



**HAL**  
open science

# Etude et optimisation des propriétés de transport de l'oxygène à travers des matériaux conducteurs mixtes pour la production d'énergie décarbonée

Eva Deronzier

► **To cite this version:**

Eva Deronzier. Etude et optimisation des propriétés de transport de l'oxygène à travers des matériaux conducteurs mixtes pour la production d'énergie décarbonée. Matériaux. Université de Limoges, 2020. Français. NNT : 2020LIMO0056 . tel-03076700

**HAL Id: tel-03076700**

**<https://theses.hal.science/tel-03076700>**

Submitted on 16 Dec 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.

**Université de Limoges**  
**ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique,  
Énergétique (SIMME)**  
**Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER)**

Thèse pour obtenir le grade de  
**Docteur de l'Université de Limoges**  
Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par  
**Eva Deronzier**

Le 2 novembre 2020

**Etude et optimisation des propriétés de transport de l'oxygène à  
travers des matériaux conducteurs mixtes pour la production  
d'énergie décarbonée**

Thèse co-dirigée par Pierre-Marie Geffroy et Thierry Chartier

JURY :

**Rapporteurs**

E. Djurado, Professeur des Universités, Laboratoire LEPMI, Grenoble  
A. Ayrat, Professeur des Universités, IEM, Montpellier

**Examineurs**

R-N. Vannier, Professeur des Universités, ENSCL, Lille  
F. Rossignol, Directeur de recherche, IRCER, Limoges  
P-M. Geffroy, Directeur de recherche, IRCER, Limoges  
T. Chartier, Directeur de recherche, IRCER, Limoges

**Invité**

N. Richet, Docteur Ingénieur, Air Liquide, Loges-en-Josas



A mon conjoint, Gabriel, qui m'a encouragée et partagé avec moi ces moments d'émotions  
A ma mère, Martine, qui m'a soutenue durant toutes ces années d'études  
A mon oncle, Roger, et ma grand-mère, Lucienne, partis trop tôt

*Il ne faut pas attendre d'être parfait pour commencer quelque chose de bien*  
**Abbé Pierre**

## Remerciements

---

Je remercie Monsieur Philippe Thomas, directeur de l'IRCER, de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je remercie mes directeurs de thèse, Messieurs Pierre-Marie Geffroy et Thierry Chartier, pour leur disponibilité et leurs nombreux conseils. Merci de m'avoir encadrée et soutenue tout au long de cette thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du jury Madame Rose-Noëlle Vannier (ENSCL à Lille), Messieurs Fabrice Rossignol (IRCER) et Nicolas Richet (Air liquide) et spécialement Madame Elisabeth Djurado (LEPMI à Grenoble) et Monsieur André Ayrat (IEM à Montpellier) d'avoir accepté d'être mes rapporteurs de thèse et pour avoir pris le temps d'analyser de façon approfondie mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier les étudiants de l'ENSCI que j'ai eu le plaisir de guider durant leur projet de recherche et d'innovation pour leur travail, leur sérieux et leur enthousiasme : Nicolas Champagne et Manon Arrêteau.

Je tiens également à remercier Messieurs Nicolas Tessier Doyen, Richard Mayet et Patrice Duport ainsi que Mesdames Marion Vandenhende et Marina Soustre qui m'ont formée et conseillée sur les différentes techniques de caractérisation ainsi que toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse.

Je remercie aussi mes collègues doctorants qui ont contribué à passer trois années inoubliables : Anis, Claire, Nathalie, Norberto, Céline, Maxence, Nilesh, Innocent, Lizeth...

Enfin, je remercie ma famille et mes amis qui m'ont encouragée durant toutes ces années et qui le feront encore, je l'espère, pendant de nombreuses autres années.

## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>



### **Introduction générale ..... 18**

### **Partie I. Contexte économique et introduction à la technologie membranaire ..... 23**

I.1. Contexte économique .....	23
I.1.1. Histoire et production de l'oxygène .....	23
I.1.2. Production d'oxygène par séparation de l'air .....	24
I.1.2.1. Séparation cryogénique de l'air .....	24
I.1.2.2. Adsorption par modulation en pression .....	25
I.1.3. Procédé chimique .....	26
I.1.4. Membranes pour la séparation de l'oxygène .....	26
I.1.4.1. Membranes polymériques .....	26
I.1.4.2. Membranes à transport d'oxygène (OTM) .....	27
I.1.5. Etude comparative des procédés .....	27
I.2. Généralités sur les membranes denses .....	29
I.2.1. Fonctionnement d'une membrane .....	29
I.2.2. Cahier des charges .....	29
I.3. Mécanismes de transport de l'oxygène .....	31
I.3.1. La diffusion en volume de l'oxygène .....	32
I.3.2. Les échanges de surface .....	33
I.3.2.1. Modèle basé sur la théorie de Wagner .....	34
I.3.2.2. Modèles d'échanges de l'oxygène à la surface de la membrane .....	34
I.3.2.3. Nouveaux modèles construits à partir des précédents .....	35
I.3.2.4. Mesure de l'activité de l'oxygène à la surface d'un conducteur mixte .....	37
I.3.3. Identification de l'étape limitant le transport de l'oxygène .....	38
I.4. Choix du matériau de membrane .....	40
I.4.1. Performances des matériaux étudiés .....	40
I.4.2. Performances des nouveaux matériaux .....	44
I.4.2.1. Matériaux à base de cobalt .....	44
I.4.2.2. Matériaux sans cobalt .....	47
I.5. Architectures de membranes .....	49
I.6. Objectifs de la thèse .....	51
I.7. Références .....	53

### **Partie II. Méthode d'élaboration des membranes et techniques de caractérisation ..... 61**

II.1. Introduction .....	61
II.2. Synthèse des poudres .....	61
II.2.1. Synthèse par voie solide .....	61
II.2.2. Synthèse par voie citrate .....	63
II.2.3. Techniques de caractérisation des poudres .....	65

II.3. Elaboration des membranes céramiques .....	65
II.3.1. Préparation des suspensions .....	66
II.3.2. Coulage en bande .....	67
II.3.3. Mise en forme des membranes .....	67
II.3.4. Densification des membranes.....	67
II.4. Mise en forme des architectures de membranes.....	69
II.4.1. Obtention d'un dépôt par électrophorèse.....	69
II.4.1.1. Principe.....	69
II.4.1.2. Suspension .....	69
II.4.1.3. Montage utilisé.....	70
II.4.1.4. Paramètres de dépôt.....	70
II.4.2. Obtention d'un support poreux et d'une couche poreuse par coulage en bande..	71
II.4.2.1. Choix de la nature de l'agent porogène utilisé .....	71
II.4.2.2. Elaboration des membranes .....	72
II.5. Caractérisation des performances électrochimiques des membranes.....	73
II.5.1. Technique expérimentale de mesure du module de Young .....	73
II.5.2. Dispositif expérimental de semi-perméabilité à l'oxygène sous un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène.....	74
II.5.3. Mesure du flux de semi-perméabilité et de l'activité chimique de l'oxygène .....	75
II.5.3.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène et jauge.....	75
II.5.3.2. Mesure de l'activité chimique à la surface de la membrane.....	76
II.5.4. Dispositif expérimental de semi-perméabilité à l'oxygène sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène.....	78
II.6. Références .....	81

## **Partie III. Semi-perméabilité à l'oxygène des ferrites de baryum et de lanthane ..... 87**

Introduction.....	87
-------------------	----

### **Sous partie 1 : Etude des matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ dopés et non dopés .....88**

III.1.1. Matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (BSF) .....	88
III.1.1.1. Caractérisation des poudres .....	88
III.1.1.2. Frittage des membranes .....	91
III.1.1.3. Performances électrochimiques des membranes.....	97
III.1.1.3.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes BSF .....	97
III.1.1.3.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène .....	98
III.1.1.3.3. Identification de l'étape limitante .....	101
III.1.1.4. Rappel des principaux résultats .....	103
III.1.2. Matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (BSFM, avec M = Cu, Co, Y, Ga) .....	104
III.1.2.1. Caractérisation des poudres .....	104
III.1.2.2. Frittage des membranes .....	106
III.1.2.3. Performances électrochimiques des membranes.....	108
III.1.2.3.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga).....	108

III.1.2.3.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène .....	109
III.1.2.3.3. Identification de l'étape limitante .....	111
III.1.2.4. Caractérisation post-analyse des membranes $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ .....	112
III.1.2.5. Rappel des principaux résultats .....	114
<b>Sous partie 2 : Etude des matériaux <math>La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}</math> non dopés .....</b>	<b>115</b>
III.2.1. Introduction.....	115
III.2.2. Caractérisation des poudres .....	115
III.2.3. Frittage des membranes.....	116
III.2.4. Performances électrochimiques des membranes sous gradient de pressions partielles d'oxygène élevé .....	119
III.2.4.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes LSF .....	119
III.2.4.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène .....	122
III.2.4.3. Identification de l'étape limitante .....	123
III.2.5. Performances électrochimiques du matériau LSF55 sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène.....	125
III.2.5.1. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène .....	126
III.2.5.2. Vérification expérimentale des formalismes décrivant le transport de l'oxygène .....	128
III.2.6. Rappel des principaux résultats.....	130
<b>Sous partie 3 : Etude des propriétés mécaniques des matériaux BSF(M) et LSF(M) ..</b>	<b>131</b>
III.3.1. Introduction.....	131
III.3.2. Mesure de module de Young.....	131
III.3.3. Rappel des principaux résultats.....	132
<b>Conclusion.....</b>	<b>133</b>
<b>Références.....</b>	<b>135</b>
<b>Partie IV. Semi-perméabilité des architectures de membranes .....</b>	<b>142</b>
IV.1. Introduction.....	142
IV.2. Caractérisations des membranes symétriques .....	143
IV.2.1. Caractérisations microstructurales de la membrane.....	143
IV.2.2. Performances électrochimiques de la membrane.....	144
IV.2.2.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène .....	144
IV.2.2.2. Energies d'activation des mécanismes limitants .....	146
IV.3. Caractérisations des membranes asymétriques .....	147
IV.3.1. Caractérisations microstructurales des membranes .....	148
IV.3.2. Performances électrochimiques des membranes asymétriques (type 2) .....	149
IV.3.2.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène .....	149
IV.3.2.1.1. Support poreux côté riche en oxygène .....	149
IV.3.2.1.2. Support poreux côté pauvre en oxygène .....	152

IV.3.2.2. Energies d'activation des mécanismes limitants .....	154
IV.3.3. Performances électrochimiques de la membrane asymétrique (type 3).....	156
IV.3.3.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène .....	157
IV.3.3.2. Energies d'activation des mécanismes limitants .....	159
IV.4. Conclusion.....	160
IV.5. Références .....	162
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>165</b>
<b>Publications.....</b>	<b>169</b>
<b>Communications orales.....</b>	<b>170</b>
<b>Nomenclature des symboles .....</b>	<b>171</b>

## Table des illustrations

Figure 1 : Représentation schématique d'une unité de séparation de l'air par cryogénie .....	24
Figure 2 : Représentation schématique du procédé de séparation de l'air par adsorption ....	25
Figure 3 : Représentation schématique du procédé chimique de séparation de l'air.....	26
Figure 4 : Représentation schématique d'une membrane polymérique pour la séparation de l'air .....	27
Figure 5 : Représentation schématique d'une membrane céramique dense pour la séparation de l'air .....	27
Figure 6 : Schéma de principe d'une membrane conductrice mixte pour la séparation de l'air .....	29
Figure 7 : Cahier des charges d'une membrane conductrice mixte pour la séparation de l'air .....	30
Figure 8 : Schéma de la structure pérovskite.....	31
Figure 9 : Schéma du transport de l'oxygène à travers une membrane semi-perméable .....	32
Figure 10 : Formalismes de cinétiques d'échanges de surface suivant la valeur de la différence de potentiels chimiques d'oxygène .....	37
Figure 11 : Schéma de la cellule permettant de mesurer l'activité de l'oxygène à la surface d'un conducteur mixte .....	38
Figure 12 : Evolution de $j_{des}$ en fonction de $\Delta E$ et de l'atmosphère.....	38
Figure 13 : Détermination de l'étape limitante en fonction de l'épaisseur de la membrane ...	39
Figure 14 : Schéma représentant les chutes de potentiel chimique de l'oxygène dans la membrane.....	40
Figure 15 : Comparaison entre les matériaux de membranes en fonction de leur conductivité ionique et de leur coefficient d'échanges de surface mesuré du côté de la membrane pauvre en oxygène à 900°C.....	43
Figure 16 : Comparaison entre les matériaux de membranes en fonction de leur semi-perméabilité à l'oxygène et leur stabilité chimique sous basses pressions partielles d'oxygène à 900°C .....	44
Figure 17 : Représentation schématique des différentes architectures de membranes céramiques pour la séparation de l'air .....	50
Figure 18 : Chemin de conduction des ions et des électrons au sein d'une membrane « dual-phase » .....	51
Figure 19 : Membrane combinant les 3 architectures décrites .....	51
Figure 20 : Protocole de préparation des poudres par voie solide .....	62
Figure 21 : Micrographie de la poudre de composition $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ obtenue par voie solide avant attrition .....	63
Figure 22 : Protocole de préparation des poudres par voie citrate .....	64

Figure 23 : Micrographie de la poudre de composition $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ obtenue par voie citrate avant attrition .....	65
Figure 24 : Protocole d'élaboration des membranes.....	66
Figure 25 : Dispositif d'un banc de coulage en bande.....	67
Figure 26 : Cycle de déliantage/pré-frittage des membranes.....	68
Figure 27 : Principe des dépôts électrophorétiques .....	69
Figure 28 : Dispositif de dépôt par électrophorèse.....	70
Figure 29 : Cycle de calcination des dépôts .....	71
Figure 30 : Micrographies des agents porogènes a) amidon de maïs b) farine de bois.....	72
Figure 31 : Schéma des différentes architectures proposées .....	73
Figure 32 : Dispositif expérimental permettant de mesurer les performances électrochimiques des membranes sous un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène .....	74
Figure 33 : Schéma de la jauge électrochimique à oxygène .....	75
Figure 34 : Schéma du système de microélectrodes .....	76
Figure 35 : Profil du saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane .....	78
Figure 36 : Schéma d'une cellule électrochimique pour les mesures de perméabilité à l'oxygène (d'après Figueiredo et coll. [18]) .....	80
Figure 37 : Dispositif expérimental permettant de mesurer les performances électrochimiques des membranes sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène .....	80
Figure 38 : Diffractogrammes des poudres $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , avec $0 \leq x \leq 1$ .....	89
Figure 39 : Valeur du paramètre de maille des matériaux BSF .....	89
Figure 40 : Diffractogrammes de la poudre BSF46 avant et après attrition et traitement thermique .....	90
Figure 41 : Courbes dilatométriques des échantillons BSF55 et BSF73 sous air et sous azote .....	92
Figure 42 : Diffractogramme sous air de la poudre BSF73 entre 30°C et 900°C.....	93
Figure 43 : Diffractogramme sous azote de la poudre BSF73 entre 30°C et 850°C .....	94
Figure 44 : Structures du matériau BSF73 entre 30°C et 850°C sous différentes atmosphères .....	95
Figure 45 : Microstructure des membranes a) BSF91 b) BSF55 c) BSF37 d) BSF19 et e) SF .....	96
Figure 46 : Dépendance du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les membranes BSF denses sous un gradient air ( $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ )/argon ( $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) .....	98
Figure 47 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de $1/T$ pour les membranes BSF37, BSF55 et BSF91.....	102

Figure 48 : Profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers les membranes BSF à 800°C .....	102
Figure 49 : Diffractogramme sous air de la poudre BSF55 entre 400°C et 900°C.....	103
Figure 50 : Diffractogrammes des poudres BSFM (avec M = Co, Cu, Y et Ga) .....	105
Figure 51 : Evaluation de la température de frittage des membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga) .....	106
Figure 52 : Microstructure des membranes a) BSFCo5582 b) BSFGa5582 c) BSFY5582..	107
Figure 53 : Dépendance du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les membranes BSF et BSFM (avec M = Co, Y et Ga) denses sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> ) /argon (200 mL.min <sup>-1</sup> ).....	109
Figure 54 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T pour les membranes BSFM (avec M = Co, Ga et Y).....	111
Figure 55 : Profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers les membranes BSFM (avec M = Co, Ga et Y) à 900°C .....	112
Figure 56 : Analyse EDS d'une membrane BSFCo5582 a) surface de la membrane, b) volume de la membrane zone colorée en bleu et c) volume de la membrane zone non colorée .....	113
Figure 57 : Diffractogramme de la membrane BSFCo5582 après frittage.....	114
Figure 58 : Diffractogrammes des poudres LSF .....	116
Figure 59 : Evaluation de la température de frittage des membranes LSF (palier de 4h)....	118
Figure 60 : Microstructure des membranes a) LSF37 b) LSF55 c) LSF73 d) LSF91.....	119
Figure 61 : Dépendance du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les membranes denses LSF sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon (200 mL.min <sup>-1</sup> ) .....	121
Figure 62 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T pour les membranes LSF .....	124
Figure 63 : Profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers les membranes LSF à 900°C .....	125
Figure 64 : Evolution des coefficients D <sub>O</sub> , k <sub>i</sub> et k <sub>d</sub> avec la pression partielle d'oxygène à 900°C pour les matériaux LSF55 et LSFCo6482.....	127
Figure 65 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de transport D <sub>O</sub> , k <sub>i</sub> et k <sub>d</sub> en fonction de 1/T à 900°C sous un gradient de pressions partielles d'oxygène = 0,21/0,48 atm. pour les matériaux LSF55 et LSFCo6482 .....	128
Figure 66 : Courbes expérimentales entre le flux d'oxygène et le gradient de potentiels chimiques de l'oxygène (force motrice : Δμ <sub>O2</sub> ) pour les trois principales étapes de transport (incorporation, diffusion et désorption d'oxygène) à travers la membrane LSF55 à 900°C sous un gradient (0,21 / de 0,21 à 0,48 atm.) de pressions partielles d'oxygène .....	130
Figure 67 : Schéma des architectures élaborées.....	143
Figure 68 : Microstructure de la surface a) et b) et de la tranche de l'architecture c) .....	144

Figure 69 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers l'architecture de type 1 et la membrane dense LSGa5573 sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon .....	145
Figure 70 : Courbe d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T pour l'architecture de type 1 .....	147
Figure 71 : Microstructures vues en coupe des architectures AM-2 a) et b), FB-2 c) et d) et FB-2-FB e) .....	149
Figure 72 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les architectures de type 2 sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon (200 mL.min <sup>-1</sup> ) lorsque le support poreux est en contact avec le côté riche en oxygène.....	150
Figure 73 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les architectures de type 2 sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon (200 mL.min <sup>-1</sup> ).....	153
Figure 74 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T pour les architectures de type 2.....	155
Figure 75 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers l'architecture de type 3 sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon (200 mL.min <sup>-1</sup> ).....	158
Figure 76 : Courbe d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T pour l'architecture de type 3 .....	159
Figure 77 : Bilan de la démarche et des résultats obtenus lors de ces travaux de thèse ....	168

## Table des tableaux

---

Tableau 1 : Caractéristiques des procédés de séparation de l'air .....	28
Tableau 2 : Caractéristiques des éléments chimiques les plus utilisés en site B.....	41
Tableau 3 : Caractéristiques des dopants utilisés .....	45
Tableau 4 : Performances électrochimiques à 900°C des matériaux prometteurs à base de baryum et cobalt sous forme de disques (MD) ou de fibres creuses (FC) étudiés dans la littérature ces dernières années .....	46
Tableau 5 : Performances électrochimiques à 900°C des nouveaux matériaux sans cobalt sous forme de membranes denses étudiés dans la littérature ces dernières années .....	48
Tableau 6 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres en voie solide.....	62
Tableau 7 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres en voie citrate .....	64
Tableau 8 : Caractéristiques d'une suspension pérovskite pour le procédé de coulage en bande .....	66
Tableau 9 : Conditions de pré-frittage des membranes .....	68
Tableau 10: Caractéristiques d'une suspension pérovskite pour le procédé d'électrophorèse .....	70
Tableau 11 : Caractéristiques des agents porogènes utilisés .....	71
Tableau 12 : Caractéristiques de la suspension LSFGa5573 sans agent porogène pour le procédé de coulage en bande .....	72
Tableau 13 : Caractéristiques de la suspension LSFGa5573 avec agent porogène pour le procédé de coulage en bande .....	73
Tableau 14 : Densité des poudres BSF .....	90
Tableau 15 : Résultats ICP des différentes poudres BSF synthétisées .....	91
Tableau 16 : Valeurs de CDT des matériaux BSF, BSFCo5528 et SCF82 .....	93
Tableau 17 : Conditions de frittage des membranes BSF.....	95
Tableau 18 : Taille des grains des membranes BSF frittées .....	96
Tableau 19 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour les membranes BSF et BSFCo5528 à 850°C .....	98
Tableau 20 : Coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface pour les membranes BSF et BSFCo5528 à 850°C et 800°C .....	100
Tableau 21 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les membranes BSF et BSFCo5528 .....	103
Tableau 22 : Densité des poudres BSFM (avec M = Co, Cu, Y et Ga).....	105
Tableau 23 : Conditions de frittage des membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga) frittées .....	106

Tableau 24 : Taille des grains des membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga) .....	108
Tableau 25 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour les membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga), BSF et BSFCo5528 à 850°C et 900°C.....	109
Tableau 26 : Coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface pour les membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga), BSF et BSFCo5528 à 850°C et 900°C .....	110
Tableau 27 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les membranes BSFM (avec M = Co, Ga et Y) et BSFCo5528 .....	112
Tableau 28 : Densité des poudres LSF .....	116
Tableau 29 : Températures de transitions de phase des matériaux LSF et variation de volume associée [44].....	117
Tableau 30 : Conditions de frittage des membranes LSF .....	118
Tableau 31 : Taille des grains des membranes LSF frittées .....	119
Tableau 32 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour les membranes LSF, LSFGa5573 et LSFCo6482 à 900°C .....	121
Tableau 33 : Coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface pour les membranes LSF, LSFGa5573 et LSFCo6482 à 900°C.....	122
Tableau 34 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les membranes LSF, LSFGa5573 et LSFCo6482 .....	125
Tableau 35 : Mesures des coefficients $D_O$ , $k_i$ et $k_d$ (à 900°C et évalués pour $p_{O_2} \approx 0,1$ atm.) pour les matériaux LSF55 et LSFCo6482, obtenues sous un faible gradient et un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène .....	126
Tableau 36 : Module de Young avec et sans correction des matériaux LSF, LSFM (M = Co, Ga), BSF et BSFM (M = Co, Ga, Y).....	132
Tableau 37 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers des architectures de membranes de type 1 et des membranes denses sans dépôt à 900°C .....	146
Tableau 38 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour la membrane dense LSFGa5573 et pour des architectures constituées d'une membrane dense LSFGa5573 et d'un dépôt .....	147
Tableau 39 : Caractéristiques des membranes asymétriques étudiées dans ce travail.....	148
Tableau 40 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les architectures de type 2 à 900°C élaborées dans ce travail sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon (200 mL.min <sup>-1</sup> )	151
Tableau 41 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers des architectures de type 2 et des membranes denses à 900°C lorsque le support poreux est en contact avec le côté riche en oxygène.....	151
Tableau 42 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les architectures de type 2 élaborées dans ce travail à 900°C sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon (200 mL.min <sup>-1</sup> ) .....	153
Tableau 43 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour une architecture de type 2 élaborée à partir d'une membrane dense LSFGa5573 et pour la membrane dense LSFGa5573 à 900°C sous un gradient air (100 mL.min <sup>-1</sup> )/argon (200 mL.min <sup>-1</sup> ).....	154

Tableau 44 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les architectures de membranes supportées étudiées dans ce travail.....	155
Tableau 45 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour des architectures de membranes supportées et des membranes denses .....	156
Tableau 46 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers des architectures de type 3 et des membranes denses .....	158
Tableau 47 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour des architectures de type 3 et des membranes denses.....	160

# Introduction générale

## Introduction générale

---

En 2017, la consommation énergétique mondiale s'élevait à 13,5 milliards de tonnes d'équivalent pétrole, soit une augmentation de 2% depuis 2016 et 40% depuis 2000. Les énergies fossiles représentent encore plus de 80% de la consommation d'énergie dans le monde et les énergies renouvelables seulement 3,5%. Il devient nécessaire de développer progressivement les énergies renouvelables afin de diminuer les émissions de gaz à effet de serre, notamment les émissions de dioxyde de carbone. Celles-ci ont, en effet, augmenté de plus de 53% depuis 1990.

