFCo 3 couches, c) Zircone 2,5 µm + BSFCo 3 couches et d) Zircone 17 µm + LSFG 7 couches

Le Tableau 6 présente les flux maxima théoriques (en appliquant la loi de Wagner) obtenus avec plusieurs électrolytes, en considérant que les cinétiques d'échanges de surface ne sont pas limitantes et que le transport de l'oxygène est limité uniquement par la conductivité ionique de l'électrolyte. On s'aperçoit que ces flux sont extrêmement élevés et justifient l'intérêt récemment porté aux membranes avec une architecture « court-circuit ». On peut également noter que bien qu'ils soient extrêmement élevés, les flux de semi-perméabilité à l'oxygène présentés dans la littérature [17, 19, 20] restent inférieurs aux flux maxima théoriques.

Bien que les résultats obtenus dans cette thèse soient très inférieures à ceux escomptés, il serait intéressant d'identifier l'origine des écarts observés entre les flux obtenus expérimentalement et ceux attendus théoriquement. Il est également important de s'affranchir de l'utilisation de métaux précieux en les remplaçant par des conducteurs mixtes. Par ailleurs,

ces membranes avec une architecture court-circuit présentent des propriétés mécaniques bien supérieures à celles des membranes constituées de matériaux conducteurs mixtes.

Tableau 6 : Flux de semi-perméabilité maxima théoriques de certains électrolytes comparés au flux mesurés expérimentalement, *LSGMC= $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,8}Mg_{0,115}Co_{0,085}O_{3-\delta}$

Electrolyte	Conductivité ionique ($S.cm^{-1}$)	Température (°C)	gradient	Flux maximum théorique ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)	Flux mesuré expérimentalement ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
Y8-ZrO_2	0,05 [20] 0,013 [20]	900 700	Air/Ar Air/He	4 0,19	Pt : 1,6 10^{-4} [thèse] Ag : 4 10^{-3} [20]
$Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$	0,03 [22]	800	Air/Ar	2,2	Pt : 6,1 10^{-5} [thèse]
$Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{1,9}$	0,044 [19]	700	Air/He	0,65	Pt : 2,6 10^{-3} [17] Ag : 1,6 10^{-3} [17] Ag : 1 10^{-1} [19]
LSGMC*	0,16 [19]	700	Air/He	2,4	Ag : 1,7 10^{-1} [19]

III. Conclusions

Plusieurs architectures de membranes ont été présentées : planaire, tubulaire, capillaire et en nid d'abeilles. Ces différentes architectures peuvent être élaborées à partir de matériaux conducteurs mixtes mais aussi d'électrolytes solides recouverts d'un matériau conducteur électronique ou mixte. L'architecture tubulaire offre des performances moyennes mais présente l'avantage de la simplicité de développement alors qu'au contraire, l'architecture en nid d'abeilles présente le plus fort potentiel mais nécessite encore d'importants développements concernant la réalisation du dispositif.

Les membranes appelées « court-circuit » apparaissent très prometteuse à la vue des récents travaux présentés dans la littérature. Il s'agit de membranes constituées d'un électrolyte solide recouvert d'un matériau conducteur électronique, le plus souvent un métal précieux. Ces membranes présentent plusieurs avantages par rapport aux membranes constituées de matériaux conducteurs mixtes, notamment en termes de stabilité chimique et de résistance mécanique. La littérature présente des flux de semi-perméabilité à l'oxygène extrêmement élevés obtenus avec ces architectures de membrane à des températures 100 à 200°C inférieures aux membranes constituées de conducteurs mixtes.

Plusieurs membranes court-circuit ont donc été réalisées au cours de cette thèse, deux membranes de référence avec une couche de Pt en tant que conducteur électronique et quatre membranes avec des sols de pérovskite pour remplacer le Pt. Les premiers résultats obtenus avec des membranes de référence (électrolyte + Pt) sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs à ceux présentés dans la littérature. Nous supposons qu'il existe un problème d'interface entre l'électrolyte et le dépôt. Les premiers résultats obtenus avec un sol de pérovskite en tant que phase conductrice d'électrons ont montré qu'il est nécessaire d'adapter la nature du matériau de dépôt en fonction de la nature de l'électrolyte. Il sera également important d'optimiser l'élaboration des dépôts afin de les rendre plus couvrants et homogènes.