Une des solutions envisagées afin de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> est l'utilisation d'hydrogène comme vecteur énergétique à la place des hydrocarbures. L'hydrogène peut être utilisé pour alimenter des piles à combustible qui produisent ainsi de l'électricité et émettent de la chaleur et de l'eau. Ces piles peuvent être alors utilisées dans le domaine des transports (camions, voitures, vélos, ...), et dans le domaine des télécommunications (ordinateurs, téléphones, ...). Elles sont facilement adaptables à de multiples équipements et de toutes tailles. La production d'hydrogène dit « vert » (sans émissions de CO<sub>2</sub>) reste le principal enjeu pour son déploiement comme vecteur énergétique. L'électrolyse de l'eau à partir d'énergie renouvelable est une des pistes les plus prometteuses à ce jour. Il faudra néanmoins plusieurs décennies pour que des capacités de production de plusieurs dizaines de GW soient opérationnelles. L'amélioration des procédés existants reste donc un axe important de développement.

Actuellement, des millions de mètres cubes d'hydrogène par heure sont produits pour les industries chimiques et le raffinage. L'essentiel de cet hydrogène est produit par vaporeformage du méthane et water gas shift. Ces procédés nécessitent de hautes températures (750-900°C) car la réaction de vaporeformage est endothermique.

Une première piste pour décarboner partiellement l'hydrogène est d'utiliser du bio-méthane. Cependant les quantités nécessaires ne sont pas compatibles avec les besoins industriels. Une deuxième piste est de purifier et séquestrer le CO<sub>2</sub> produit. Les technologies sont disponibles et les sites de séquestration identifiés. Plusieurs projets sont en cours de réalisation. Une troisième piste est de coupler les réactions d'oxydation partielle et de reformage du méthane dans un même réacteur afin de réduire la consommation énergétique globale du système. Ceci nécessite l'introduction d'oxygène dans le système.

Actuellement, l'oxygène est produit majoritairement par distillation cryogénique. Ce procédé est robuste, éprouvé et consomme essentiellement de l'électricité. Depuis plusieurs années, les membranes céramiques sont étudiées car elles pourraient produire l'oxygène in situ à haute température. En effet, les membranes céramiques denses permettent en une seule étape de séparer l'oxygène de l'air à des températures d'environ 900°C. La forte intégration thermique des deux procédés (production de l'oxygène et vaporeformage et/ou oxydation partielle) pourrait être un avantage en terme de consommation énergétique globale. Les matériaux utilisés pour produire ce type de membranes sont essentiellement des conducteurs mixtes présentant à la fois une conduction ionique et électronique. Cette conduction mixte, associée à une différence de pression partielle d'oxygène entre les deux faces de la membrane, assure le transfert de l'oxygène à travers la membrane (appelé semi-perméabilité de l'oxygène) et permet ainsi la séparation de l'oxygène de l'air.

Cependant, à l'heure actuelle, le coût des membranes céramiques dépasse largement le coût d'une unité de production par distillation cryogénique. En effet, les flux d'oxygène produits par la technologie membranaire ne sont pas suffisamment importants pour répondre au cahier des charges industrielles. Il est donc nécessaire de trouver le meilleur compromis coût / performances.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration qui a commencé dans les années 2000 entre l'Institut de Recherche sur les CERamiques (IRCER) et la société Air Liquide. Cette collaboration a mené à la création d'un laboratoire commun IRCER/Air Liquide en octobre 2005.

Les travaux antérieurs menés au laboratoire ont permis de sélectionner le matériau de membrane de composition  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  qui présente actuellement le meilleur compromis entre les différents critères du cahier des charges, en particulier en raison de sa stabilité chimique sous faible pression partielle d'oxygène et sa conductivité ionique élevée à 900°C. Aujourd'hui, les flux mesurés à travers ce matériau de membrane restent, cependant, très inférieurs à ceux nécessaires pour envisager un déploiement industriel. Ils sont principalement limités par les cinétiques d'échanges de surface entre le gaz et la membrane. Ces performances pourraient être améliorées par l'ajout d'un dépôt de surface ou de couches poreuses. Cependant, en raison du coût très élevé du gallium, le développement industriel de telles membranes est peu probable.

Ainsi, avec pour objectif d'optimiser les performances de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes, nos travaux ont, dans un premier temps, porté sur l'étude de matériaux de membranes de compositions à base de strontium et de fer sans gallium. Deux familles de composés ont été considérées : des ferrites de baryum partiellement substituées par du strontium de formulation  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  et des ferrites de lanthane partiellement substituées par du strontium de formulation  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Pour étudier et comprendre les phénomènes de transport de l'oxygène, nous utilisons un banc d'essai développé au laboratoire qui permet de dissocier les étapes du transport de l'oxygène (échanges de surface et diffusion volumique de l'oxygène). Cette compréhension nous a permis d'établir des modèles décrivant le transport de l'oxygène à travers la membrane ainsi que de proposer, d'élaborer et de caractériser des architectures de membranes à partir du matériau de membrane de composition  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ . Dans un deuxième temps, nous avons ainsi caractérisé des architectures de membranes développées à partir d'un dépôt de surface ou de couches poreuses afin d'obtenir des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés à travers la membrane.

Ce manuscrit s'organise en quatre parties :

La partie I introduit le cadre de l'étude et le contexte industriel. Il présente l'utilisation de l'oxygène dans le milieu industriel et les différentes méthodes de production. Cette partie décrit la technologie membranaire, les verrous technologiques et les solutions qui peuvent être envisagées afin d'améliorer les performances des membranes céramiques. Un état de l'art sur les nouveaux matériaux a également été établi afin de justifier les matériaux étudiés dans ce travail de thèse.

La partie II présente les différentes méthodes de synthèse et les différentes méthodes de caractérisation des matériaux ainsi que le protocole d'élaboration des membranes. Il présente également la technique originale utilisée pour mesurer les flux de semi-perméabilité à l'oxygène, mais également pour caractériser les matériaux à travers la mesure des coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface.

La partie III est consacrée à l'étude de deux principales familles de matériaux, les ferrites de lanthane et les ferrites de baryum dopées avec du strontium en site A. Tout d'abord, pour chaque famille de matériaux, une étude de frittage est réalisée afin d'obtenir des membranes denses à plus de 95%. Dans un deuxième temps, les membranes élaborées à partir de ces matériaux sont caractérisées afin de mieux comprendre les phénomènes de transport de l'oxygène à travers la membrane et de déterminer les mécanismes limitant le transport de l'oxygène.

Cette partie est ainsi découpée en trois sous parties : la première présente l'étude réalisée sur les matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  dopés et non dopés, la deuxième est consacrée à l'étude effectuée sur les matériaux  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  et la troisième présente brièvement des résultats de mesure du module de Young afin de comparer les conducteurs mixtes étudiés en terme de propriétés mécaniques.

La partie IV est dédiée à l'étude de trois architectures de membranes élaborées à partir des résultats de la partie III et des données de la littérature. Les performances de ces architectures de membranes sont étudiées afin de comprendre et d'optimiser les propriétés de transport de l'oxygène à travers la membrane. Cette partie souligne également une des limites actuelles de la technologie membranaire.

# Partie I

## Contexte économique et introduction à la technologie membranaire

## Partie I. Contexte économique et introduction à la technologie

<b>membranaire .....</b>	<b>23</b>
I.1. Contexte économique .....	23
I.1.1. Histoire et production de l'oxygène .....	23
I.1.2. Production d'oxygène par séparation de l'air .....	24
I.1.2.1. Séparation cryogénique de l'air .....	24
I.1.2.2. Adsorption par modulation en pression .....	25
I.1.3. Procédé chimique.....	26
I.1.4. Membranes pour la séparation de l'oxygène .....	26
I.1.4.1. Membranes polymériques .....	26
I.1.4.2. Membranes à transport d'oxygène (OTM).....	27
I.1.5. Etude comparative des procédés .....	27
I.2. Généralités sur les membranes denses .....	29
I.2.1. Fonctionnement d'une membrane .....	29
I.2.2. Cahier des charges .....	29
I.3. Mécanismes de transport de l'oxygène .....	31
I.3.1. La diffusion en volume de l'oxygène .....	32
I.3.2. Les échanges de surface.....	33
I.3.2.1. Modèle basé sur la théorie de Wagner.....	34
I.3.2.2. Modèles d'échanges de l'oxygène à la surface de la membrane.....	34
I.3.2.3. Nouveaux modèles construits à partir des précédents .....	35
I.3.2.4. Mesure de l'activité de l'oxygène à la surface d'un conducteur mixte .....	37
I.3.3. Identification de l'étape limitant le transport de l'oxygène .....	38
I.4. Choix du matériau de membrane .....	40
I.4.1. Performances des matériaux étudiés .....	40
I.4.2. Performances des nouveaux matériaux.....	44
I.4.2.1. Matériaux à base de cobalt .....	44
I.4.2.2. Matériaux sans cobalt .....	47
I.5. Architectures de membranes .....	49
I.6. Objectifs de la thèse .....	51
I.7. Références .....	53

## Partie I. Contexte économique et introduction à la technologie membranaire

---

### I.1. Contexte économique

#### I.1.1. Histoire et production de l'oxygène

L'oxygène de symbole O et de numéro atomique 8 a été découvert en 1772 par le suédois Carl Wilhelm Scheele et en 1774 par le britannique Joseph Priestley. Cet élément n'a cependant obtenu son nom qu'en 1777 par le français Antoine Lavoisier. C'est le troisième élément chimique le plus abondant dans l'univers derrière l'hydrogène et l'hélium et le plus abondant de l'écorce terrestre. Il peut être considéré comme l'un des éléments fondamentaux de la chimie et de la biochimie [1]. Il a, en effet, un rôle capital dans le cycle de vie des hommes et des animaux sous forme de molécule de dioxygène et est présent dans de nombreux composés (l'eau, les sucres, le gaz carbonique...). Sur terre, on le retrouve sous plusieurs états : gazeux dans l'air (21% du volume total de l'atmosphère), liquide sous forme d'eau dans les océans lorsqu'il est combiné avec l'hydrogène et solide dans l'écorce terrestre sous forme d'oxydes et de silicates.

L'oxygène est utilisé dans de nombreux domaines industriels et celui de la santé [2][3]. On le trouve dans les secteurs de l'automobile et de la métallurgie pour le découpage laser et l'oxycoupage et en sidérurgie pour produire de l'acier et enrichir l'air des hauts fourneaux. Dans le secteur du raffinage, l'oxygène permet de produire du dihydrogène à partir de l'oxydation partielle du méthane. Il est retrouvé également dans la production de composants électroniques pour oxyder des matériaux ou brûler des résines photosensibles. En chimie, il sert à la fusion du verre et à la fabrication du plastique. En biologie, il est utilisé pour purifier l'eau et conditionner les aliments sous atmosphère modifiée. Dans l'industrie du papier, il peut servir à blanchir la pâte à papier.

Le secteur des gaz industriels comporte trois acteurs principaux : Air Liquide (France), Linde plc (Irlande, résultat de la fusion de Linde AG en Allemagne et de Praxair aux Etats-Unis finalisée en octobre 2018) et Air Products (Etats-Unis). D'autres acteurs mondiaux ou régionaux peuvent être cités comme Taiyo Nippon Sanso et Air Water (Japon), PAG et Hangzhou Hangyang (Chine) et Messer (Allemagne) [4].

Air Liquide, créé en 1902, est présent dans 80 pays et sert plus de 3,6 millions de clients et de patients. Cette entreprise détient 336 grandes unités de séparation des gaz respectueuses de l'environnement en 2018. Grâce à Air Liquide et à Sasol, la plus grande unité d'oxygène du monde a été inaugurée fin 2017 sur le site de Secunda, en Afrique du Sud [5]. Sa capacité totale est de 5000 tonnes d'oxygène par jour et permet de réduire de plus de 20% la consommation annuelle d'électricité. En 2018, d'après le document de référence d'Air Liquide [4], l'émission de 15,5 Mt de CO<sub>2</sub> a pu être évitée : 4,6 Mt grâce à l'efficacité industrielle d'Air Liquide et 10,9 Mt grâce à l'utilisation de l'oxygène dans le procédé d'oxycombustion. Par ailleurs, Air Liquide a purifié 3,5 Mt de CO<sub>2</sub> qui ont ensuite été fournies à des clients afin d'être utilisées dans diverses applications telles que les serres ou l'industrie alimentaire. Par ailleurs, la majorité de l'hydrogène produit industriellement sert à faire de l'ammoniac pour la synthèse d'engrais ou d'explosif.

## I.1.2. Production d'oxygène par séparation de l'air

Différentes méthodes de séparation de l'air sont exploitées industriellement. Le choix de la technologie utilisée va dépendre du type d'installation, du degré de pureté de l'oxygène souhaité, du coût de production et de la quantité d'oxygène à produire. Actuellement, la technique la plus utilisée est la distillation cryogénique de l'air.

### I.1.2.1. Séparation cryogénique de l'air

En 1895, Carl von Linde, ingénieur allemand, met au point un protocole pour liquéfier l'air basé sur la compression et la décompression de l'air. En réchauffant progressivement cet air liquide refroidit par la décompression, il réussit à obtenir de l'azote et de l'oxygène. Il imagine ainsi le procédé « double colonne-Linde » quelques années plus tard. Il est le fondateur des entreprises Linde AG et Praxair. En France, durant la même période, Georges Claude, chimiste et physicien, invente un procédé de liquéfaction de l'air en utilisant l'effet Joule Thomson qui améliore le rendement de celui imaginé par Linde. Georges Claude réalise ainsi la séparation par distillation fractionnée de l'oxygène, de l'azote, et de l'argon [6]. Cette découverte est à l'origine de la fondation de l'entreprise Air Liquide, en 1902. Au 20<sup>ème</sup> siècle, cette technologie n'a cessé de s'améliorer, si bien qu'actuellement, les unités de séparation d'air peuvent produire jusqu'à 6000 tonnes par jour d'oxygène dont la pureté peut atteindre jusqu'à 99,8% [7]. Cette technique est actuellement la plus efficace et la plus rentable. C'est également la seule permettant de séparer efficacement les gaz (oxygène, azote et argon).

Ce procédé de séparation de l'air par cryogénie est schématisé en figure 1 et se base sur 4 étapes majeures [8]. L'air est d'abord comprimé à une pression d'environ 6 bars après filtration et élimination des poussières puis subit un traitement de purification afin d'enlever les impuretés comme l'eau, le CO<sub>2</sub> et les hydrocarbures. L'air purifié est ensuite refroidi dans l'échangeur à des températures très basses de l'ordre de -200°C et amené dans les colonnes de distillation où il est séparé en oxygène, azote et argon. Les gaz liquéfiés produits peuvent être alors comprimés à haute pression, puis livrés aux clients.

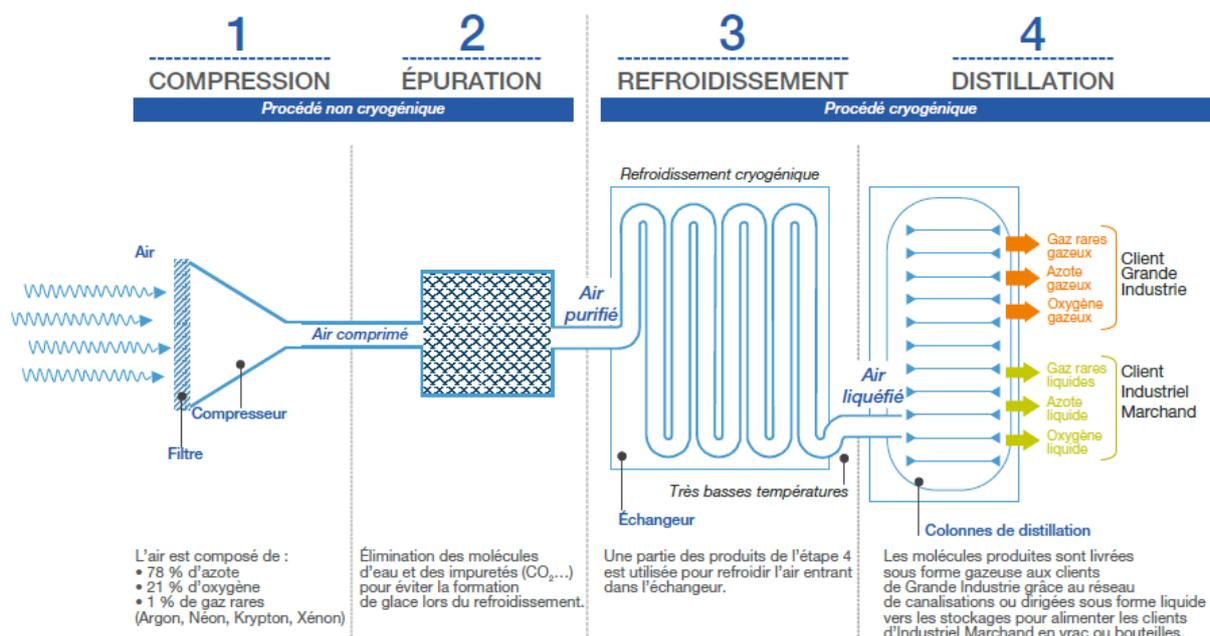


Figure 1 : Représentation schématique d'une unité de séparation de l'air par cryogénie

### I.1.2.2. Adsorption par modulation en pression

Cette technologie a débuté dans les années 1930 grâce aux premiers travaux de Finlayson et Sharp (British Celanese Limited, Angleterre), Hasche et Dargan (American Smelting and Refining Co, Etats-Unis) et Perley (Etats-Unis). Cette technologie a cependant pris de l'ampleur à partir de 1960 lorsque P. Guerin de Montgareuil et D. Domine de la société Air Liquide ont déposé un brevet. Cette technique est basée sur la capacité de certains solides (adsorbant) à capter des molécules de gaz (adsorbat) à leur surface. Le plus souvent, les interactions entre adsorbant et adsorbat, de nature électrostatique, sont faibles et réversibles ; on parle alors de physisorption. Parmi les solides utilisés pour adsorber l'azote, les zéolithes peuvent être citées. Constitués d'un squelette cristallin alumino-silicaté, ces adsorbants appartiennent à la famille des tamis moléculaires grâce à la présence de micropores (taille inférieure à 2 nm) et piègent ainsi les molécules d'azote. Ils présentent une bonne sélectivité même si leur capacité d'adsorption est limitée par leur surface spécifique inférieure à  $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [9].

Cette technologie, représentée en figure 2, fonctionne en général avec plusieurs lits de zéolithe afin d'avoir un débit continu de gaz et se fait à basse température ( $< 50^\circ\text{C}$ ) [8]. L'air est d'abord filtré afin d'évacuer les poussières et pressurisé. Il entre alors par le bas du premier lit de zéolithe. L'azote est ainsi adsorbé et le flux d'oxygène sort par le haut du lit. Lorsque ce lit est saturé, l'air est envoyé vers le deuxième lit et la régénération du premier lit peut commencer. De l'air sous basse pression est envoyé dans le lit afin de provoquer la désorption de l'azote.

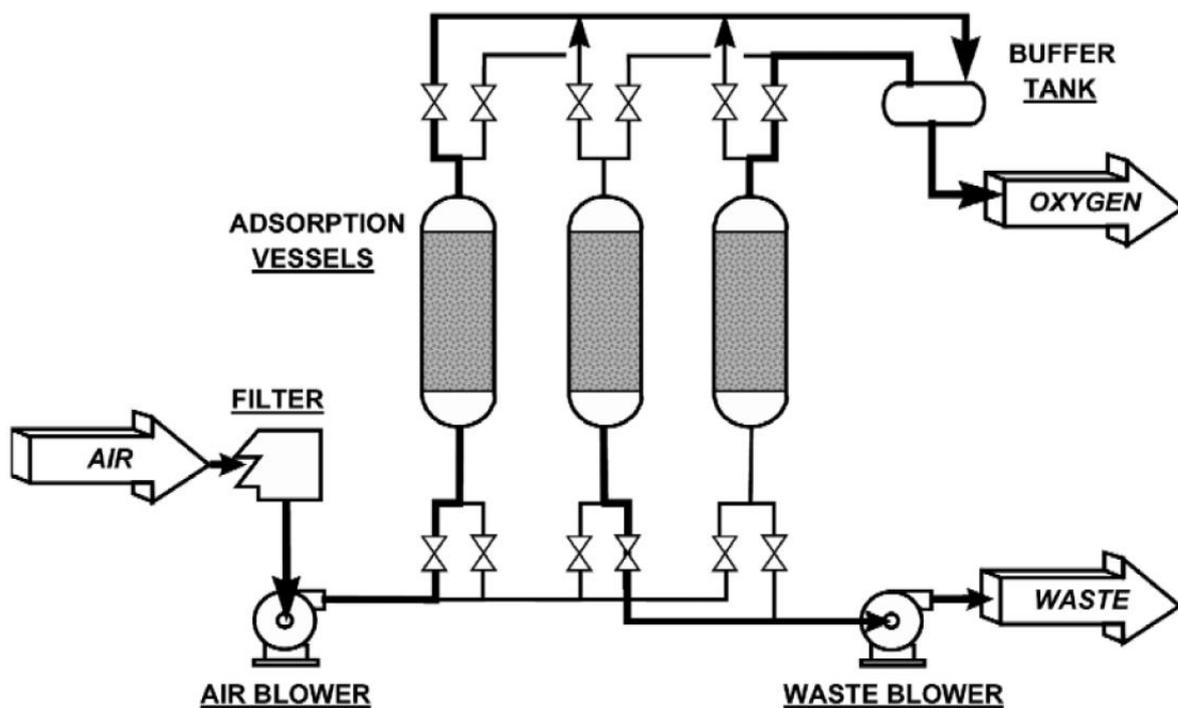


Figure 2 : Représentation schématique du procédé de séparation de l'air par adsorption

### I.1.3. Procédé chimique

Ce procédé, présenté en figure 3, est similaire à la méthode de séparation de l'air par adsorption [8]. Cependant, il est basé sur la capacité d'un sel fondu à absorber l'oxygène et fonctionne avec seulement deux lits d'absorbant. L'air est d'abord comprimé et traité pour enlever l'eau et le dioxyde de carbone. L'air propre et sec est ensuite chauffé entre 500 et 700°C et s'écoule ensuite à travers le lit de sel fondu (absorbeur) jusqu'à saturation du lit. Durant cette étape, l'oxygène réagit chimiquement avec le sel fondu et est ainsi enlevé du flux d'air enrichi alors en azote. Le sel riche en oxygène s'écoule ensuite dans le désorbeur où il est chauffé et réduit en pression afin de provoquer la désorption de l'oxygène. L'oxygène gazeux quittant le lit est alors comprimé à la pression de livraison afin d'être fourni aux clients. Le sel ainsi pauvre en oxygène est réinjecté dans l'absorbeur afin de fermer la boucle.

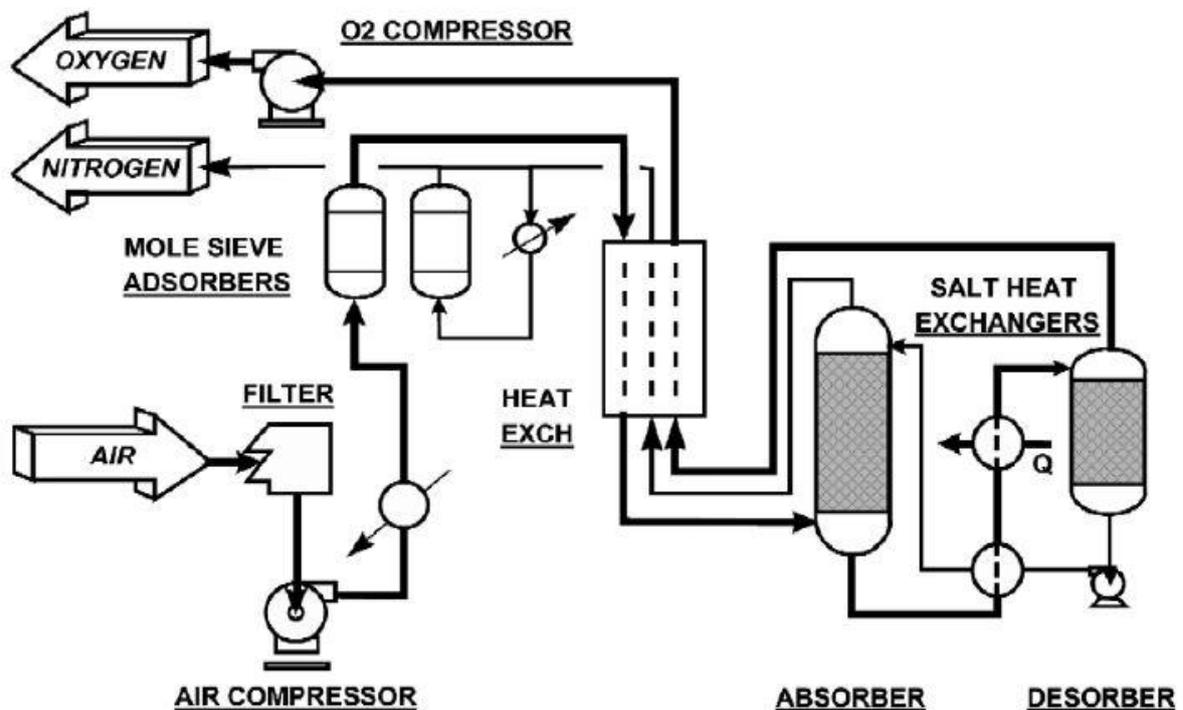


Figure 3 : Représentation schématique du procédé chimique de séparation de l'air

### I.1.4. Membranes pour la séparation de l'oxygène

Il existe deux grandes familles de membranes pour séparer l'oxygène de l'air : les membranes polymériques et les membranes céramiques.

#### I.1.4.1. Membranes polymériques

Les procédés membranaires utilisant des membranes polymériques sont basés sur la différence de vitesse de diffusion de l'oxygène et de l'azote à travers la membrane. La vitesse de perméabilité d'une espèce à travers la membrane polymérique est la résultante de sa diffusivité et de sa solubilité dans le polymère. La membrane est alimentée par un flux d'air à haute pression. L'oxygène va traverser préférentiellement la membrane. Le degré de sélectivité de l'oxygène et la quantité d'oxygène qui traverse la membrane vont dépendre du matériau de membrane et déterminent l'économie des systèmes à membranes. Cette technologie, représentée en figure 4, permet seulement d'obtenir un air enrichi en oxygène

(25-50%) qui peut être utilisé dans le procédé d'oxycombustion [8]. La séparation membranaire utilisant des membranes polymériques est cependant très attractive car elle fonctionne à une température proche de l'ambiante et en continu.

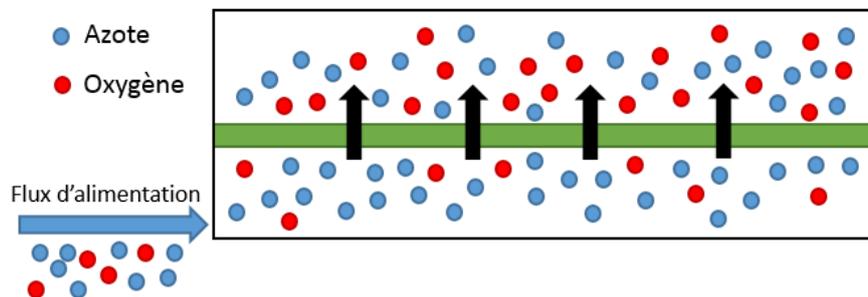


Figure 4 : Représentation schématique d'une membrane polymérique pour la séparation de l'air

#### I.1.4.2. Membranes à transport d'oxygène (OTM)

Ces membranes céramiques produisent de l'oxygène grâce au passage des ions  $O^{2-}$  à travers la structure cristalline du matériau de membrane. Le passage des ions est assuré par l'application d'un gradient de pressions partielles d'oxygène. Cette différence de pressions partielles de part et d'autre de la membrane constitue ainsi la force électromotrice du transport de l'oxygène. Il existe plusieurs architectures de membranes permettant d'améliorer les performances d'une membrane dense, représentée en figure 5 ; ces différentes architectures seront présentées ultérieurement dans la section 5. Deux grandes catégories de matériaux céramiques sont principalement utilisées dans ces architectures de membranes : les conducteurs ioniques et les conducteurs mixtes.

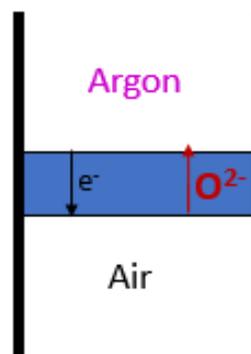


Figure 5 : Représentation schématique d'une membrane céramique dense pour la séparation de l'air

#### I.1.5. Etude comparative des procédés

La difficulté à trouver des données chiffrées dans la littérature ne nous a pas permis d'établir une étude complète comparative et quantitative des procédés. Néanmoins, quelques données sur la capacité de production d'oxygène et les coûts économiques et énergétiques ont pu être trouvées [10]. Elles sont répertoriées dans le tableau 1. Ainsi, la séparation cryogénique de l'air apparaît comme le procédé le plus viable industriellement et le plus utilisé actuellement. Cette méthode permet d'obtenir de très grandes quantités d'oxygène de grande pureté. Elle présente cependant un inconvénient majeur : le coût lié à une consommation importante d'énergie lors de son fonctionnement. Une solution à faible coût est l'utilisation de membranes polymériques. Fonctionnant à une température proche de l'ambiante et en continu, elles

consomment peu d'énergie. La pureté de l'oxygène est, en revanche, très faible, de l'ordre de 40%. Elles permettent ainsi seulement d'obtenir un air riche en oxygène utilisable pour l'oxycombustion. Les membranes céramiques apparaissent donc comme la solution alternative la plus adéquate pour produire de l'oxygène pur. Actuellement, elles ne sont cependant pas viables industriellement car les performances des membranes céramiques en termes de flux de semi-perméabilité à l'oxygène sont trop faibles pour être rentables économiquement devant la séparation cryogénique. La faible durée de vie des membranes est également un verrou à lever afin de pouvoir commercialiser le procédé membranaire ; elles doivent en effet être capables de fonctionner pendant plusieurs heures à 800-1000°C. Il est donc nécessaire d'augmenter les performances électrochimiques des membranes céramiques ainsi que leurs stabilités chimique et dimensionnelle sous atmosphère réductrice et à haute température.

Tableau 1 : Caractéristiques des procédés de séparation de l'air

Procédé	Pureté (%)	Procédé continu ou discontinu	Nombre d'étapes	Capacité de production (tonnes/jour)	Coût de l'installation (kWe)	Consommation d'énergie (kWh/TO <sub>2</sub> )	Température
Adsorption	90-95	Discontinu	Plusieurs	20-100	-	-	Haute
Cryogénie	≥ 99	-	Plusieurs	100-300	\$ 310-500	245-670	Haute
Membrane céramique	≥ 99	Continu	1	-	\$ 260-295	100-655	Haute
Membrane polymérique	≤ 40	Continu	1	-	-	-	Ambiante

## I.2. Généralités sur les membranes denses

### I.2.1. Fonctionnement d'une membrane

Le fonctionnement d'une membrane céramique, représenté en figure 6, repose sur le phénomène de semi-perméabilité à l'oxygène. La membrane sépare deux chambres présentant un gradient de pressions partielles d'oxygène. La première chambre est balayée par un flux d'air avec une pression partielle d'oxygène de 0,21 atm et la deuxième est balayée par un flux de gaz présentant une faible pression partielle d'oxygène ( $< 0,21$  atm). Le gaz utilisé en milieu industriel est du méthane afin de produire du syngaz. Au laboratoire, par souci de facilité, on utilise de l'argon avec une pression partielle d'oxygène ( $p_{O_2}$ ) de  $10^{-6}$  atm ; mais il est également possible d'utiliser d'autres gaz comme de l'hélium ou du dioxyde de carbone ( $p_{O_2}=10^{-14}$ ) pour produire un gradient de pressions partielles d'oxygène entre les deux chambres. La membrane est donc soumise à un gradient d'activités de l'oxygène qui constitue la force motrice du transport de l'oxygène. L'oxygène migre alors à travers la membrane du côté riche en oxygène vers le côté pauvre et un flux d'électrons circule en sens inverse pour conserver l'électro-neutralité du système. Ceci implique que le matériau de membrane présente une conduction mixte : ionique et électronique. Afin d'activer les réactions de transport de l'oxygène et de faciliter sa diffusion à travers la membrane, le système doit fonctionner à haute température ( $700^{\circ}\text{C}$ - $1000^{\circ}\text{C}$ ).

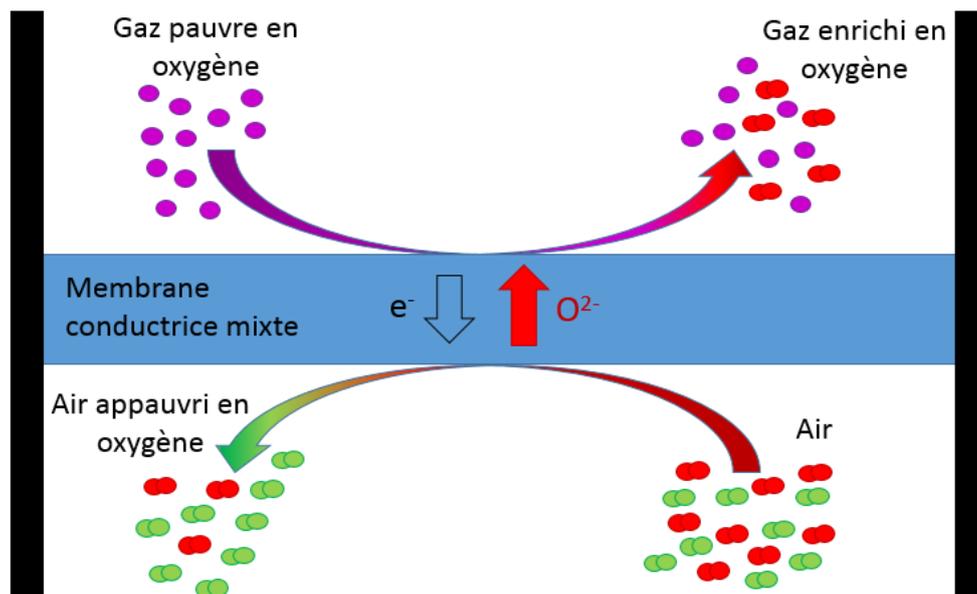


Figure 6 : Schéma de principe d'une membrane conductrice mixte pour la séparation de l'air

### I.2.2. Cahier des charges

Les membranes céramiques, imperméables aux gaz, sont utilisées dans des conditions de travail très critiques (à haute température et sous gradient de pressions partielles d'oxygène). Elles doivent répondre ainsi aux trois principaux critères suivants (figure 7) :

- La membrane doit avoir une stabilité chimique et dimensionnelle sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ( $10^{-21}$  atm  $< p_{O_2} < 0,21$  atm) à des

températures supérieures à 900°C (critère n°1). La membrane subit des variations dimensionnelles générant des contraintes dues à la température et aux pressions partielles très différentes de part et d'autre. Si le matériau n'est pas stable chimiquement et dimensionnellement dans les conditions de fonctionnement, la membrane peut se fissurer. Cela peut être très dangereux et causer une explosion dans le cas d'une réaction entre le méthane et l'air. Par souci de facilité, nous utiliserons de l'argon comme gaz pauvre en oxygène au laboratoire.

- La membrane doit posséder des propriétés mécaniques adaptées (critère n°2). En effet, celle-ci est soumise à des contraintes de compression lors de son scellement entre les deux chambres et ne doit pas se fissurer.
- La membrane doit également posséder un flux élevé de semi-perméabilité à l'oxygène à des températures supérieures à 900°C (critère n°3). D'un point de vue économique, la valeur de flux d'oxygène à travers la membrane doit être d'au moins  $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  soit supérieure à  $1 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$  [11] et la membrane doit pouvoir être utilisée à long terme pendant des centaines d'heures de fonctionnement.

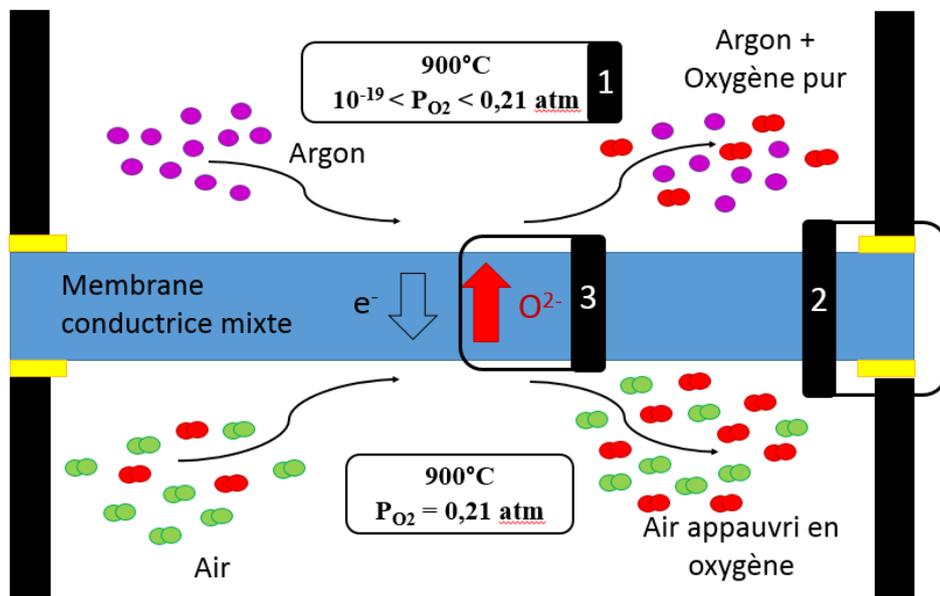


Figure 7 : Cahier des charges d'une membrane conductrice mixte pour la séparation de l'air

Historiquement, les études ont principalement porté sur des matériaux qui présentent des flux de semi-perméabilité très élevés au détriment d'une stabilité chimique et dimensionnelle et d'une résistance mécanique adaptées aux conditions de travail. En conséquence, une des barrières technologiques actuelles dans le développement des membranes est le choix du matériau membranaire qui doit présenter le meilleur compromis entre ces trois principaux critères [12].

Les matériaux de membranes les plus largement utilisés sont des matériaux de structure pérovskite, représentée en figure 8, de formule type  $A_{1-x}A_2B_{1-y}B_2O_{3-\delta}$ . En site A, A1 est généralement un lanthanide (Lanthane La, Praséodyme Pr, Néodyme Nd, Samarium Sm, Gadolinium Gd) et A2 un alcalino-terreux (Calcium Ca, Strontium Sr, Baryum Ba). La substitution partielle du cation A1 par un cation A2 de plus basse valence apporte la formation de lacunes d'oxygène qui permettent la **conduction ionique**.

En site B, un ou deux métaux de transition sont présents (B1 = Chrome Cr, Manganèse Mn, Fer Fe, Cobalt Co et B2 = Cobalt Co, Nickel Ni, Cuivre Cu ...).

Ces matériaux sont déficients en oxygène ; la mobilité des lacunes d'oxygène est relativement élevée. Ils possèdent également **une haute conductivité électronique** due à la capacité des métaux de transition à exister sous différents états de valence (exemple, le fer peut exister sous forme d'ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{4+}$  [13]).

Par exemple, dans le matériau  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_6$ , le flux de semi-perméabilité à l'oxygène de ce matériau peut être amélioré en augmentant la quantité de Sr et Co. Si x augmente (quantité de Sr plus élevée), la semi-perméabilité à l'oxygène est améliorée puisque le nombre de défauts est plus important. De même, l'augmentation de la quantité de Co avantage la diffusion ionique car  $\text{Co}^{3+}$  a un rayon ionique et une énergie de liaison plus petits que ceux de  $\text{Fe}^{3+}$ . Il faut cependant une certaine quantité de La pour éviter une concentration de lacunes d'oxygène trop importante dans la membrane et de Fe pour préserver la structure pérovskite du matériau (figure 8) [14].