IV. Annexe

- **Planaire** : épaisseur : 1 mm, surface : 1 m^2
- **Tubulaire** : épaisseur : 1 mm, longueur tube : 80 cm, diamètre externe : 2 cm
- **Capillaires** : épaisseur : 450 µm, longueur capillaire : 30 cm, diamètre externe : 2,8 mm
- **Nid d'abeille** : densité de cellule : 400 cpsi (cell per square inch), surface géométrique utile : 1,3 m^2/dm^3, volume matériau/volume nid d'abeilles : ≈1/6 [15]

V. Bibliographie

[1] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolastico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenberg, *Ultrahigh oxygen permeation flux through supported* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *membranes*, Journal of Membrane Science, 377 (2011) 198-205.

[2] J.F. Vente, W.G. Haije, R. IJpelaan, F.T. Rusting, On the full-scale module design of an air separation unit using mixed ionic electronic conducting membranes, Journal of Membrane Science, 278 (2006) 66-71.

[3] J.M. Serra, J. Garcia-Fayos, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenberg, *Oxygen permeation flux through tape-cast asymmetric all-*$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$*membranes*, Journal of Membrane Science, 447 (2013) 297-305.

[4] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, F.M.M. Snijkers, V.V Kharton, A. Buekenhoudt, J.J. Luyten, *Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *ceramic membranes*, Solid State Ionics, 192 (2011) 677-681.

[5] A.V. Kovalevsky, A.A. Yaremchenko, V.A. Kolotygin, A.L. Shaula, V.V Kharton, F.M.M. Snijkers, , A. Buekenhoudt, J.R. Frade, E.N. Naumovich, *Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer* $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ *membranes*, Journal of Membrane Science, 380 (2011) 68-80.

[6] S. Baumann, W.A. Meulenberg, H.P. Buchkremer, *Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air*, Journal of the European Ceramic Society, 33 (2013) 1251-1261.

[7] A. Julian, E. Juste, P.M. Geffroy, V. Coudert, S. Degot, P. Del Gallo, N. Richet, T. Chartier, *Elaboration of* $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}/La_{0.8}M_{0.2}FeO_{3-\delta}$*(M= Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing*, Journal of Membrane Science, 333 (2009) 132-140.

[8] A. Vivet, *Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse-Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène*, 2011, Thèse Université de Limoges.

[9] P.M. Geffroy, A. Vivet, L. Nguyen, E. Blond, N. Richet, T. Chartier, *Elaboration of* $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ *multilayer membranes by tape casting and co-firing for syngas application*, Journal of the European Ceramic Society, 33 (2013) 1849-1858.

[10] G.Etchegoyen, T. Chartier, P. Del-Gallo, *An architectural approach to the oxygen permeability of a $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ perovskite membrane*, Journal of the European Ceramic Society, 26 (2006) 2807-2815.

[11] C. Zhang, Z. Xu, X. Chang, Z. Zhang, W. Jin, *Preparation and characterization of mixed-conducting thin tubular membrane*, Journal of Membrane Science, 299 (2007) 261-267.

[12] X. Tan, Z. Wang, B. Meng, X. Meng, K. Li, *Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes*, Journal of Membrane Science, 352 (2010) 189-196.

[13] M. Schulz, U. Pippardt, L. Kiesel, K. Ritter, R. Kriegel, *Oxygen permeation of various archetypes of oxygen membranes based on BSCF*, AlChE Journal, 58 (2010) 3195-3202.

[14] C. Zhang, Z. Xu, X. Chang, Z. Zhang, W. Jin, *Preparation and characterization of mixed-conducting thin tubular membrane*, Journal of Membrane Science, 299 (2007) 261-267.

[15] A. Sassi, E. Rohart, G. Belot, *Post-traitement des émissions polluantes des moteurs thermiques à combustion interne-Moteurs à allumage commandé*, Les Techniques de l'Ingénieur BM 2508.

[16] H. Sakai, T. Takahashi, *Honeycomb type gas separating membrane struture*, US 6461406 B1.

[17] K. Zhang, Z. Shao, C. Li, S. Liu, *Novel CO_2-tolerant ion-transporting ceramic membranes with an external short circuit for oxygen separation at intermediate temperatures*, Energy & Environmental Science, 5 (2012) 5257-5264.