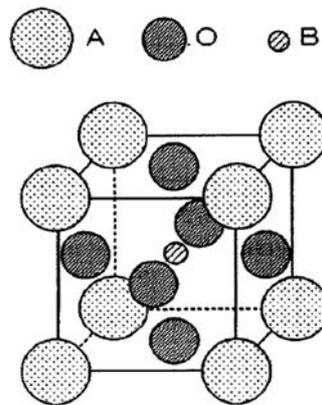


Figure 8 : Schéma de la structure pérovskite

Il existe également les matériaux nommés brownmillerites de formule type  $\text{A}_2(\text{B,C})_2\text{O}_5$ . La structure orthorhombique de ces matériaux, dérivée de la structure pérovskite, possède une concentration importante de lacunes d'oxygène qui s'organisent, ce qui réduit la mobilité ionique.

On voit déjà que le choix de la composition du matériau de membrane est primordial. Ce choix est discuté dans la section 4 en fonction du cahier des charges présenté ci-dessus.

### I.3. Mécanismes de transport de l'oxygène

La semi-perméabilité à l'oxygène se fait en trois principales étapes (figure 9) [15] :

- Adsorption/Incorporation : les molécules d'oxygène  $\text{O}_2$  s'adsorbent et se dissocient en ions  $\text{O}^{2-}$  dans le volume au voisinage de la surface de la membrane du côté air.
- Diffusion en volume de l'oxygène : l'oxygène, sous forme d'ions  $\text{O}^{2-}$ , traverse la membrane.
- Désorption : les ions oxygène se recombinent dans le volume au voisinage de la surface de la membrane puis désorbent du côté argon.

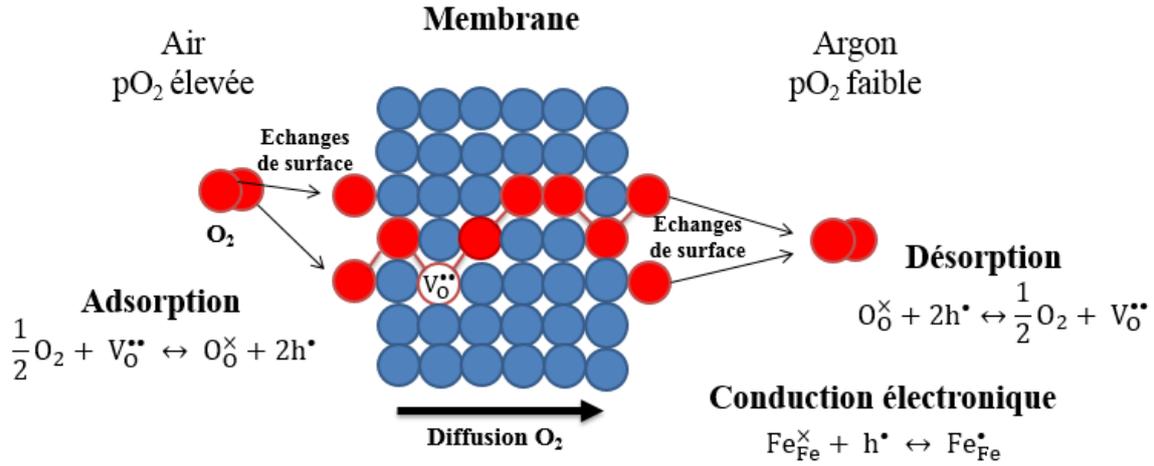


Figure 9 : Schéma du transport de l'oxygène à travers une membrane semi-perméable

Les étapes d'adsorption et de désorption font référence aux échanges de surface entre le gaz et la membrane.

### I.3.1. La diffusion en volume de l'oxygène

Les matériaux utilisés dans l'élaboration des membranes denses sont des matériaux conducteurs mixtes ayant une structure dite pérovskite. Dans les pérovskites, les porteurs de charges responsables de la conductivité ionique et électronique sont respectivement les lacunes d'oxygène et les trous électroniques. Les ions  $O^{2-}$  transitent dans le matériau préférentiellement par les lacunes d'oxygène tandis que les trous électroniques  $h^*$  « sautent » d'un site métallique (en général ferrique) à un autre. La mobilité des lacunes d'oxygène est de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à celle des trous électroniques ; le flux de semi-perméabilité à l'oxygène  $j_{O_2}$  est donc contrôlé par la diffusion des lacunes et s'écrit [16] :

$$j_{O_2} = -\frac{1}{16F^2} \frac{\sigma_{ion}\sigma_{él}}{\sigma_{ion} + \sigma_{él}} \nabla\mu_{O_2} \quad (1)$$

avec  $\sigma_{ion}$  et  $\sigma_{él}$  respectivement les conductivités ionique et électronique ;  $\nabla\mu_{O_2}$ , le gradient de potentiels chimiques d'oxygène ;  $F$ , la constante de Faraday.

Le flux d'oxygène en volume peut alors être exprimé par l'équation de Wagner (2) (forme particulière de l'équation précédente) :

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln p'_{O_2}}^{\ln p''_{O_2}} \frac{\sigma_{ion}\sigma_{él}}{\sigma_{ion} + \sigma_{él}} d \ln(p_{O_2}) \quad (2)$$

où  $L$  est l'épaisseur de la membrane et  $p'_{O_2}$  et  $p''_{O_2}$  sont respectivement les pressions partielles haute et faible d'oxygène.

Grâce à la relation de Nernst-Einstein,  $\sigma_{ion}$  peut s'exprimer en fonction du coefficient de diffusion,  $D_v$ , et de la concentration,  $C_v$ , des lacunes mobiles par la relation (3) :

$$\sigma_{ion} = \frac{4F^2C_vD_v}{RT} \quad (3)$$

avec  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température.

Bouwmeester et coll. [17], [18] montrent que  $\sigma_{ion}$  est très inférieure à  $\sigma_{ét}$ . De plus,  $D_v$  peut être considéré constant sur l'épaisseur de la membrane dès lors que la diffusion est en régime stationnaire et que les lacunes sont réparties aléatoirement dans le réseau cristallin.  $C_v$ , en revanche, varie sur l'épaisseur de la membrane en fonction du potentiel chimique d'oxygène. Le flux d'oxygène  $j_{O_2}$  peut alors s'exprimer par l'équation (4) :

$$j_{O_2} = -\frac{D_v}{4L} \int_{\ln p'_{O_2}}^{\ln p''_{O_2}} C_v d \ln(p_{O_2}) \quad (4)$$

Cette équation montre que la semi-perméabilité à l'oxygène augmente avec la conductivité ionique du matériau et le gradient de pressions partielles d'oxygène à travers la membrane mais diminue avec l'épaisseur de la membrane.

Les grandeurs  $C_v$  et  $D_v$  dépendent d'une loi d'Arrhenius. Par exemple,  $D_v$  peut être exprimé par l'équation (5):

$$D_v = D_v^\circ \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

avec  $D_v^\circ$  la diffusion des lacunes d'oxygène à une température de référence et  $E_a$ , l'énergie d'activation de la diffusion en volume.

Le flux d'oxygène suit alors également une loi d'Arrhenius dont l'énergie d'activation est la somme des énergies d'activation de la diffusion volumique et de la formation des lacunes.

La théorie de Wagner [19] s'applique à la diffusion en volume de l'oxygène si le système est en régime permanent et si les réactions chimiques locales entre les espèces chargées et les espèces neutres sont proches de l'équilibre dans chaque volume élémentaire de la membrane. Uniquement dans ces conditions, le flux d'oxygène lors de la diffusion en volume peut être calculé par l'équation de Wagner. Le modèle de Wagner n'est plus applicable à partir du moment où plus d'une espèce ionique est mobile ou si un potentiel chimique non négligeable existe en surface de la membrane [15].

### 1.3.2. Les échanges de surface

Les échanges de surface comprennent les phénomènes d'adsorption/désorption, dissociation/association et incorporation/expulsion dans/de la membrane.

L'adsorption dissociative ne se fait que si deux sites libres voisins sont présents. A l'inverse, sur le côté pauvre en oxygène, l'oxygène ne peut désorber que s'il peut s'associer avec un autre oxygène voisin : soit un oxygène voisin est déjà présent à la surface, soit un second oxygène intègre simultanément la surface dans son voisinage immédiat. Il peut également réagir avec un composé du gaz en contact avec la surface côté pauvre en oxygène mais comme le gaz utilisé est généralement neutre, ce n'est pas possible.

Contrairement à la diffusion en volume de l'oxygène qui peut être expliquée par la théorie de Wagner, aucun modèle d'échanges de surface ne s'est distingué. Plusieurs modèles ont été proposés à partir de la théorie de Wagner en tenant compte ou non des cinétiques d'échanges à la surface de la membrane.

### I.3.2.1. Modèle basé sur la théorie de Wagner

**Bouwmeester et coll. (1994, 2003)** [17] [18] étendent la théorie de Wagner aux échanges de surface et considèrent, en régime mixte, que les forces motrices de diffusion en volume de l'oxygène et d'échanges de surface sont égales :

$$\Delta\mu_{O_2}^v = \Delta\mu_{O_2}^{r,s} + \Delta\mu_{O_2}^{p,s} \quad (6)$$

avec  $\Delta\mu_{O_2}^{i,s}$ , la différence de potentiel chimique d'oxygène de chaque côté de la surface  $i$  ( $p$  : pauvre et  $r$  : riche) et  $v$ , le volume de la membrane.

Ces auteurs font l'hypothèse que, pour de faibles gradients d'activités de l'oxygène à travers la membrane, les différences de potentiels chimiques en surface sont égales des deux côtés de la membrane. En régime permanent, les flux d'oxygène sont alors égaux :

$$j_{O_2} = j_{O_2}^{r,s} = j_{O_2}^v = j_{O_2}^{p,s} \quad (7)$$

D'où, en régime permanent, le flux d'oxygène sortant de la surface  $i$  s'exprime par la relation (8) :

$$j_{O_2}^{i,s} = -\frac{k^{i,s}}{RT} \Delta\mu_{O_2}^{i,s} \quad (8)$$

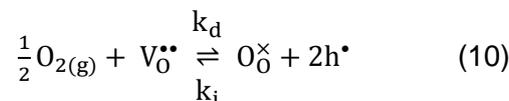
avec  $k^{i,s}$ , le coefficient d'échanges de surface,  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température.

Ce coefficient d'échanges de surface peut être exprimé en fonction de  $k_0$ , un coefficient de diffusion intrinsèque au matériau à travers la surface et de  $C_{O_2}^{i,s}$ , la concentration molaire des ions d'oxygène proche de la surface  $i$  à l'équilibre :

$$k^{i,s} = k_0 C_{O_2}^{i,s} \quad (9)$$

### I.3.2.2. Modèles d'échanges de l'oxygène à la surface de la membrane

**Xu et coll. (1999)** [20] proposent une approche à partir de la réaction chimique globale écrite suivant la notation de Kröger et Vink :



Ils expriment le flux d'oxygène  $j_{O_2}$  en fonction des constantes de vitesse  $k_d$  et  $k_i$ , des pressions partielles haute et faible d'oxygène respectivement  $p'_{O_2}$  et  $p''_{O_2}$ , du coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène  $D_v$  et de l'épaisseur  $L$  de la membrane par la relation (11) :

$$j_{O_2} = \frac{D_v k_i (\sqrt{p'_{O_2}} - \sqrt{p''_{O_2}})}{2L k_d \sqrt{p'_{O_2} p''_{O_2}} + D_v (\sqrt{p'_{O_2}} - \sqrt{p''_{O_2}})} \quad (11)$$

Ce modèle fournit une expression du flux d'oxygène dans laquelle la cinétique d'adsorption dissociative et d'incorporation de l'oxygène est distincte de celle de désincorporation et de désorption associative. Cependant, une des hypothèses du modèle ne prend pas en compte les concentrations des anions d'oxygène et des trous électroniques et néglige ainsi les phénomènes de transfert de charges. De plus, ce modèle se limite au régime permanent.

Récemment, des auteurs [21][22][23] ont identifié les faiblesses de ce modèle et ont donné des alternatives. Par exemple, en 2014, Hunt et coll. [21] soumettent une expression de flux d'oxygène plus complète et plus juste en modifiant l'hypothèse qui néglige les phénomènes de charges. En 2016, Dimitrakopoulos et coll. [23] déterminent une nouvelle expression du flux d'oxygène en utilisant la loi d'action de masse à partir d'un mécanisme d'échanges de surface en deux étapes. Ces deux étapes prennent en compte l'incorporation de l'oxygène et la dissociation du dioxygène à la surface de la membrane. Cependant, ces travaux reposent sur une hypothèse, largement contestée par mes travaux de thèse, que l'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane est égale ou proche de celle de l'atmosphère environnante.

**Dou et coll. (1985) [24] et Ishihara et coll. (1998) [25]** décomposent le mécanisme réactionnel en cinq réactions qui comprennent l'étape d'adsorption de l'oxygène à la surface de la membrane, les étapes de transfert de charges, l'étape de dissociation de l'oxygène et enfin l'étape d'incorporation de l'oxygène dans la membrane. En effet, des étapes de transfert de charges sont requises avant dissociation car l'énergie de dissociation du dioxygène est beaucoup plus importante que celle de l'ion  $O_2^-$ , elle-même plus grande que celle de l'ion  $O_2^{2-}$  (dès que l'ion  $O^{2-}$  est présent à la surface du solide, il n'y reste pas car cet ion est seulement stable dans le champ de Madelung du réseau cristallin [26]).

Aucune réaction élémentaire n'est supposée prédominante par rapport aux autres.

La constante de réaction globale  $k_{réac}^g$  peut être exprimée en fonction des constantes de réactions élémentaires.

Au vu de leurs résultats expérimentaux, Ishihara et coll. supposent que le transfert de charges ou la dissociation est l'étape limitante.

**Adler et coll. (2007) [27]** introduisent une variation de l'énergie d'activation de la réaction et étendent l'approche de cinétique chimique au système hors équilibre. Les auteurs suggèrent que l'adsorption et la dissociation s'effectuent en deux étapes successives. Ils proposent alors un mécanisme réactionnel en trois étapes cinétiquement déterminantes : l'étape d'adsorption, l'étape de dissociation du dioxygène en oxygène et l'étape d'incorporation de l'oxygène dans la membrane.

Les phénomènes d'adsorption sont simulés suivant les deux types d'interactions possibles : la chimisorption et la physisorption. L'adsorption par chimisorption fait appel à des énergies de liaisons importantes de type liaisons chimiques tandis que les énergies de liaisons mises en jeu lors de l'adsorption par physisorption sont faibles de type liaisons de Van der Waals. Adler et coll. montrent que les phénomènes d'adsorption par physisorption sont peu probables par rapport aux phénomènes de chimisorption. L'étape limitante serait alors l'adsorption en raison du nombre limité de sites actifs favorables tels que les lacunes d'oxygène.

Ces différents modèles s'appliquent dans des conditions bien spécifiques uniquement en régime permanent et aucun n'a pu être étendu au régime transitoire.

### **I.3.2.3. Nouveaux modèles construits à partir des précédents**

A partir de ces travaux, **Camille Gazeau [28]** a construit un nouveau modèle d'échanges de surface qui est en accord avec les valeurs expérimentales. Elle a pu ainsi faire intervenir le

caractère transitoire des échanges de surface dans sa modélisation en considérant une loi de conservation en surface de l'oxygène adsorbé  $O^*$ . Les phénomènes d'adsorption dissociative, de désorption associative et d'incorporation dans le volume ont été modélisés séparément à l'aide de termes sources dans la relation de conservation. Pour les phénomènes d'adsorption et de désorption, elle a utilisé une approche probabiliste en prenant en compte la notion de sites actifs en surface et la topologie de leur agencement. Une des équations du modèle exprimant la désorption de l'oxygène pose, néanmoins, un problème de définition.

Deux formalismes de cinétiques d'échanges de surface, correspondant à des gradients de potentiels chimiques de l'oxygène bas ou élevés, sont généralement considérés dans la littérature [18] [27]. Adler et coll. ont suggéré une définition rigoureuse de la loi d'échanges de surface dans le cas d'un conducteur mixte utilisant un formalisme reliant la thermodynamique des processus irréversibles et la loi d'action de masse (figure 10). Récemment, à partir de ce formalisme et de celui de Butler-Volmer, **Geffroy et Bouwmeester** [29] ont établi la relation (12) quand la force motrice est importante :

$$j_{O_2} = \frac{1}{2} k C_O \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2}^s}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2}^s}{2RT}\right) \right) \quad (12)$$

avec  $j_{O_2}$ , le flux d'oxygène ;  $C_O$ , la concentration molaire d'oxygène dans la membrane ;  $n$ , la valeur fractionnaire dépendante de la nature de l'état de transition et de la composition ( $n = 0,5$  pour les conducteurs mixtes en général),  $\Delta\mu_{O_2}^s$ , la différence de potentiels chimiques entre le gaz et la surface de la membrane qui dépend fortement de la pression partielle d'oxygène et  $k$ , le coefficient d'échanges de surface.

Ainsi, le coefficient d'échanges de surface peut être calculé du côté pauvre et du côté riche en oxygène par la relation (13).

$$k_i = \frac{2j_{O_2}}{C_O^i \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2}^{s,i}}{2RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2}^{s,i}}{2RT}\right) \right)} \quad (13)$$

Cependant, ce formalisme requiert une légère variation de la concentration en lacunes d'oxygène à la surface de la membrane, c'est-à-dire, un système thermodynamiquement idéal. Malheureusement, comme souligné par Adler, cette condition n'est probablement pas présente dans le cas des conducteurs mixtes.

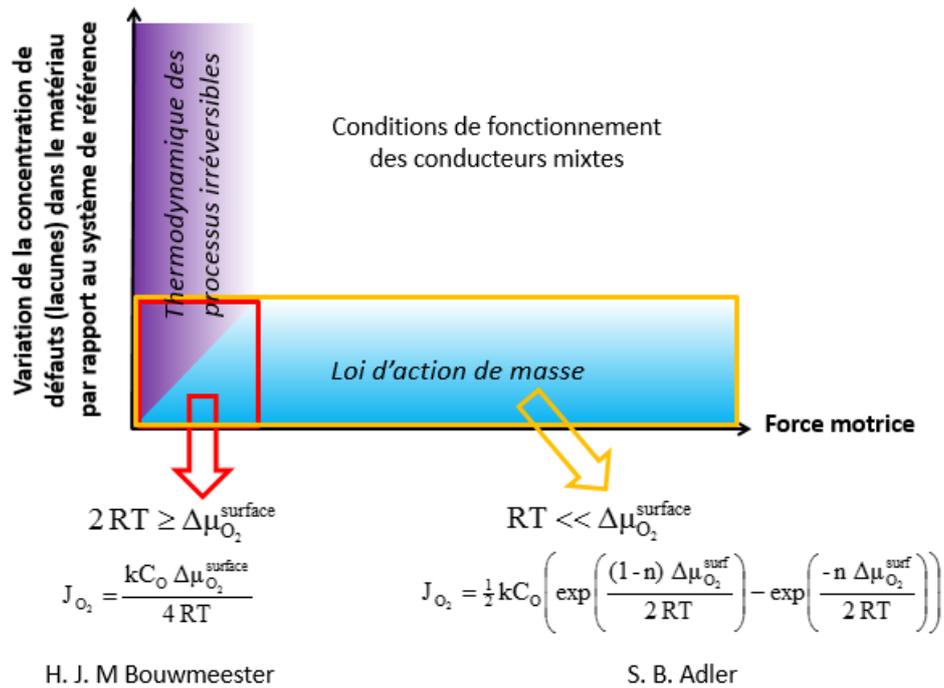


Figure 10 : Formalismes de cinétiques d'échanges de surface suivant la valeur de la différence de potentiels chimiques d'oxygène

**De souza et coll.** [26] rapportent que  $k$  est dépendant de la pression partielle d'oxygène et obéit à une loi puissance.  $k$  augmente rapidement avec la pression partielle d'oxygène. Cette loi n'est cependant valable que pour certains matériaux  $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$  [30],  $SrTi_{0,9987}Fe_{0,0013}O_{3-\delta}$  [31],  $CaZr_{0,9}In_{0,1}O_{2,95}$  [32],  $La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{2,85}$  [25],  $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,9}$  [33]. En effet, elle ne s'applique pas, par exemple, pour les matériaux  $LaFeO_3$  [34],  $La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$  [35] et  $La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_3$  [36]. Ainsi, le coefficient d'échanges de surface présente des évolutions très différentes en fonction de la pression partielle d'oxygène pour chaque matériau [11].

#### 1.3.2.4. Mesure de l'activité de l'oxygène à la surface d'un conducteur mixte

**Fouletier et coll. (1983)** [37] proposent de mesurer la force électromotrice entre deux électrodes (une en argent et une en cérium) en contact avec la surface de la membrane afin de mesurer l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane (figure 11). La force électromotrice  $\Delta E$  entre les deux électrodes peut être exprimée par la relation (14) :

$$\Delta E = E_{Ag} - E_{Ce} = \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{a_O^s}{a_O^g} \right) \quad (14)$$

avec  $a_O^s$ , l'activité chimique de l'oxygène à la surface du conducteur mixte et  $a_O^g$ , l'activité chimique de l'oxygène dans l'atmosphère au voisinage de la surface du conducteur mixte.

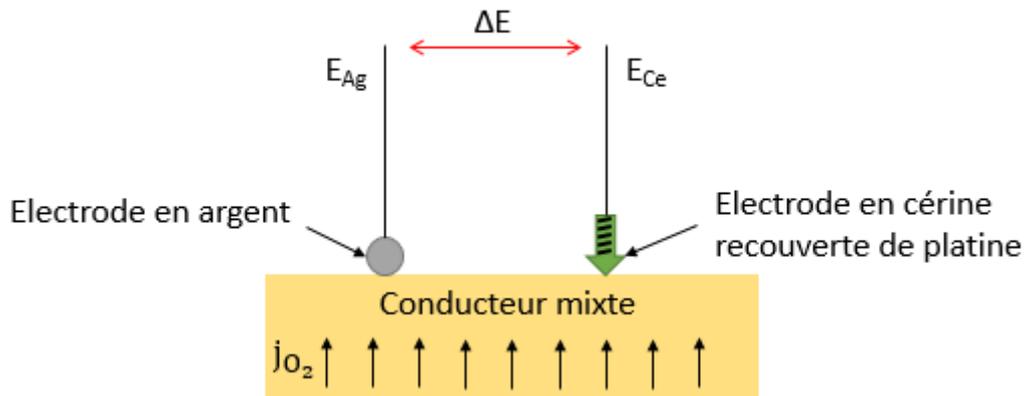


Figure 11 : Schéma de la cellule permettant de mesurer l'activité de l'oxygène à la surface d'un conducteur mixte

Dans ce modèle, le flux de désorption de l'oxygène  $j_{des}$  est proportionnel à  $a_O^s$  qui peut être exprimée en fonction de la force électromotrice  $\Delta E$  :

$$j_{des} = l \cdot a_O^{s,eq} \exp\left(\frac{2F\Delta E}{RT}\right) \quad (15)$$

avec  $l$ , une constante de proportionnalité (en  $m \cdot s^{-1}$ )

$j_{des}$  va alors varier en fonction de la force électromotrice  $\Delta E$  qui dépend de la pression partielle d'oxygène suivant la loi de Nernst (figure 12).

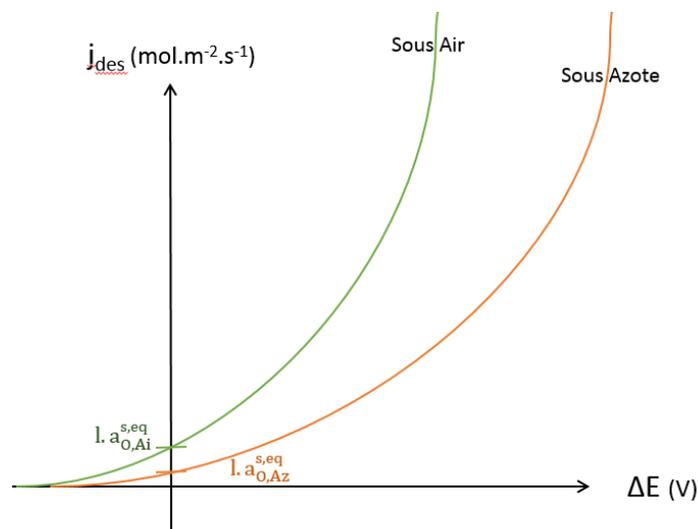


Figure 12 : Evolution de  $j_{des}$  en fonction de  $\Delta E$  et de l'atmosphère

### I.3.3. Identification de l'étape limitant le transport de l'oxygène

Le transport de l'oxygène à travers la membrane est limité soit par la diffusion en volume de l'oxygène, soit par les échanges de surface. Suivant l'épaisseur de la membrane, ce mécanisme limitant peut ainsi être déterminé. Une épaisseur critique de membrane  $L_C$  a été introduite par **Bouwmeester et coll.** [18] et est calculée en fonction de  $k_o$ , un coefficient de

diffusion intrinsèque au matériau à travers la surface et de  $D$ , le coefficient de diffusion dans le volume.

$$L_C = \frac{D}{k_0} \quad (16)$$

Pour de faibles épaisseurs de membranes ( $10 L < L_C$ ), le flux est limité par les échanges de surface tandis que pour de fortes épaisseurs ( $L > 10 L_C$ ), le flux est limité par la diffusion en volume de l'oxygène (figure 13). Si la valeur  $L$  est proche de  $L_C$  alors le flux est limité à la fois par les échanges de surface et par la diffusion volumique de l'oxygène (régime mixte).

Ces auteurs supposent cependant que, pour de faibles gradients d'activités de l'oxygène à travers la membrane, les différences de potentiels chimiques en surface sont égales des deux côtés de la membrane.

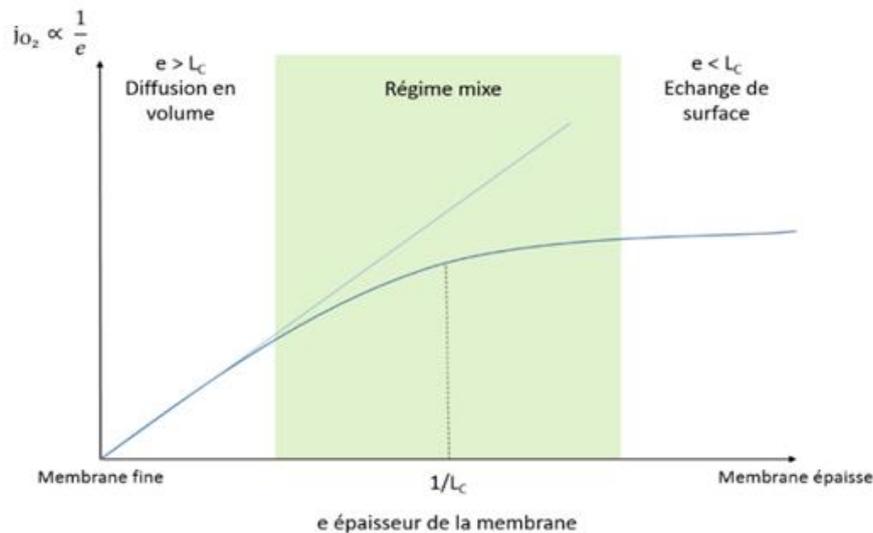


Figure 13 : Détermination de l'étape limitante en fonction de l'épaisseur de la membrane

Balachandran et coll. [38], au contraire, supposent que le gradient de potentiels chimiques de l'oxygène à la surface de la membrane est faible et que les coefficients d'échanges de surface sont proches sur les deux côtés de la membrane. Ceci est vrai si le gradient de pressions partielles d'oxygène entre les deux faces de la membrane est faible. Si, en revanche, le gradient de pressions partielles d'oxygène entre les deux côtés de la membrane est élevé ( $0,21/10^{-4}$ ), cela implique que le coefficient d'échanges de surface du côté riche en oxygène est très supérieur à celui du côté pauvre en oxygène ; la cinétique d'échanges de surface est donc plus lente du côté pauvre en oxygène que du côté riche et gouverne le transport de l'oxygène.

**Lee et coll. (1997)** [39] et **Kim et coll. (1999)** [40] étendent l'approche proposée par Bouwmeester et coll. [18] au cas où le gaz n'est pas en équilibre thermodynamique avec le solide. Il y a alors une discontinuité du potentiel chimique à la surface de la membrane. L'étape limitante peut alors être déterminée en mesurant la chute de potentiel chimique de l'oxygène à la surface de la membrane et à travers le volume de la membrane comme présenté sur la figure 14.

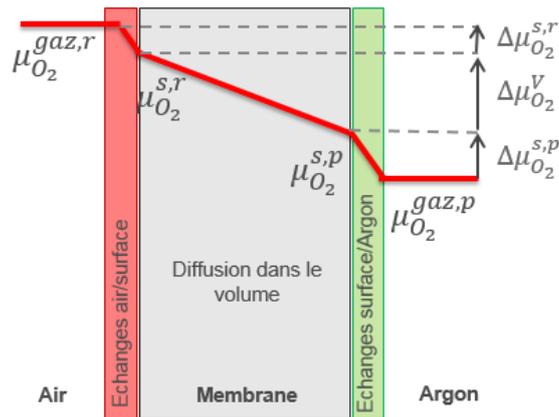


Figure 14 : Schéma représentant les chutes de potentiel chimique de l'oxygène dans la membrane  
 Si  $\Delta\mu_{O_2}^v$  est plus important que  $\Delta\mu_{O_2}^{s,p}$  alors la diffusion volumique de l'oxygène est l'étape limitante. Si, au contraire,  $\Delta\mu_{O_2}^v$  est plus faible que  $\Delta\mu_{O_2}^{s,p}$  alors les échanges de surface du côté pauvre en oxygène constituent l'étape limitante du système.

L'étape limitante peut également être déterminée grâce à l'énergie d'activation  $E_a$  des mécanismes à basse et à haute températures, calculée à partir de la mesure de flux d'oxygène  $j_{O_2}$ . En effet, l'énergie d'activation est obtenue à partir de la loi d'Arrhenius (17) :

$$j_{O_2} = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (17)$$

avec  $A$ , une constante ;  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température en Kelvin.

La courbe  $\ln(j_{O_2})$  peut alors être tracée en fonction de la température et la pente de la courbe correspond à l'énergie d'activation du mécanisme limitant. Chaque changement de pente correspond ainsi à un changement de mécanisme limitant.

## I.4. Choix du matériau de membrane

### I.4.1. Performances des matériaux étudiés

Le flux d'oxygène à travers la membrane est gouverné par deux paramètres principaux qui sont caractérisés par des coefficients : la diffusion volumique de l'oxygène et les échanges de surface du côté pauvre en oxygène. La conductivité ionique  $\sigma_{ion}$  est directement reliée au coefficient de diffusion de l'oxygène  $D_O$  par la relation (18) :

$$\sigma_{ion} = \frac{4F^2 C_O D_O}{RT} \quad (18)$$

avec  $F$ , la constante de Faraday ;  $C_O$ , la concentration en oxygène ;  $R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température.

De nombreux matériaux ont ainsi été étudiés dans la littérature [41] [42] [43] [44] [45] et ont été comparés entre eux en fonction de ces deux coefficients à 900°C (figure 15) [15] afin de sélectionner le plus performant en termes de semi-perméabilité à l'oxygène. La grande majorité de ces matériaux sont des matériaux de structure pérovskite de formule type  $A_{1-x}A_2B_{1-y}B_2O_{3-\delta}$  avec, en site A, du lanthane ou du baryum (A1) substitué partiellement par

du strontium, du calcium ou du baryum (A2) et en site B, du fer (B1) substitué partiellement par du cobalt, de l'aluminium, du manganèse, du magnésium, du nickel, du gallium, du titane, du zinc ou du cuivre (B2). Le tableau 2 [10] répertorie les caractéristiques de certains éléments chimiques utilisés en site B. Le fer et le cobalt apparaissent ainsi comme les éléments chimiques les plus intéressants utilisés dans la composition des membranes pour obtenir des performances électrochimiques élevées.

Tableau 2 : Caractéristiques des éléments chimiques les plus utilisés en site B

Matériau	Nom	Conductivité	Stabilité/ décomposition à 1000°C	CTE	Conductivité électrique	Conductivité ionique (S.cm <sup>-1</sup> )	Activité pour la réduction d'oxygène
LaCrO <sub>3-δ</sub>	Chromites	Majoritairement électronique	Stable jusqu'à 0,21.10 <sup>-22</sup> atm	-	Moyenne à 1000°C (0,6-1,0 S.cm <sup>-1</sup> )	Basse	-
LaFeO <sub>3-δ</sub>	Ferrites	Mixte	Décomposition à pression ≤ 10 <sup>-17</sup> atm	23,8.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> pour T > 600°C, changement d'état de valence	Haute à 1000°C (100 S.cm <sup>-1</sup> )	Haute à 900°C (0,05 S.cm <sup>-1</sup> )	Haute (1,8.10 <sup>-6</sup> mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
LaMnO <sub>3-δ</sub>	Manganites	Majoritairement électronique	Décomposition à pression ≤ 10 <sup>-15</sup> atm	-	Haute à 800°C (83 S.cm <sup>-1</sup> )	Basse à 900°C (1,10.10 <sup>-7</sup> S.cm <sup>-1</sup> )	-
LaNiO <sub>3-δ</sub>	Nickelates	Majoritairement électronique	Décomposition à pression < 10 <sup>-0,5</sup> atm	-	Moyenne à 800°C (≈ 10 S.cm <sup>-1</sup> )	-	Haute (≈ 1,6.10 <sup>-8</sup> mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
LaCoO <sub>3-δ</sub>	Cobaltites	Mixte	Décomposition à pression < 10 <sup>-17</sup> atm	20.10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> , changement d'état de valence	Haute à 1000°C (103 S.cm <sup>-1</sup> )	Haute à 900°C (10 <sup>-3</sup> S.cm <sup>-1</sup> )	Haute (0,3-3.10 <sup>-7</sup> mol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )

Néanmoins, d'autres critères sont à prendre en compte pour la viabilité économique de la technologie membranaire, en particulier les stabilités chimique et dimensionnelle des matériaux. Elle a, par conséquent, été également étudiée sous basses pressions partielles d'oxygène (figure 16) [15] afin de trouver un compromis entre les trois critères : flux, stabilité chimique, résistance mécanique.

D'une façon générale, d'après les figures 15 et 16, les matériaux présentant un flux d'oxygène très élevé ne possèdent pas des stabilités chimique et dimensionnelle suffisantes sous basses pressions partielles d'oxygène ; ce sont principalement des matériaux à base de baryum et/ou de cobalt. Par exemple, Hendriksen et coll. [46] ont étudié la stabilité de  $\text{SrFeCo}_{0,5}\text{O}_x$  (SFCo) sous une large gamme de pressions partielles d'oxygène ( $1$  à  $10^{-13}$  atm). Une contraction très forte a lieu dans des conditions réductrices et l'échantillon souffre d'une légère expansion lorsque la pression partielle d'oxygène revient à  $1$  atm. En fonction de la pression partielle d'oxygène, des contraintes apparaissent alors dans le matériau. Ce matériau s'est cependant révélé capable de fonctionner pendant des centaines d'heures [47]. Hendriksen et coll. [46] rapportent également qu'en 1995, Stevenson et coll. ont étudié la stabilité de  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFCo6482) dans une gamme de pressions partielles d'oxygène d' $1$  à  $10^{-5}$  atm. A basse pression, la réduction graduelle des cations tétravalents qui deviennent des ions trivalents plus encombrants entraîne une expansion du réseau et des contraintes dans la membrane : des contraintes de tension du côté air et des contraintes de compression du côté argon se développent. La valeur des contraintes augmente avec l'épaisseur de la membrane.

Actuellement, la membrane constituée du matériau  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (BSFCo5528) [48] présente les flux d'oxygène les plus élevés mais ce matériau souffre d'instabilités chimique et dimensionnelle. Entre  $500^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$ , la structure pérovskite cubique de BSFCo5528 se transforme en structures pérovskites hexagonale et quadratique et sous  $\text{CO}_2$ , il y a carbonatation des alcalino-terreux Sr et Ba [49]. L'utilisation à long terme de ce matériau n'a pu être confirmée.

Ces matériaux à base de baryum et/ou de cobalt ne sont donc pas préconisés pour être utilisés seuls dans la conception de membranes devant fonctionner à long terme et produire des quantités importantes d'oxygène.

Parmi les matériaux sans cobalt et sans baryum qui ont été étudiés au laboratoire ces dernières années, Geffroy et coll. [42] et Vivet et coll. [50] ont montré que le matériau  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  est le matériau menant au meilleur compromis entre une semi-perméabilité à l'oxygène élevée et des stabilités chimique et dimensionnelle adaptées sous une gamme de pressions partielles d'oxygène de  $0,21$  à  $10^{-19}$  atm et à des températures supérieures à  $700^\circ\text{C}$ . Cependant, les performances électrochimiques de ce matériau restent faibles par rapport à celles de BSFCo5528. De plus, le gallium est un élément chimique plutôt rare et par conséquent très coûteux [51].

Il est donc nécessaire d'étudier d'autres matériaux et/ou de développer des architectures de membranes combinant plusieurs matériaux afin d'atteindre les propriétés visées (haute semi-perméabilité à l'oxygène/stabilités chimique et dimensionnelle/résistance mécanique à  $900^\circ\text{C}$  sous basses pressions partielles d'oxygène).

**Matériaux de formule type  $A_wB_xC_yD_zO_{3-\delta}$  notés ABCD<sub>wxyz</sub>**

YSZ=Zircone yttrée, L=Lanthane, S=Strontium, F=Fer, G=Gallium, Ce=Cérium, Gd=Gadolinium, B=Baryum, Al=Aluminium, Ti=Titane, Mg = Magnésium, Co=Cobalt, Cu=Cuivre, Zn=Zinc, Ni=Nickel, C=Carbone, Mn=Manganèse, Bi= Bismuth, Pr=Praséodyme, Cr=Chrome, Ca=Calcium, Cs=Césium

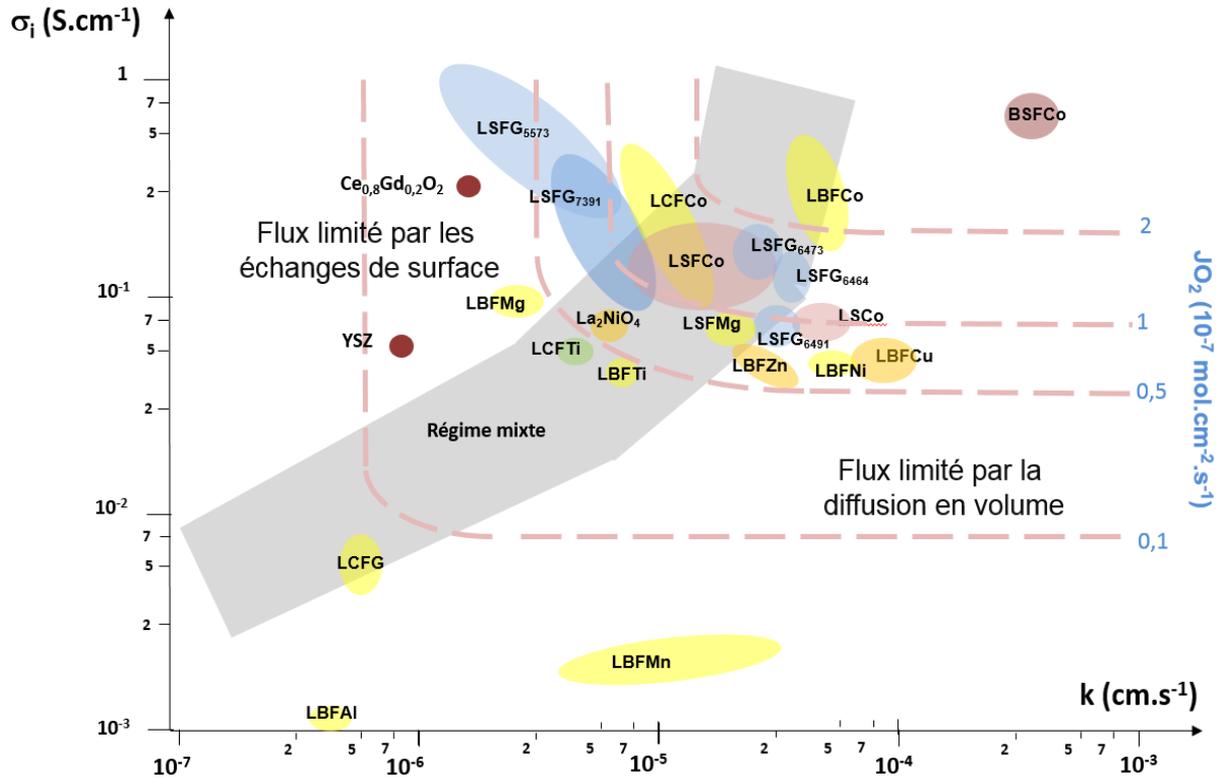


Figure 15 : Comparaison entre les matériaux de membranes en fonction de leur conductivité ionique et de leur coefficient d'échanges de surface mesuré du côté de la membrane pauvre en oxygène à 900°C

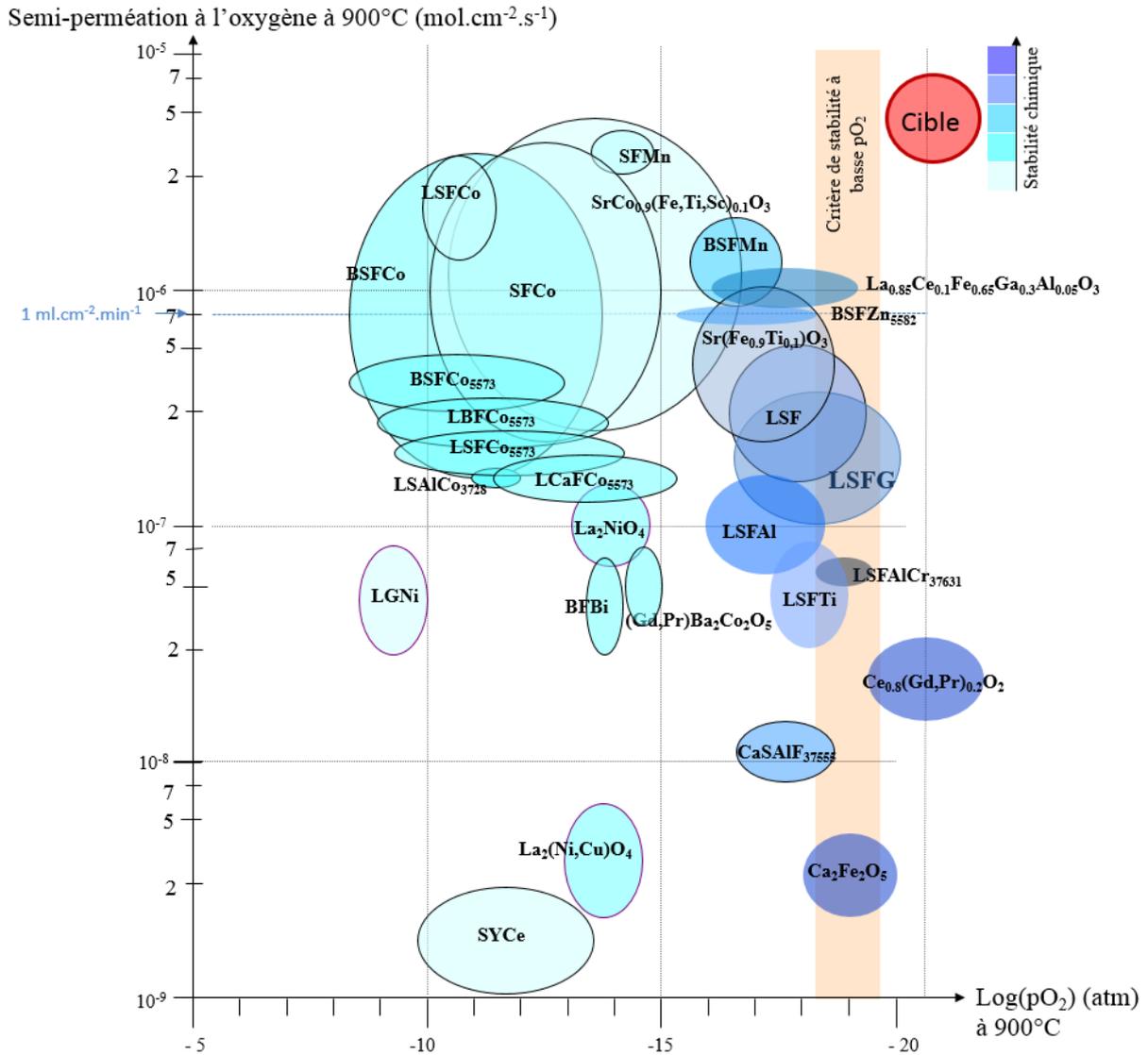


Figure 16 : Comparaison entre les matériaux de membranes en fonction de leur semi-perméabilité à l'oxygène et leur stabilité chimique sous basses pressions partielles d'oxygène à 900°C

### I.4.2. Performances des nouveaux matériaux

Ces dernières années, plusieurs auteurs se sont intéressés au dopage des matériaux à base de baryum et de cobalt afin d'améliorer les performances des membranes. D'autres auteurs se sont plutôt appliqués à développer de nouveaux matériaux sans cobalt afin d'obtenir des membranes possédant des stabilités chimique et dimensionnelle adaptées aux conditions de fonctionnement sous air et sous CO<sub>2</sub>.