[18] K. Zhang, B. Meng, X. Tan, L. Liu, S. Wang, S. Liu, *CO_2-tolerant ceramic membrane driven by electrical current for oxygen production at intermediate temperatures*, Journal of the American Ceramic Society, 97 (2014) 120-126.

[19] L. Wang, S. Imashuku, A. Grimaud, D. Lee, K. Mezghani, M.A. Habib, Y. Shao-Horn, *Enhancing oxygen permeation of electronically short-circuited oxygen-ion conductors by decorating with mixed ionic-electronic conducting oxides*, ECS Electrochemistry Letters, 2 (2013) F77-F81.

[20] S. Imashuku, L. Wang, K. Mezghani, M.A. Habib, Y. Shao-Horn, *Oxygen permeation form oxygen ion-conducting membranes coated with porous metals or mixed ionic and electronic conducting oxides*, Journal of the Electrochemical Society, 160 (2013) E148-E153.

[21] K. Zhang, Y. Zou, C. Su, Z. Shao, L. Liu, S. Wang, S. Liu, *CO_2 and water vapor-tolerant yttria stabilized bismuth oxide (YSB) membranes with external short circuit for oxygen separation with CO_2 capture at intermediate temperatures*, Journal of Membrane Science 427 (2013) 168-175.

[22] M.A. Faruk Öksüzömer, G. Dönmez, V. Sariboğa, T. Gürkaynak Altinçekiç, *Microstructure and ionic conductivity properties of gadolinia doped ceria ($Gd_xCe_{1-x}O_{2-x/2}$) electrolytes for intermediate temperature SOFCs prepared by the polyol method*, Ceramics International 39 (2013) 7305-7315.

[23] T. J. Mazanec, T.L. Cable, J.G. Frye Jr., *Electrocatalytic cells for chemical reaction*, Solid State Ionics, 53-56 (1992) 111-118.

Conclusion générale

Les travaux réalisés au cours de cette thèse avaient pour objectif de **mieux comprendre l'influence de la composition du matériau ainsi que l'influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène** en vue **de développer des membranes céramiques à architectures optimisées pour l'oxycombustion**.

Depuis les premiers travaux de Teraoka, dans les années 80, de très nombreuses compositions de matériaux de membranes ont été étudiées. Toutefois, peu de personnes se sont attachées à étudier et comprendre les mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Dans le but d'étudier ces mécanismes de transport, ces travaux se basent sur une structure pérovskite de base, la ferrite de lanthane $LaFeO_3$, partiellement substituée en sites A et B.

Notre étude s'est donc orientée autour des points suivants :

- Synthèse des matériaux de l'étude, mise en forme des membranes et description des moyens de caractérisation
- Compréhension de l'influence de la substitution cationique en sites A et B au sein de $LaFeO_3$ sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène
- Compréhension de l'influence de la microstructure de membrane sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène
- Présentation et réalisation d'architectures de membranes prometteuses

Les différents matériaux de cette étude ont été synthétisés par réaction solide-solide à partir de précurseurs oxydes et carbonates. Cette voie de synthèse a été privilégiée car elle permet d'obtenir des quantités de poudre assez importantes tout en limitant la présence de phases secondaires.

Après broyage par attrition et mise en suspension des poudres, les membranes sont mises en forme par coulage en bande et thermo-compression. Ce procédé permet une grande souplesse vis-à-vis de l'architecture et de l'épaisseur des membranes. Après déliantage et frittage, les membranes obtenues ont une épaisseur proche de 1 mm et une densité relative supérieure à 94%, assurant ainsi à la membrane une imperméabilité vis-à-vis des autres gaz que l'oxygène. Une attention particulière a également été observée pour que les membranes obtenues aient des microstructures relativement proches.

Les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes sont étudiées grâce à un dispositif expérimental unique mis en place au sein du SPCTS, en collaboration avec le LEPMI de Grenoble. Ce dispositif permet, en plus de **mesurer le flux de semi-perméabilité à l'oxygène** traversant la membrane, de **dissocier les mécanismes de transport de l'oxygène liés aux échanges de surface de ceux de volume**. Ainsi, il est possible de déterminer quel est le **mécanisme limitant** la semi-perméabilité à travers la membrane. Il permet également de **déterminer le coefficient de diffusion en volume de l'oxygène ainsi que les coefficients d'échange de surface** de part et d'autre de la membrane. L'évaluation de ces coefficients à partir de notre dispositif nous permet une étude comparative des matériaux de membrane en vue de déterminer leurs performances intrinsèques.