#### I.4.2.1. Matériaux à base de cobalt

Les matériaux à base de baryum et de cobalt présentent des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés mais de faibles stabilités chimique et dimensionnelle. En effet, sous air, une phase secondaire hexagonale se forme en dessous de 850°C. Ainsi, afin d'améliorer les stabilités chimique et dimensionnelle de ces membranes, des dopants en site B ont été sélectionnés et utilisés dans la composition des membranes. Les performances

électrochimiques de ces membranes denses à base de cobalt sous forme de disques (MD) ou de fibres creuses (FC) ont été caractérisées à l'aide d'un banc de mesure de semi-perméabilité en utilisant la chromatographie de gaz [52] [53] [54] [55] ou la spectrométrie de masse [56] [57] pour mesurer le flux d'oxygène à travers la membrane. Le tableau 3 présente les caractéristiques des dopants utilisés dans la formulation des membranes et le tableau 4 recense les matériaux les plus prometteurs étudiés dans la littérature ces dix dernières années ainsi que leurs performances électrochimiques à 900°C. La plupart des dopants testés permettent ainsi de stabiliser la phase pérovskite du matériau sous air ou sous oxygène [52] [58] [59] [57] après traitement thermique entre 640°C et 880°C et/ou d'améliorer les performances électrochimiques des membranes [53] [54] [59] [57]. Tous ces matériaux possèdent un flux proche ou supérieur à celui du cahier des charges industriel (i.e.  $7,3 \cdot 10^{-3}$  mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> ou 1 mL.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>). Sous CO<sub>2</sub>, le matériau BSFCo5528 se décompose et une carbonatation des alcalino-terreux Sr et Ba a lieu [60]. Ainsi, une chute progressive du flux traversant la membrane BSFCo5528 est observée. Certains des dopants testés permettent de stabiliser la phase pérovskite sous CO<sub>2</sub> ou de limiter la carbonatation et ainsi la chute de flux [55] [59] [57].

Tableau 3 : Caractéristiques des dopants utilisés

Dopant	Caractéristique du dopant
Niobium	↗ du paramètre de maille ↗ stabilité de la phase pérovskite sous air
Zinc	↗ concentration des lacunes d'oxygène
Yttrium	↗ concentration des lacunes d'oxygène ↗ stabilité de la phase pérovskite sous air
Zirconium	↗ stabilité de la phase pérovskite sous CO <sub>2</sub>
Molybdène	↗ stabilité de la phase pérovskite sous air
Tungstène	↗ stabilité de la phase pérovskite sous air

Tableau 4 : Performances électrochimiques à 900°C des matériaux prometteurs à base de baryum et cobalt sous forme de disques (MD) ou de fibres creuses (FC) étudiés dans la littérature ces dernières années

Matériau	Plage de composition pour laquelle le matériau a une structure cubique (conditions)	Architecture/ Epaisseur de membrane	x pour lequel le flux est maximal	Δ par rapport à BSFC0528 (mêmes conditions)	Flux d'oxygène à 900°C	Atmosphère/débit ou pO <sub>2</sub> (côté riche en O <sub>2</sub> )	Atmosphère/débit ou pO <sub>2</sub> (côté pauvre en O <sub>2</sub> )	Références
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{1-x}Nb_xO_{3-δ}$	$0 < x < 0,2$ (sous air à 30°C, après traitement thermique à 750°C sous air pendant 240 h)	MD / 1 mm	0	-10% pour x = 0,1	$1,45 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ $1,06.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Air / 100 ml.min <sup>-1</sup>	Helium / 50 ml.min <sup>-1</sup>	[52]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{1-x}Zr_xO_{3-δ}$	$x \leq 0,04$ (sous air à 30°C)	MD / 1 mm	0,1	+ 32%	$1,54 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ $1,13.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Air / 0,21 atm	Argon / 120 ml.min <sup>-1</sup>	[53]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2-x}Y_xO_{3-δ}$	$x < 0,2$ (sous air à 30°C)	MD / 1,2 mm	0,025	+ 160 %	$2,05 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ $1,50.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Air / 20 ml.min <sup>-1</sup>	Argon / 90 ml.min <sup>-1</sup>	[54]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{1-x}Y_xO_{3-δ}$	$0,03 < x \leq 0,1$ (sous air à 30°C, après traitement thermique entre 640°C et 880°C sous air pendant 240 h)	MD / 0,85 mm	0	-30% pour x = 0,1	$1,00 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ $7,30.10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Air / 250 ml.min <sup>-1</sup>	Argon / 50 ml.min <sup>-1</sup>	[56][58]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{1-x}Zr_xO_{3-δ}$	$x \leq 0,03$ (sous air à 30°C, après traitement thermique à 950°C sous air pendant 10 h)	MD / 1 mm	0	-6% pour x = 0,1	$1,75 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ $1,28.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Air / 150 ml.min <sup>-1</sup>	Hélium-Azote / 29-1 ml.min <sup>-1</sup>	[55]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8-x}Mo_xFe_{0,2}O_{3-δ}$	$0 < x \leq 0,05$ (sous air à 30°C, après traitement thermique à 700°C sous O <sub>2</sub> pur pendant 14 jours)	FC / 70 μm	0,05	+9% pour x = 0,3	$9,59 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ $7,00.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	Air / 200 ml.min <sup>-1</sup>	Helium / 90 ml.min <sup>-1</sup>	[59]
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8-x}W_xFe_{0,2}O_{3-δ}$	$0 < x \leq 0,02$ (sous air à 30°C, après traitement thermique à 700°C sous O <sub>2</sub> pur pendant 12 jours)	MD / 1,6 mm	0,02	+ 30%	$2,74 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ $2,10.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$	O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> / 0,6 atm	Helium / 50 ml.min <sup>-1</sup>	[57]

#### I.4.2.2. Matériaux sans cobalt

Récemment, certains auteurs ont développé des matériaux sans cobalt, principalement à base de lanthanides (La, Pr) ou de baryum (présents en site A) et à base de fer (présent en site B) afin d'augmenter la stabilité chimique des membranes et de minimiser leur toxicité. En effet, le cobalt sous forme de nitrates et d'oxydes est nocif pour l'homme et l'environnement et une phase secondaire d'oxyde de cobalt peut se former dans la membrane lorsque celle-ci est portée à 1100°C [58]. De plus, le cobalt, comme le fer, favorisent les distorsions de la maille à cause de ses changements d'état de valence ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{4+}$ ) [10]. De nouveaux matériaux ont ainsi été développés et les performances électrochimiques de ces matériaux sous forme de membranes denses ont été caractérisées à l'aide d'un banc de mesure de semi-perméabilité en utilisant la chromatographie de gaz [61] [62] [63] [64] [65] ou des capteurs d'oxygène [66] [43] [67] [68]. Le tableau 5 recense les matériaux les plus prometteurs étudiés dans la littérature ces dix dernières années ainsi que leurs performances électrochimiques à 900°C. Seuls les matériaux  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  sous forme de membranes très fines et  $\text{BaFe}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  répondent aux exigences industrielles en termes de semi-perméabilité à l'oxygène (flux d'oxygène supérieur à  $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ou  $1 \text{ mL} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse portent principalement sur les matériaux sans cobalt  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  afin d'étudier les performances électrochimiques de ces deux familles de matériaux et d'évaluer leurs coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène. En effet, dans la littérature, très peu d'articles s'intéressent à ces familles de matériaux sans dopage du fer en site B. Les architectures de membranes étudiées dans la deuxième partie de ces travaux de thèse ont été développées à partir du matériau de membrane  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ .

Tableau 5 : Performances électrochimiques à 900°C des nouveaux matériaux sans cobalt sous forme de membranes denses étudiés dans la littérature ces dernières années

Matériau	Epaisseur de membrane dense	Flux d'oxygène à 900°C	Atmosphère/débit ou pO <sub>2</sub> (côté riche en O <sub>2</sub> )	Atmosphère/débit ou pO <sub>2</sub> (côté pauvre en O <sub>2</sub> )	Références	Remarques
$(La_{0,75}Sr_{0,25})_{0,95}Cr_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-6}$	1 mm	$1,7 \cdot 10^{-2} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 0,21 atm	$H_2-H_2O-N_2 / 2,1 \cdot 10^{-18} \text{ atm}$	[66]	-
		$1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-6}$	1 mm	$8,2 \cdot 10^{-2} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 100 ml.min <sup>-1</sup>	Ar / 200 ml.min <sup>-1</sup>	[42]	-
		$6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$La_{0,2}Sr_{0,8}Fe_{0,8}Ta_{0,2}O_{3-6}$	20 µm	$4,2 \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 100 ml.min <sup>-1</sup>	Ar-O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> / $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$	[61]	-
		$3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$La_{0,6}Sr_{0,4}Ti_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-6}$	1 mm	$1,1 \cdot 10^{-1} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 20 ml.min <sup>-1</sup>	He / 20 ml.min <sup>-1</sup>	[62]	Intérêt de LSFTI dans la conversion de CH <sub>4</sub> et CO (Kayaalp et al., 2019)
		$8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$La_2NiO_{4+6}$	1 mm	$1 \cdot 10^{-1} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 100 ml.min <sup>-1</sup>	Ar / 200 ml.min <sup>-1</sup>	[67]	-
		$7 \cdot 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$Pr_2NiO_{4+6}$	1 mm	$2,7 \cdot 10^{-1} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 100 ml.min <sup>-1</sup>	Ar / 200 ml.min <sup>-1</sup>	[67]	-
		$2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$Pr_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-6}$	1 mm	$2,4 \cdot 10^{-1} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 300 ml.min <sup>-1</sup>	He / 100 ml.min <sup>-1</sup>	[63]	Chute progressive du flux sous CO <sub>2</sub>
		$1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$Pr_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,9}Nb_{0,1}O_{3-6}$	1 mm	$1,7 \cdot 10^{-1} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 300 ml.min <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> / 100 ml.min <sup>-1</sup>	[63]	Pas de chute de flux sous CO <sub>2</sub>
		$1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$BaFe_{0,9}Ta_{0,1}O_{3-6}$	0,8 mm	$1 \cdot 10^{-1} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 300 ml.min <sup>-1</sup>	He / 100 ml.min <sup>-1</sup>	[64]	Pas de chute de flux sous CO <sub>2</sub>
		$7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$BaFe_{0,9}Zr_{0,05}Al_{0,05}O_{3-6}$	1 mm	$9 \cdot 10^{-2} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 300 ml.min <sup>-1</sup>	CO <sub>2</sub> / 100 ml.min <sup>-1</sup>	[65]	Pas de chute de flux sous CO <sub>2</sub>
		$6,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$CaTi_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-6}$	1,3 mm	$1 \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 180 ml.min <sup>-1</sup>	He / 60 ml.min <sup>-1</sup>	[68]	Tenue mécanique (présence de Ca)
		$7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$CaTi_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-6}$	1 mm	$7,7 \cdot 10^{-1} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 100 ml.min <sup>-1</sup>	He / 30 ml.min <sup>-1</sup>	[65]	Pas de chute de flux sous CO <sub>2</sub>
		$5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				
$CaTi_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-6}$	1,3 mm	$2,3 \cdot 10^{-2} \text{ ml.cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Air / 0,21 atm	Ar / 100 ml.min <sup>-1</sup>	[68]	Tenue mécanique (présence de Ca)
		$1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2} \cdot s^{-1}$				

## I.5. Architectures de membranes

Ces dernières années, les travaux se sont concentrés sur trois principales architectures de membranes susceptibles d'améliorer les performances des membranes denses. La figure 17 représente ces différentes architectures.

Une membrane dense est constituée d'un matériau conducteur mixte présentant une structure pérovskite. Cette membrane peut également être sous forme de fibre creuse. Afin d'améliorer le flux d'oxygène passant à travers la membrane, l'épaisseur de celle-ci peut être réduite. La phase pérovskite présente cependant le désavantage d'avoir une résistance mécanique faible et la membrane fine peut alors se fissurer lors de sa mise en fonctionnement. Une solution consiste alors à utiliser un support poreux afin de supporter la membrane et d'améliorer les échanges d'oxygène à la surface supportée de la membrane (**architecture n°1**). Concernant ce dernier point, Cao et coll. [69] ont étudié deux architectures de membranes, une dite symétrique composée d'une membrane dense et l'autre dite asymétrique schématisée par l'architecture n°1. Les deux faces de ces architectures de membranes sont recouvertes par une couche de catalyseur. Les auteurs ont ainsi remarqué que les performances électrochimiques de la membrane asymétrique sont plus élevées que celle de la membrane dense ( $3,9 \text{ mL.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  contre  $0,9 \text{ mL.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  pour un système air/He à  $950^\circ\text{C}$ ).

**L'architecture n°2** représente une membrane dite « dual-phase ». Ces membranes sont constituées de deux matériaux, un conducteur ionique et un conducteur électronique. Le conducteur ionique utilisé dans la fabrication de ces membranes présente une structure de type fluorine très stable par rapport aux matériaux de structure pérovskite contenant du cobalt. Ce conducteur ionique est ainsi combiné à un matériau possédant une conductivité électronique élevée (métal précieux ou matériau ayant une structure pérovskite). L'étude de la microstructure de ces membranes montre deux chemins de conduction distincts : un pour les ions et un pour les électrons [70]. La distribution parfaitement connectée et uniforme des phases est un prérequis pour cette architecture de membrane afin d'avoir un flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevé. En effet, si des îlots d'une phase sont isolés dans l'autre phase, alors ceux-ci ne peuvent pas participer à la conduction (figure 18).

Plusieurs auteurs ont rapporté qu'une membrane « dual-phase » présentait des performances plus élevées en termes de semi-perméabilité qu'une membrane dense [71] ainsi qu'une tolérance au  $\text{CO}_2$  relativement importante [71][72]. Dans certains cas, une membrane « dual-phase » permet également d'augmenter la tenue mécanique de la membrane [70]. En effet, la phase pérovskite qui permet la diffusion de l'oxygène grâce aux lacunes d'oxygène présentes dans sa structure est remplacée par une autre phase plus robuste qui présente une conduction électronique. Bi et coll. [70] utilisent, à ce titre, une structure spinelle, à la place de la structure pérovskite, en tant que conducteur électronique dans une membrane dual-phase.

**L'architecture n°3** correspond à une architecture appelée architecture « short-circuit ». Cette architecture est constituée d'une membrane dense de conducteur ionique pur, recouverte en surface par un conducteur électronique ou mixte déposé en couche poreuse et également recouverte latéralement sur toute sa circonférence par une couche dense de conducteur électronique pur qui crée un court-circuit. Par exemple, Zhang et coll. [73] s'intéressent à l'oxyde de bismuth, meilleur conducteur ionique à basse température, qui présente néanmoins le désavantage de fondre à  $824^\circ\text{C}$ . Il peut être dopé par de l'yttrium pour augmenter sa stabilité et ainsi être utilisé comme matériau membranaire. Afin de fournir un chemin de conduction

pour les électrons, une couche poreuse de platine d'épaisseur 1 mm est déposée sur les deux faces de la membrane et la circonférence de la membrane est recouverte de pâte d'argent.

Certains auteurs combinent plusieurs architectures de membranes afin d'améliorer les performances électrochimiques de la membrane. Ainsi, Leo et coll. [74] proposent des fibres creuses supportées et Ovtar et coll. [75] étudient une membrane « dual-phase » supportée par une couche poreuse (combinaison des architectures n°1 et n°2). Meng et coll. [76], quant à eux, développent des fibres creuses composées d'une couche dense extérieure de conducteur ionique et d'un support poreux intérieur « dual-phase ». La surface extérieure des fibres est recouverte d'une couche microporeuse contenant de l'argent afin d'assurer la conduction des électrons et garantir l'adhésion entre cette couche et la fibre. Cette architecture complexe, représentée sur la figure 19, est donc une combinaison des trois architectures.

Notre étude portera principalement sur les membranes denses mais également sur l'architecture n°1 afin d'améliorer les performances électrochimiques et mécaniques d'une membrane dense.