L'influence de la substitution cationique en sites A et B au sein de la structure pérovskite de référence $LaFeO_{3-\delta}$ sur les propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène a été étudiée. Dans un premier temps, la substitution du lanthane en site A par le baryum, le calcium et le strontium est étudiée au sein des matériaux pérovskite $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ et $La_{0,5}A_{0,5}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$. La **nature du cation en site A a une influence limitée sur le flux de semi-perméabilité** pour des matériaux ayant la même stœchiométrie et des membranes de microstructures similaires. En revanche, la **nature du cation de substitution en site A a un impact important** sur la diffusion en volume de l'oxygène ainsi que sur les échanges de surface du matériau de structure pérovskite et par voie de conséquence **sur la nature de l'étape limitant le flux d'oxygène**. Par ailleurs, le mécanisme limitant le flux d'oxygène à travers la membrane dépend de la température.

Ensuite la substitution du Fe en site B par Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti et Zn au sein de la famille de matériaux pérovskite $La_{0,5}Ba_{0,5}Fe_{0,7}B_{0,3}O_{3-\delta}$ a été étudiée. On constate que **la substitution du cation en site B a peu d'impact sur la nature de l'étape limitante mais d'avantage d'impact sur les performances de flux** (plus de deux ordres de grandeur). La taille importante du cation Ba^{2+} en site A implique un **faible volume libre spécifique et limite donc localement la conductivité ionique**. Ainsi, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est limité majoritairement par la diffusion en volume. Associé au cobalt, cuivre ou nickel en site B, le baryum en site A semble être favorable à des cinétiques d'échanges de surface élevées. C'est pourquoi ces matériaux présentent les flux de semi-perméabilité les plus élevés de cette seconde partie de l'étude. Le magnésium en site B apparait également intéressant.

Cette étude montre également clairement que la prédiction des performances de semi-perméabilité à l'oxygène d'une membrane en fonction de la nature de ses cations en sites A et B n'est pas triviale. Toutefois, en vue d'obtenir les **flux de semi-perméabilité les plus élevés**, il est nécessaire d'utiliser un matériau ayant un **coefficient de diffusion en volume le plus élevé possible**, même si celui-ci présente des cinétiques d'échanges de surfaces médiocres. En effet, il est possible d'améliorer facilement la cinétique d'échanges de surface en adaptant la microstructure et l'architecture de la membrane.

Les résultats rapportés dans **la littérature présentent deux tendances contradictoires** concernant l'influence de la microstructure sur les performances de semi-perméabilité. Certains auteurs montrent une augmentation du flux de semi-perméabilité avec l'augmentation de la taille des grains de la membrane alors que d'autres auteurs présentent le résultat opposé. Dans le but de mieux comprendre le cas des conducteurs mixtes, l'influence de la microstructure sur les propriétés de transport dans les **conducteurs ioniques** a été présentée en vue d'extrapoler les résultats. La présence de **joints de grains est défavorable à une conductivité ionique élevée**, ainsi une taille de grains importante est généralement favorable à une conductivité ionique élevée.

Pour mener à bien notre étude sur l'influence de la microstructure de membrane sur les propriétés de conduction dans le cas des conducteurs mixtes, nous avons sélectionné deux matériaux de référence, $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ et $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$. Nous avons montré qu'il est **nécessaire de dissocier les mécanismes de diffusion en volume de ceux d'échange de surface** afin de connaitre l'influence de la microstructure sur le flux de semi-perméabilité à l'oxygène. En effet, nous retrouvons les mêmes approches pour décrire le transport de l'oxygène dans le volume à travers des conducteurs ioniques et mixtes. Au contraire, **une taille de grains importante est préjudiciable à une bonne cinétique d'échange de surface**. Cette cinétique d'échanges de surface semble être corrélée à la densité de joints de grains en surface de la membrane, et donc à la densité de zones de charge d'espace.

Ainsi, un modèle d'**évolution en cloche du flux de semi-perméabilité en fonction de la taille des grains** a été proposé. Cette courbe en cloche traduit l'existence de deux mécanismes fonctionnant en série, l'un correspondant à la diffusion en volume de l'oxygène et l'autre aux échanges de surface. Pour étudier l'influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité d'un matériau, il est donc nécessaire de déterminer le mécanisme limitant, avant de s'attacher à la chimie du matériau.

Cette étude nous a permis ainsi d'orienter l'architecture de membrane, en vue d'obtenir les flux de semi-perméabilité les plus élevés possibles. Une membrane ayant deux microstructures distinctes est nécessaire pour obtenir les flux de semi-perméabilité les plus élevés. Une **taille de grains importante** (de l'ordre de la dizaine de microns) dans le volume de la membrane est nécessaire pour obtenir une bonne conductivité ionique alors qu'une **taille de grains nanométrique en surface** est favorable à des cinétiques d'échanges de surface élevées. Le dépôt d'un sol en surface de la membrane est donc un point crucial pour l'amélioration des performances.

Les **membranes** appelées « **court-circuit** » apparaissent très prometteuses à la vue des récents travaux présentés dans la littérature. Il s'agit de membranes constituées d'un **électrolyte solide recouvert d'un matériau conducteur électronique**, le plus souvent un métal précieux. La littérature présente des flux de semi-perméabilité à l'oxygène extrêmement élevés obtenus avec ces architectures de membrane à des températures 100 à 200°C inférieures aux membranes constituées de conducteurs mixtes.

Plusieurs membranes « court-circuit » ont donc été réalisées au cours de cette thèse, deux membranes de référence avec une couche de platine en tant que conducteur électronique et quatre membranes avec des sols de pérovskite pour remplacer le platine. Les premiers résultats obtenus avec des membranes de référence (électrolyte + Pt) sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieurs à ceux présentés dans la littérature. Nous supposons qu'il existe une **barrière de diffusion à l'interface entre l'électrolyte et le dépôt**. Les premiers résultats obtenus avec un sol de pérovskite en tant que phase conductrice d'électrons ont montré qu'il est **nécessaire d'adapter la nature du matériau de dépôt en fonction de la nature de l'électrolyte**. Il sera également important d'optimiser l'élaboration des dépôts afin de les rendre plus couvrants et homogènes.

Il sera donc très important de développer de voies de synthèse et de dépôt permettant d'obtenir des dépôts aux propriétés recherchées. Il serait également intéressant de poursuivre l'étude concernant l'influence de la microstructure sur les propriétés de semi-perméabilité : étude sur monocristal, membrane à microstructure nanométrique, détermination des coefficients de diffusion et d'échange de surface associés.

Publications

- P.-M. Geffroy, M. Reichmann, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Oxygen semi-permeation performances of* $La_{1-x}A_xCo_{1-y-z}Fe_yTa_zO_{3-\delta}$ *perovskite (with A = Sr and Ba)*, Chemical Engineering Science, 104 (2013) 817-828
- P.-M. Geffroy, M. Reichmann, T. Chartier, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, *Evaluating oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation in* $Ln_2NiO_{4+\delta}$ *membranes (Ln = La, Pr and Nd)*, Journal of Membrane Science, 451 (2014), 234-242
- M. Reichmann, P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semi-permeation flux in $La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ and $La_{0.5}A_{0.5}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-\delta}$ dense perovskite membranes with A=Ca, Sr and Ba (Part I), Journal of Power Sources, 261 (2014) 175-183
- M. Reichmann, P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, T. Chartier, *Effect of cation substitution in the B site on the oxygen semi-permeation flux in* $La_{0.5}Ba_{0.5}Fe_{0.7}B_{0.3}O_{3-\delta}$ *dense perovskite membranes with B=Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti, Zn (Part II)*, soumise dans Journal of Power Sources
- P.-M. Geffroy, M. Reichmann, L. Kilmann, J. Jouin, N. Richet, T. Chartier, *Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficients of* $La_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}Ga_yO_{3-\delta}$ *perovskite membrane*, soumise dans Journal of Membrane Science

Congrès et communications

- Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique, 26-28 mars 2013, Orléans, France : communication orale
- 13th International Conference of the European Ceramic Society, 23-27 juin 2013, Limoges, France : poster
- Journées annuelles de la section régionale Centre-Ouest de la Société Chimique de France, 30-31 janvier 2014, Limoges, France : communication orale
- 13th International Ceramics Congress, CIMTEC, 8-13 juin 2014, Montecatini Terme, Italie : communication orale
- 6th International Workshop on Advanced Ceramics, 28-30 septembre 2014, Erlangen, Allemagne : communication orale