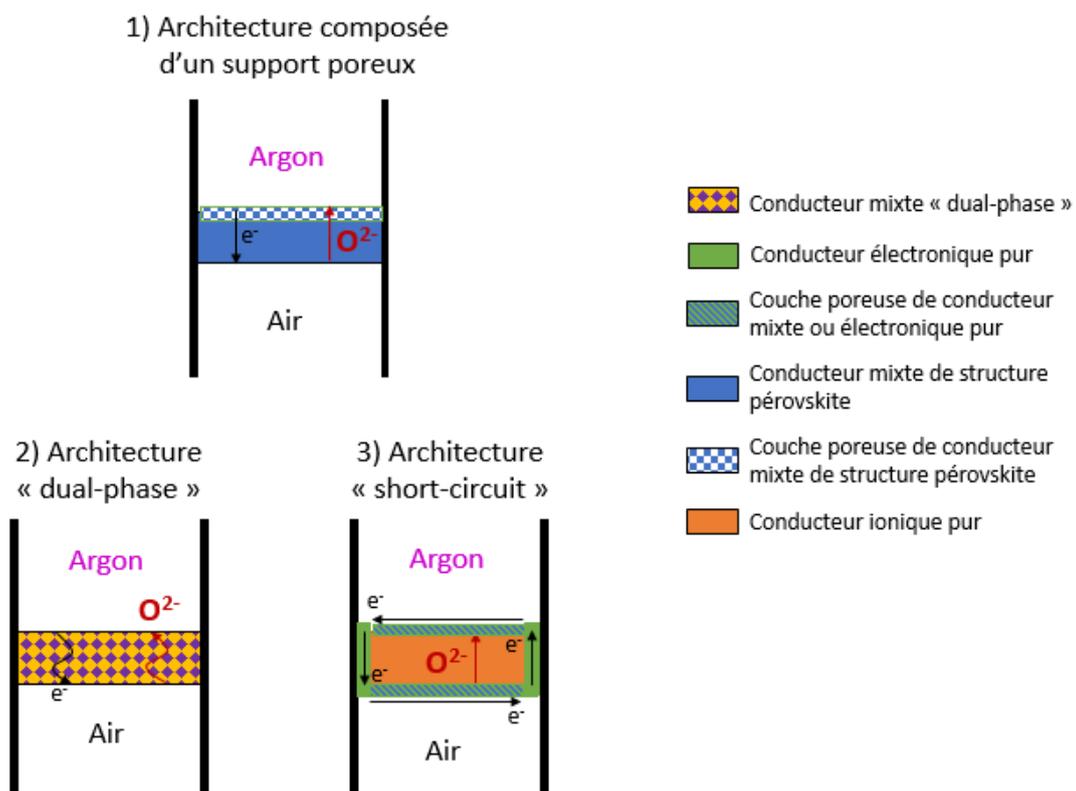


Figure 17 : Représentation schématique des différentes architectures de membranes céramiques pour la séparation de l'air

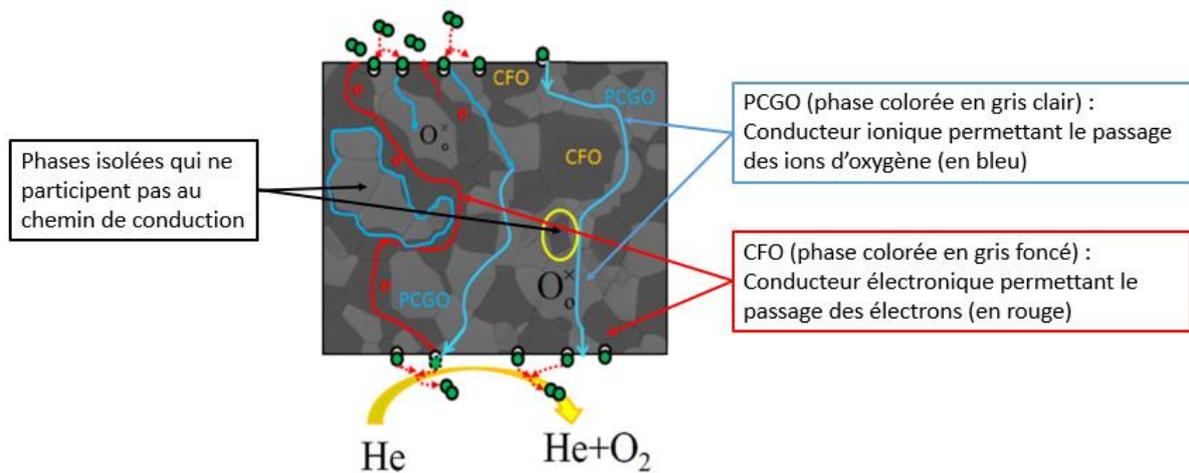


Figure 18 : Chemin de conduction des ions et des électrons au sein d'une membrane « dual-phase »

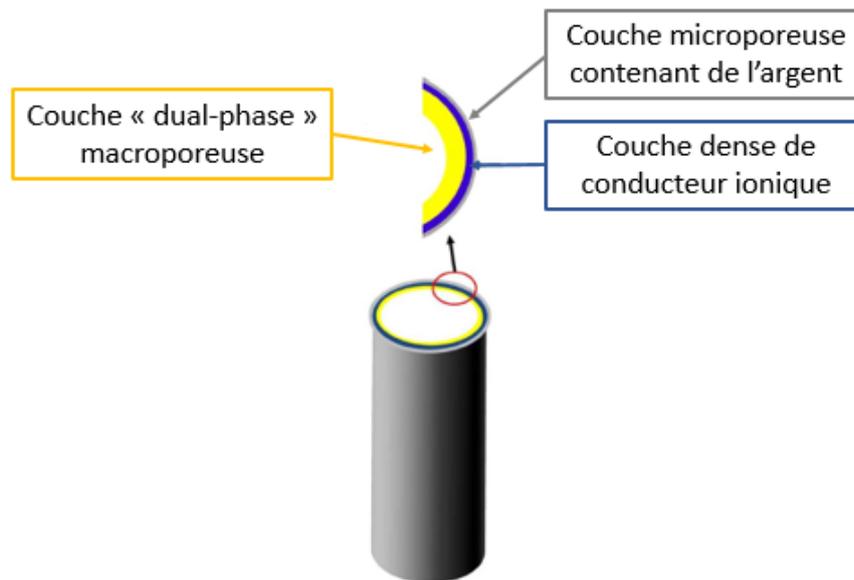


Figure 19 : Membrane combinant les 3 architectures décrites

## I.6. Objectifs de la thèse

Afin de minimiser les coûts économiques liés à la production d'oxygène pur par distillation cryogénique, cette thèse a été orientée vers l'étude et le développement de membranes céramiques pour la séparation de l'oxygène. Ces travaux, menés au sein du laboratoire commun IRCER/Air Liquide, fait suite à une succession de thèses, depuis 2002, qui ont porté sur les propriétés mécaniques et électrochimiques de nombreux matériaux et qui ont permis de concevoir un dispositif de mesure original et unique. Ce dispositif original, capable de dissocier les différents mécanismes de transport de l'oxygène, sera présenté dans la partie suivante.

De nos jours, le principal obstacle à l'industrialisation et à la commercialisation des membranes céramiques est la faible quantité d'oxygène pur produite par celles-ci. Il est ainsi nécessaire d'augmenter les performances des membranes en développant une architecture ou un matériau capable de répondre aux critères de stabilité à haute température sous atmosphère réduite et de semi-perméabilité à l'oxygène.

A ce titre, l'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les phénomènes de transport de l'oxygène à travers une membrane de conducteur mixte en vue d'améliorer les performances électrochimiques de la membrane. Dans ce cadre, le dispositif de mesure développé au laboratoire sera utilisé afin de déterminer les coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène de matériaux à base de lanthane ou de baryum et ainsi d'identifier l'étape limitante qui gouverne le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers ces matériaux. Sur la base de ce mécanisme limitant, une architecture de membrane, dont les performances seront optimisées, sera ainsi proposée.



#### **Concernant la production d'oxygène pur :**

- Actuellement, le procédé de distillation cryogénique est le plus rentable industriellement pour produire de l'oxygène pur. Cette technologie présente néanmoins un inconvénient majeur qui est le coût économique lié à une consommation importante d'énergie.
- La technologie basée sur les membranes céramiques semi-perméables à l'oxygène permet de produire de l'oxygène pur à faible coût énergétique.

#### **Concernant l'utilisation de membranes céramiques :**

- Les membranes céramiques présentent néanmoins deux principaux problèmes technico-économiques, comme un flux encore faible de semi-perméabilité à l'oxygène qui traverse la membrane et/ou une faible durée de vie liée à une faible stabilité chimique et à une faible tenue mécanique du matériau de membrane. Il est donc nécessaire de connaître le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à partir des coefficients de diffusion volumique de l'oxygène,  $D_O$  et d'échanges de surface du côté pauvre en oxygène,  $k_d$  afin de pouvoir améliorer le flux de semi-perméabilité à l'oxygène obtenu à travers les membranes.
- Les matériaux utilisés pour l'élaboration des membranes sont des oxydes présentant une structure pérovskite.
- Il existe plusieurs types d'architectures de membranes permettant d'améliorer le flux d'oxygène à partir d'une membrane dense : les architectures supportées, les architectures « dual-phase » et les architectures « short-circuit ».

## I.7. Références

- [1] E. Universalis, « OXYGÈNE », *Encyclopædia Universalis*. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/oxygene/> (consulté le oct. 29, 2019).
- [2] « Oxygène : gaz pur et mélange de gaz », *Air Liquide France Industrie*, juin 03, 2016. <https://industrie.airliquide.fr/oxygene-gaz-pur-melange-gaz> (consulté le oct. 29, 2019).
- [3] « Oxygen », *Gas Encyclopedia Air Liquide*, oct. 19, 2018. <https://encyclopedia.airliquide.com/oxygen> (consulté le oct. 29, 2019).
- [4] « Documents et présentations », *Air Liquide*, mai 12, 2017. <https://www.airliquide.com/fr/investisseurs/documents-presentations> (consulté le oct. 29, 2019).
- [5] « La plus grande unité de production d'oxygène du monde », *Air Liquide*, mai 09, 2018. <https://www.airliquide.com/fr/magazine/plus-grande-unite-production-oxygene-monde> (consulté le oct. 29, 2019).
- [6] « Le Frigoriste N°42 », *calameo.com*. <https://www.calameo.com/read/000203918f90d703d9ae1> (consulté le oct. 29, 2019).
- [7] « Grande unité de séparation d'air », *Air Liquide*, nov. 30, 2016. <https://www.engineering-airliquide.com/fr/grande-unite-separation-dair> (consulté le oct. 29, 2019).
- [8] A. R. Smith et J. Klosek, « A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes », *Fuel Process. Technol.*, vol. 70, n° 2, p. 115-134, mai 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(01)00131-X.
- [9] « Adsorption de NOx et CO sur zéolithes MOR, MFI et FAU Y - Communication scientifique - INRS ». <http://www.inrs.fr/inrs/recherche/etudes-publications-communications/doc/communication.html?refINRS=ET2015-001/C2017-194> (consulté le oct. 29, 2019).
- [10] S. Gupta, M. K. Mahapatra, et P. Singh, « Lanthanum chromite based perovskites for oxygen transport membrane », *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 90, p. 1-36, avr. 2015, doi: 10.1016/j.mser.2015.01.001.
- [11] P.-M. Geffroy, E. Blond, N. Richet, et T. Chartier, « Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 162, p. 245-261, avr. 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.01.006.
- [12] P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, et T. Chartier, « Rational selection of MIEC materials in energy production processes », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 87, n° Supplement C, p. 408-433, janv. 2013, doi: 10.1016/j.ces.2012.10.027.
- [13] C. Dräger *et coll.*, « Observation of electrochemically active Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup> in LiCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>MnO<sub>4</sub> by in situ Mössbauer spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 1, p. 89-95, déc. 2018, doi: 10.1039/C8CP06177G.
- [14] Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, et N. Yamazoe, « Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides », *Chem. Lett. - CHEM LETT*, vol. 11, p. 1743-1746, janv. 1985, doi: 10.1246/cl.1985.1743.

- [15] P.-M. Geffroy, E. Blond, N. Richet, et T. Chartier, « Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 162, n° Supplement C, p. 245-261, avr. 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.01.006.
- [16] V. A. Cherepanov, A. N. Petrov, A. Y. Zuev, et V. Kharton, « Defect Equilibria in Solids and Related Properties: An Introduction », in *Solid State Electrochemistry I*, John Wiley & Sons, Ltd, 2009, p. 43-78.
- [17] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof, et A. J. Burggraaf, « Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides », *Solid State Ion.*, vol. 72, n° Part 2, p. 185-194, sept. 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90145-7.
- [18] H. J. M. Bouwmeester, « Dense ceramic membranes for methane conversion », *Catcoll. Today*, vol. 82, n° 1, p. 141-150, juill. 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00222-0.
- [19] C. Wagner, « Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals », *Prog. Solid State Chem.*, vol. 10, n° Part 1, p. 3-16, janv. 1975, doi: 10.1016/0079-6786(75)90002-3.
- [20] S. J. Xu et W. J. Thomson, « Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 54, n° 17, p. 3839-3850, sept. 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(99)00015-9.
- [21] A. Hunt, G. Dimitrakopoulos, P. Kirchen, et A. F. Ghoniem, « Measuring the oxygen profile and permeation flux across an ion transport ( $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$ ) membrane and the development and validation of a multistep surface exchange model », *J. Membr. Sci.*, vol. 468, n° Supplement C, p. 62-72, oct. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.05.043.
- [22] D. M. Turi, P. Chiesa, E. Macchi, et A. F. Ghoniem, « High fidelity model of the oxygen flux across ion transport membrane reactor: Mechanism characterization using experimental data », *Energy*, vol. 96, n° Supplement C, p. 127-141, févr. 2016, doi: 10.1016/j.energy.2015.12.055.
- [23] G. Dimitrakopoulos et A. F. Ghoniem, « A two-step surface exchange mechanism and detailed defect transport to model oxygen permeation through the  $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_{3-\delta}$  mixed-conductor », *J. Membr. Sci.*, vol. 510, n° Supplement C, p. 209-219, juill. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.03.004.
- [24] S. Dou, C. R. Masson, et P. D. Pacey, « Mechanism of Oxygen Permeation Through Lime-Stabilized Zirconia », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, n° 8, p. 1843-1849, janv. 1985, doi: 10.1149/1.2114228.
- [25] T. Ishihara, J. A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa, et Y. Takita, « Oxygen surface exchange and diffusion in  $\text{LaGaO}_3$  based perovskite type oxides », *Solid State Ion.*, vol. 113-115, n° Supplement C, p. 593-600, déc. 1998, doi: 10.1016/S0167-2738(98)00390-7.
- [26] R. A. De Souza, « A universal empirical expression for the isotope surface exchange coefficients ( $k^*$ ) of acceptor-doped perovskite and fluorite oxides », *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP*, vol. 8, n° 7, p. 890-897, févr. 2006, doi: 10.1039/b511702j.

- [27] S. B. Adler, X. Y. Chen, et J. R. Wilson, « Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces », *J. Catcoll.*, vol. 245, n° 1, p. 91-109, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jcat.2006.09.019.
- [28] C. Gazeau, *Développement d'outils numériques pour la sélection et l'optimisation de matériaux conducteurs mixtes pour l'oxycombustion*. Orléans, 2014.
- [29] P.-M. Geffroy, L. Guironnet, H. J. M. Bouwmeester, T. Chartier, J.-C. Grenier, et J.-M. Bassat, « Influence of the oxygen partial pressure on the oxygen diffusion and surface exchange coefficients in mixed conductors ». In submission.
- [30] S. J. Benson, Thèse de doctorat, Université de Londres, 1999.
- [31] M. Leonhardt, R. A. D. Souza, J. Claus, et J. Maier, « Surface Kinetics of Oxygen Incorporation into SrTiO<sub>3</sub> », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, n° 2, p. J19-J26, janv. 2002, doi: 10.1149/1.1430723.
- [32] R. A. De Souza, Thèse de doctorat, Université de Londres, 1996.
- [33] J. A. Lane et J. A. Kilner, « Oxygen surface exchange on gadolinia doped ceria », *Solid State Ion.*, vol. 136-137, p. 927-932, nov. 2000, doi: 10.1016/S0167-2738(00)00530-0.
- [34] T. Ishigaki, S. Yamauchi, J. Mizusaki, K. Fueki, H. Naito, et T. Adachi, « Diffusion of oxide ions in LaFeO<sub>3</sub> single crystal », *J. Solid State Chem.*, vol. 55, n° 1, p. 50-53, nov. 1984, doi: 10.1016/0022-4596(84)90246-9.
- [35] A. V. Berenov, A. Atkinson, J. A. Kilner, E. Bucher, et W. Sitte, « Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3-δ</sub> », *Solid State Ion.*, vol. 181, n° 17, p. 819-826, juin 2010, doi: 10.1016/j.ssi.2010.04.031.
- [36] R. A. De Souza, J. A. Kilner, et J. F. Walker, « A SIMS study of oxygen tracer diffusion and surface exchange in La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3+δ</sub> », *Mater. Lett.*, vol. 43, n° 1, p. 43-52, mars 2000, doi: 10.1016/S0167-577X(99)00228-1.
- [37] J. Fouletier et M. Henault, « Doped ceria electrolyte in oxygen sensors », *Solid State Ion.*, vol. 9-10, n° Part 2, p. 1277-1281, déc. 1983, doi: 10.1016/0167-2738(83)90164-9.
- [38] U. Balachandran *et coll.*, « Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas », *Appl. Catcoll. Gen.*, vol. 133, n° 1, p. 19-29, déc. 1995, doi: 10.1016/0926-860X(95)00159-X.
- [39] T. H. Lee, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, B. Abeles, et M. Zhou, « Oxygen permeation in dense SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes: Surface exchange kinetics versus bulk diffusion », *Solid State Ion.*, vol. 100, n° 1, p. 77-85, sept. 1997, doi: 10.1016/S0167-2738(97)00257-9.
- [40] S. Kim, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, et B. Abeles, « Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membranes », *Solid State Ion.*, vol. 121, n° 1, p. 31-36, juin 1999, doi: 10.1016/S0167-2738(98)00389-0.
- [41] P.-M. Geffroy, M. Reichmann, T. Chartier, J.-M. Bassat, et J.-C. Grenier, « Evaluating oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation in Ln<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> membranes (Ln=La, Pr and Nd) », *J. Membr. Sci.*, vol. 451, p. 234-242, févr. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.08.035.

- [42] P. M. Geffroy, M. Reichmann, L. Kilmann, J. Jouin, N. Richet, et T. Chartier, « Identification of the rate-determining step in oxygen transport through  $\text{La}(1-x)\text{Sr}_x\text{Fe}(1-y)\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 476, n° Supplement C, p. 340-347, févr. 2015, doi: 10.1016/j.memsci.2014.11.048.
- [43] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, et T. Chartier, « Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semi-permeation flux in  $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{La}_{0.5}\text{A}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  dense perovskite membranes with A = Ca, Sr and Ba (part I) », *J. Power Sources*, vol. 261, n° Supplement C, p. 175-183, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.074.
- [44] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, P. Del Gallo, et T. Chartier, « Effect of cation substitution at the B site on the oxygen semi-permeation flux in  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  dense perovskite membranes with B = Al, Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Sn, Ti and Zn (part II) », *J. Power Sources*, vol. 277, n° Supplement C, p. 17-25, mars 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.12.012.
- [45] A. Vivet *et coll.*, « New route for high oxygen semi-permeation through surface-modified dense  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 454, n° Supplement C, p. 97-108, mars 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.11.038.
- [46] P. V. Hendriksen, P. H. Larsen, M. Mogensen, F. W. Poulsen, et K. Wiik, « Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes », *Catcoll. Today*, vol. 56, n° 1, p. 283-295, févr. 2000, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00286-2.
- [47] U. Balachandran *et coll.*, « Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas », *Catcoll. Today*, vol. 36, n° 3, p. 265-272, juin 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00229-5.
- [48] P. L. Rachadel, J. Motuzas, R. A. F. Machado, D. Hotza, et J. C. Diniz da Costa, « Influence of porous structures on  $\text{O}_2$  flux of BSCF asymmetric membranes », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 175, n° Supplement C, p. 164-169, mars 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.10.053.
- [49] M. Arnold, H. Wang, et A. Feldhoff, « Influence of  $\text{CO}_2$  on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 293, n° 1, p. 44-52, avr. 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.01.032.
- [50] A. Vivet, P. M. Geffroy, T. Chartier, P. Del Gallo, et N. Richet, «  $\text{La}(1-x)\text{Sr}_x\text{Fe}(1-y)\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membrane: Oxygen semi-permeation, thermal expansion coefficient and chemical stability under reducing conditions », *J. Membr. Sci.*, vol. 372, n° 1, p. 373-379, avr. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.02.021.
- [51] « « L'indium, le gallium, le germanium sont devenus indispensables » », *La Croix*, août 03, 2009.
- [52] S. M. Fang, C.-Y. Yoo, et H. J. M. Bouwmeester, « Performance and stability of niobium-substituted  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes », *Solid State Ion.*, vol. 195, n° 1, p. 1-6, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.05.022.
- [53] X. Zhang, J. Motuzas, S. Liu, et J. C. Diniz da Costa, « Zinc-doped BSCF perovskite membranes for oxygen separation », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 189, p. 399-404, déc. 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2017.08.029.

- [54] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, et J. C. Diniz da Costa, « Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 81, n° 1, p. 88-93, sept. 2011, doi: 10.1016/j.seppur.2011.07.007.
- [55] O. Ravkina, T. Klande, et A. Feldhoff, « Investigation of Zr-doped BSCF perovskite membrane for oxygen separation in the intermediate temperature range », *J. Solid State Chem.*, vol. 201, p. 101-106, mai 2013, doi: 10.1016/j.jssc.2013.02.023.
- [56] L.-S. Unger *et coll.*, « Yttrium doping of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> part I: Influence on oxygen permeation, electrical properties, reductive stability, and lattice parameters », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 5, p. 2378-2387, mai 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.045.
- [57] M. P. Popov, I. A. Starkov, S. F. Bychkov, et A. P. Nemudry, « Improvement of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten », *J. Membr. Sci.*, vol. 469, p. 88-94, nov. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2014.06.022.
- [58] L.-S. Unger *et coll.*, « Yttrium doping of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> part II: Influence on oxygen transport and phase stability », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, n° 5, p. 2388-2395, mai 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.042.
- [59] E. V. Shubnikova, O. A. Bragina, et A. P. Nemudry, « Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 59, p. 242-250, mars 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.10.029.
- [60] M. Arnold, H. Wang, et A. Feldhoff, « Influence of CO<sub>2</sub> on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)(Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 293, n° 1, p. 44-52, avr. 2007, doi: 10.1016/j.memsci.2007.01.032.
- [61] J. Gurauskis, Ø. F. Lohne, D. S. Lagergren, E. T. Wefring, et K. Wiik, « Oxygen permeation in symmetric and asymmetric La<sub>0.2</sub>Sr<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.8</sub>Ta<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 6, p. 1427-1434, mai 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.004.
- [62] J. H. Park, K. Y. Kim, et S. D. Park, « Oxygen permeation and stability of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Ti<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.2 and 0.3) membrane », *Desalination*, vol. 245, n° 1, p. 559-569, sept. 2009, doi: 10.1016/j.descoll.2009.02.021.
- [63] Y. Wang, H. Cheng, S. Chen, H. Zhao, X. Lu, et Q. Xu, « CO<sub>2</sub>-tolerance and oxygen permeability of novel cobalt-free mixed-conductor oxygen-permeable Pr<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> membranes », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 16, p. 13791-13799, nov. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.07.099.
- [64] Q. Liao, Y. Wang, Y. Chen, et H. Wang, « Novel cobalt-free tantalum-doped perovskite BaFe<sub>1-y</sub>Ta<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> with high oxygen permeation », *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 24, n° 3, p. 339-344, mars 2016, doi: 10.1016/j.cjche.2015.11.003.
- [65] W. Liang *et coll.*, « Coupling of N<sub>2</sub>O decomposition with CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> in novel cobalt-free BaFe<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.05</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> oxygen transport membrane reactor », *Chem. Eng. J.*, vol. 305, n° Supplement C, p. 176-181, déc. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.10.067.
- [66] M. F. Lü *et coll.*, « Thermomechanical, transport and anodic properties of perovskite-type (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.95</sub>Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> », *J. Power Sources*, vol. 206, p. 59-69, mai 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.100.

- [67] P.-M. Geffroy, M. Reichmann, T. Chartier, J.-M. Bassat, et J.-C. Grenier, « Evaluating oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation in  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  membranes (Ln=La, Pr and Nd) », *J. Membr. Sci.*, vol. 451, n° Supplement C, p. 234-242, févr. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.08.035.
- [68] C. Salles, J. Fouletier, D. Marinha, et M.-C. Steil, « Determining the rate-limiting step during oxygen semi-permeation of  $\text{CaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  oxygen transport membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 527, p. 191-197, avr. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.11.083.
- [69] Z. Cao, X. Zhu, W. Li, B. Xu, L. Yang, et W. Yang, « Asymmetric dual-phase membranes prepared via tape-casting and co-lamination for oxygen permeation », *Mater. Lett.*, vol. 147, n° Supplement C, p. 88-91, mai 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.02.033.
- [70] X. Bi *et coll.*, « A novel  $\text{CO}_2$ -resistant ceramic dual-phase hollow fiber membrane for oxygen separation », *J. Membr. Sci.*, vol. 522, n° Supplement C, p. 91-99, janv. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.09.008.
- [71] S. Guo, Z. Liu, J. Zhu, X. Jiang, Z. Song, et W. Jin, « Highly oxygen-permeable and  $\text{CO}_2$ -stable  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-SrCo}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  dual-phase membrane for oxygen separation », *Fuel Process. Technol.*, vol. 154, p. 19-26, déc. 2016, doi: 10.1016/j.fuproc.2016.07.009.
- [72] K. Partovi, C. H. Rüscher, F. Steinbach, et J. Caro, « Enhanced oxygen permeability of novel Cu-containing  $\text{CO}_2$ -tolerant dual-phase membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 503, p. 158-165, avr. 2016, doi: 10.1016/j.memsci.2016.01.019.
- [73] K. Zhang *et coll.*, «  $\text{CO}_2$  and water vapor-tolerant yttria stabilized bismuth oxide (YSB) membranes with external short circuit for oxygen separation with  $\text{CO}_2$  capture at intermediate temperatures », *J. Membr. Sci.*, vol. 427, p. 168-175, janv. 2013, doi: 10.1016/j.memsci.2012.09.015.
- [74] A. Leo *et coll.*, « Copper oxide - perovskite mixed matrix membranes delivering very high oxygen fluxes », *J. Membr. Sci.*, vol. 526, p. 323-333, mars 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.12.035.
- [75] S. Ovtar, J. Gorauski, A. Bjørnetun Haugen, C. Chatzichristodoulou, A. Kaiser, et P. V. Hendriksen, « Oxygen transport properties of tubular  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}\text{-La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$  composite asymmetric oxygen permeation membranes supported on magnesium oxide », *J. Membr. Sci.*, vol. 523, n° Supplement C, p. 576-587, févr. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.09.060.
- [76] X. Meng *et coll.*, « Robust  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2$  resistant triple-layered (Ag-YSZ)/YSZ/( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -YSZ) hollow fiber membranes with short-circuit for oxygen permeation », *J. Membr. Sci.*, vol. 524, p. 596-603, févr. 2017, doi: 10.1016/j.memsci.2016.11.071.

# Partie II

## Méthode d'élaboration des membranes et techniques de caractérisation

<b>Partie II. Méthode d'élaboration des membranes et techniques de caractérisation .....</b>	<b>61</b>
II.1. Introduction .....	61
II.2. Synthèse des poudres .....	61
II.2.1. Synthèse par voie solide.....	61
II.2.2. Synthèse par voie citrate .....	63
II.2.3. Techniques de caractérisation des poudres.....	65
II.3. Elaboration des membranes céramiques .....	65
II.3.1. Préparation des suspensions .....	66
II.3.2. Coulage en bande .....	67
II.3.3. Mise en forme des membranes .....	67
II.3.4. Densification des membranes.....	67
II.4. Mise en forme des architectures de membranes.....	69
II.4.1. Obtention d'un dépôt par électrophorèse.....	69
II.4.1.1. Principe.....	69
II.4.1.2. Suspension .....	69
II.4.1.3. Montage utilisé.....	70
II.4.1.4. Paramètres de dépôt.....	70
II.4.2. Obtention d'un support poreux et d'une couche poreuse par coulage en bande..	71
II.4.2.1. Choix de la nature de l'agent porogène utilisé.....	71
II.4.2.2. Elaboration des membranes .....	72
II.5. Caractérisation des performances électrochimiques des membranes.....	73
II.5.1. Technique expérimentale de mesure du module de Young .....	73
II.5.2. Dispositif expérimental de semi-perméabilité à l'oxygène sous un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène.....	74
II.5.3. Mesure du flux de semi-perméabilité et de l'activité chimique de l'oxygène.....	75
II.5.3.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène et jauge.....	75
II.5.3.2. Mesure de l'activité chimique à la surface de la membrane.....	76
II.5.4. Dispositif expérimental de semi-perméabilité à l'oxygène sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène.....	78
II.6. Références .....	81

## Partie II. Méthode d'élaboration des membranes et techniques de caractérisation

---

### II.1. Introduction

Les travaux antérieurs, réalisés au sein du laboratoire commun IRCER/Air Liquide, ont permis l'élaboration de protocoles optimisés de synthèses de poudres et de mise en forme des membranes ainsi que l'étude de nombreux matériaux [1] [2] [3] [4] [5] [6]. Cette partie se compose de quatre sections. La première présentera les différentes voies de synthèse de poudres utilisées ainsi que les moyens de caractérisation de la composition chimique et de la microstructure des poudres synthétisées. La préparation des membranes et les traitements thermiques appliqués sur celles-ci seront décrits dans la deuxième. La troisième abordera les procédés de mise en forme d'architectures de membranes par électrophorèse et coulage en bande. Enfin, la dernière section sera consacrée à la présentation de nouvelles techniques développées au laboratoire avant ou au cours de ces travaux de thèse permettant de mesurer les performances de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes.

### II.2. Synthèse des poudres

Les matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  et  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ , utilisés dans la conception des membranes denses, ont été synthétisés par voie citrate alors que le matériau  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ , utilisé dans l'élaboration des architectures de membranes, a été synthétisé par voie solide.

#### II.2.1. Synthèse par voie solide

Cette méthode de synthèse est intéressante, car elle permet d'obtenir des poudres en grande quantité (une centaine de grammes environ au laboratoire). Cette synthèse par réaction à l'état solide, mise au point par G. Etchegoyen [1, p. 27-33] et représentée en figure 20, consiste à faire réagir, via un traitement thermique à haute température, des précurseurs à l'état solide afin de former la phase cristalline souhaitée. Les précurseurs utilisés pour la synthèse du matériau  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$  (oxydes et carbonates) sont présentés dans le tableau 6 et ont été choisis en fonction de leur coût et de leur pureté. Les oxydes subissent d'abord une étape de déshydratation pour éliminer l'humidité contenue dans les poudres pour la pesée. Ils sont chauffés à 600°C pendant 30 minutes puis sont maintenus à une température de 100°C jusqu'à être pesés. Ils sont alors pesés à chaud et mélangés intimement par attrition à l'aide de billes en zircone ( $d_{50} = 0,8$  mm) dans les proportions stœchiométriques souhaitées dans de l'éthanol avec un dispersant (ester phosphorique) pendant 3h à 600 tr/min.

La suspension obtenue est ensuite placée à l'étuve à 70°C afin d'évaporer l'éthanol et la poudre obtenue est calcinée à 1150°C pendant 5h afin de synthétiser la phase pérovskite. Les grains de poudre, après calcination à 1150°C, sont observés en figure 21 par microscopie électronique à balayage (LEO 1530 VP, Zeiss). Ils ont une taille moyenne d'environ 2  $\mu$ m. La poudre est de nouveau attritée en milieu alcoolique (éthanol + dispersant) à 1100 tr/min jusqu'à obtenir une distribution granulométrique monomodale d'environ 1  $\mu$ m. Des relevés d'échantillons sont effectués à intervalles de broyage réguliers (environ toutes les 15 minutes) et analysés à l'aide d'un granulomètre laser (Horiba LA950). Puis la suspension est séchée à l'étuve à 70°C. L'étape de broyage est essentielle puisqu'elle permet d'obtenir des grains fins présentant une réactivité suffisante pour l'étape de frittage. Cependant, cette étape doit être contrôlée pour éviter d'obtenir des grains trop petits qui ne sont pas adaptés à la formulation de suspension de coulage en bande [1, p. 32]. Les poudres sont recalcinées à 800°C pendant

30 minutes afin d'éliminer les éventuelles résidus organiques provenant de l'attrition dans le bol en nylon.

Tableau 6 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres en voie solide

Précurseur	Pureté	Fabricant	Prix/kg (Alpha Aesar)
<b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (oxyde de lanthane)	99,9%	Alfa Aesar	370 €
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (oxyde de fer)	98%	Alfa Aesar	45 €
<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> (oxyde de gallium)	99,998%	Strem chemicals, inc	≈ 4000 €
<b>SrCO<sub>3</sub></b> (carbonate de strontium)	≥ 99,9%	Sigma-Aldrich	120 €

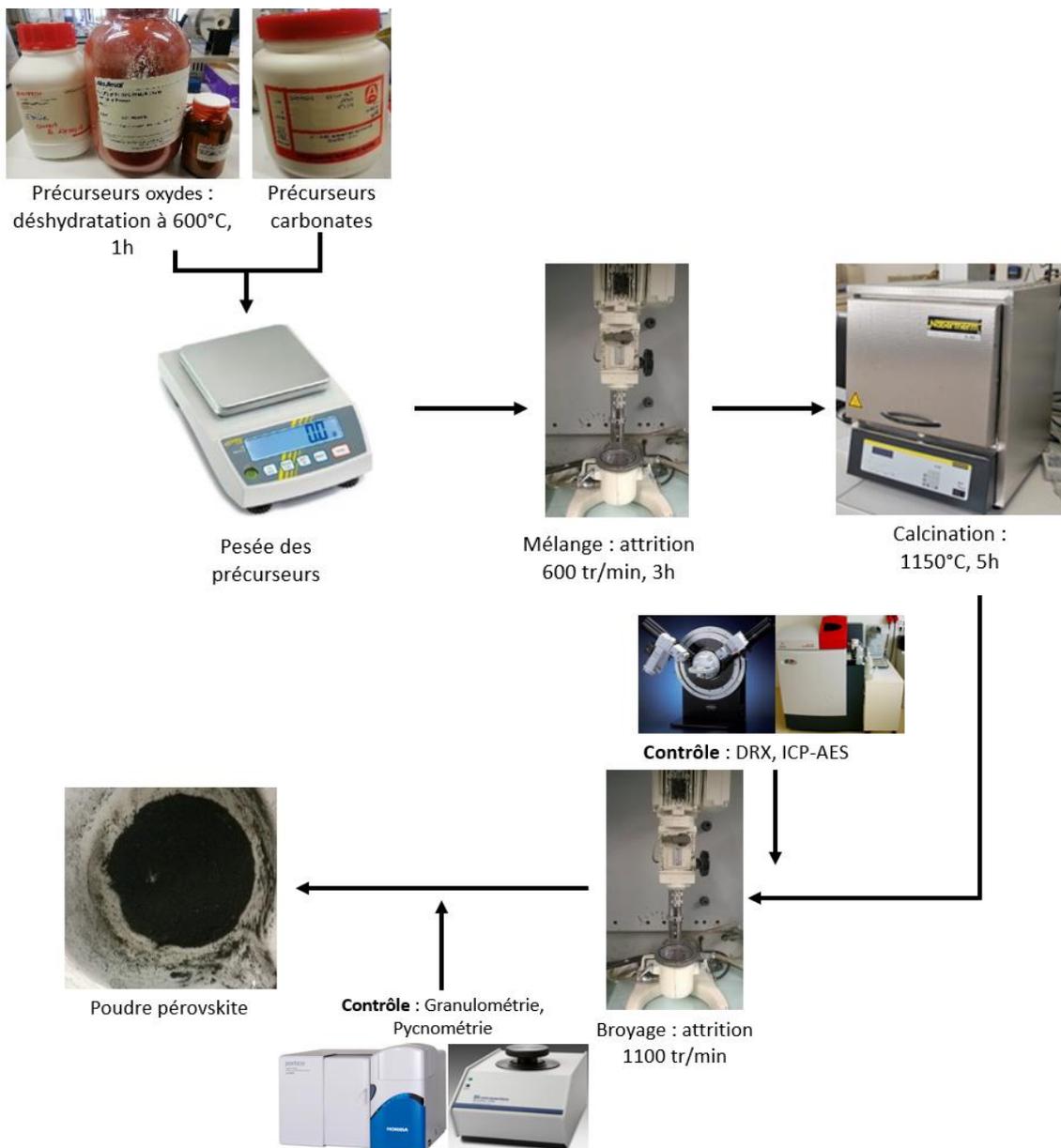


Figure 20 : Protocole de préparation des poudres par voie solide

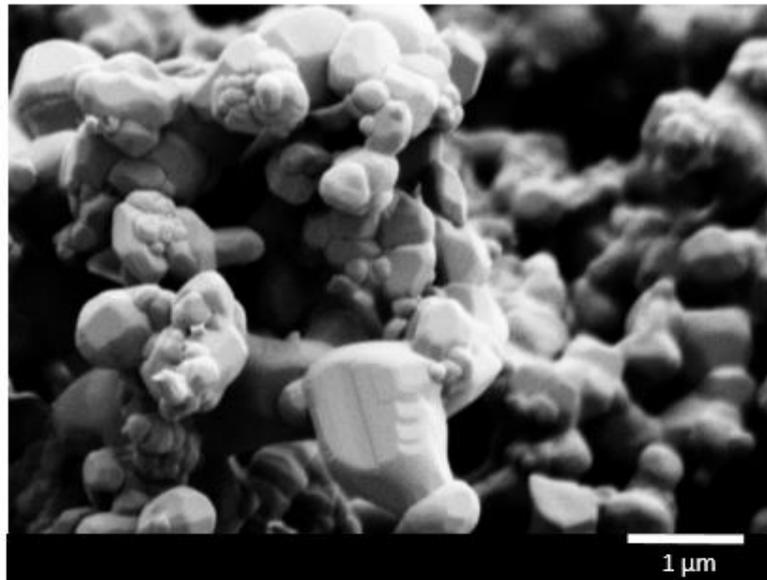


Figure 21 : Micrographie de la poudre de composition  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  obtenue par voie solide avant attrition

### II.2.2. Synthèse par voie citrate

Ce mode de synthèse permet d'obtenir des poudres ayant une phase pérovskite majoritaire sans ou avec peu de phases secondaires, contrairement à la voie solide. La synthèse par voie citrate, schématisée en figure 22, consiste à complexer des précurseurs nitrates par de l'acide citrique en voie liquide. Les précurseurs utilisés sont cités dans le tableau 7. Les nitrates sont pesés en fonction de la stœchiométrie visée et dissous dans un volume d'eau déionisée sous agitation.

Après homogénéisation de la solution, l'acide citrique (99+%, Alfa Aesar) est ajouté avec un rapport molaire  $[\text{AC}]/[\text{M}]$  ([acide citrique]/[cations métalliques]) égal à 1,5. Le pH est alors contrôlé et ajusté par l'ajout de solution d'ammoniaque (28%  $\text{NH}_3$ , Alfa Aesar) afin d'éviter d'introduire des espèces non volatiles dans la structure. Il doit être compris entre 9 et 9,5 pour éviter la précipitation d'un sel métallique. D'après les travaux de A. Julian [3, p. 22], ces paramètres permettent d'obtenir un sol et un gel limpides. Une fois la valeur de pH requise atteinte, la solution est chauffée à  $100^\circ\text{C}$  sur une plaque chauffante, toujours sous agitation, afin d'évaporer le solvant jusqu'à la formation d'un gel. Puis la décomposition du gel à  $350\text{-}380^\circ\text{C}$  donne lieu à un phénomène d'auto-combustion provoquant la formation d'une poudre ultra-poreuse.

Pour finir, cette poudre est calcinée à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 5h afin d'obtenir la phase pérovskite. Après calcination, celle-ci se présente sous forme d'agglomérats d'environ  $20\text{-}40\ \mu\text{m}$  constitués de grains d'environ  $200\text{-}700\ \text{nm}$  (figure 23). Afin de casser ces agglomérats et d'obtenir une distribution granulométrique monomodale d'environ  $1\ \mu\text{m}$ , cette poudre pérovskite est par la suite attritée en milieu alcoolique (éthanol + dispersant) à  $1100\ \text{tr}/\text{min}$  pendant 1h30. A l'issue du broyage, un relevé d'échantillon est analysé à l'aide d'un granulomètre laser (Horiba LA950) pour vérifier la distribution granulométrique de la poudre. Puis elle est séchée à l'étuve à  $70^\circ\text{C}$ . Les poudres sont recalcinées à  $800^\circ\text{C}$  pendant 30

minutes afin d'éliminer les éventuelles phases organiques formées durant l'attrition dans le bol en nylon.

Tableau 7 : Caractéristiques des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres en voie citrate

Précurseur	Pureté	Fabricant	Prix/kg (Alfa Aesar)
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%	Alfa Aesar	300 €
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	99+%	Alfa Aesar	85 €
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0% min	Alfa Aesar	170 €
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98+%	Alfa Aesar	55€
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99,9%	Alfa Aesar	1000 €
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99,9%	Alfa Aesar	≈ 8000 €
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	98%	Alfa Aesar	100 €
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0-102,0%	Alfa Aesar	430 €

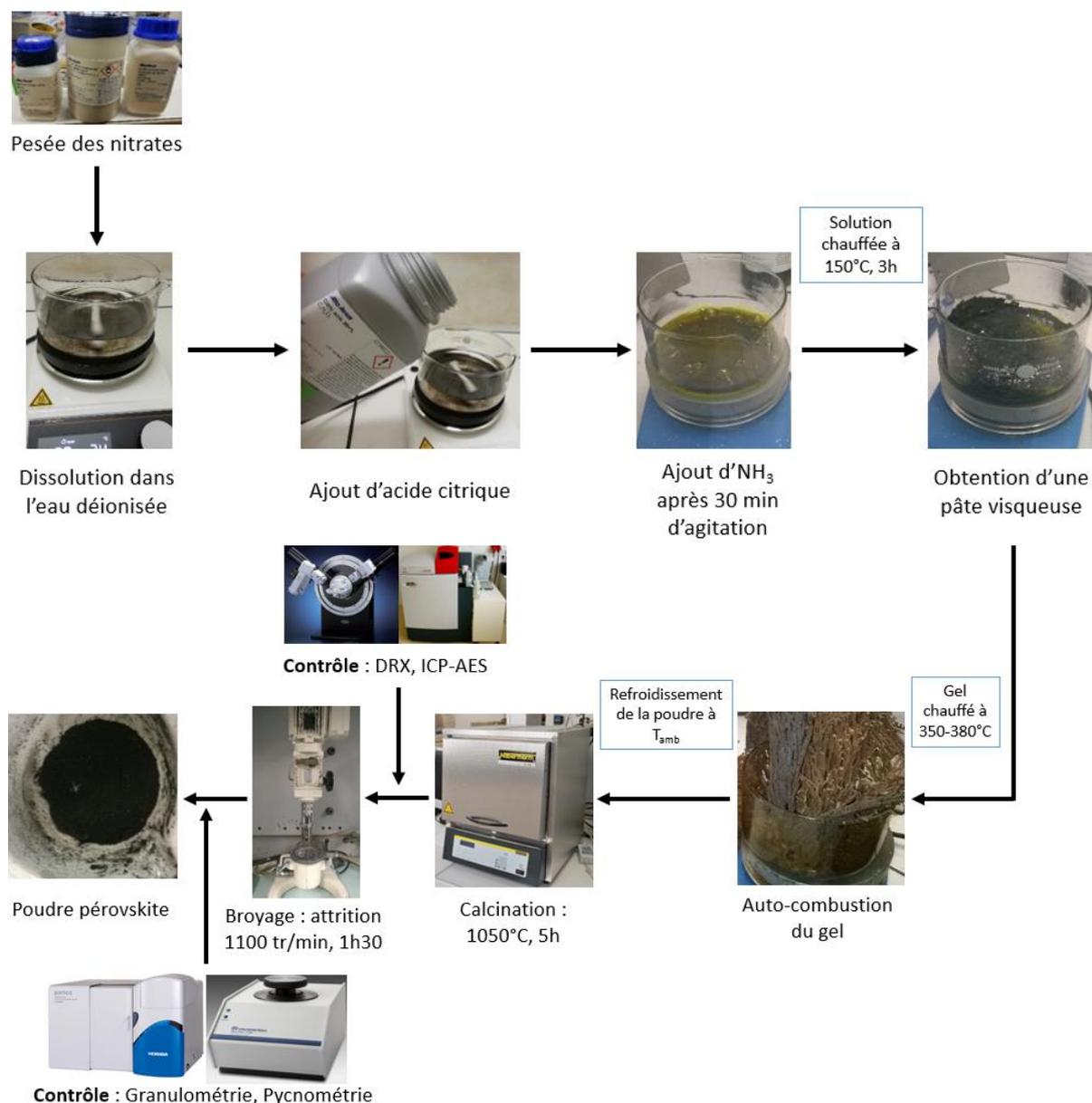


Figure 22 : Protocole de préparation des poudres par voie citrate

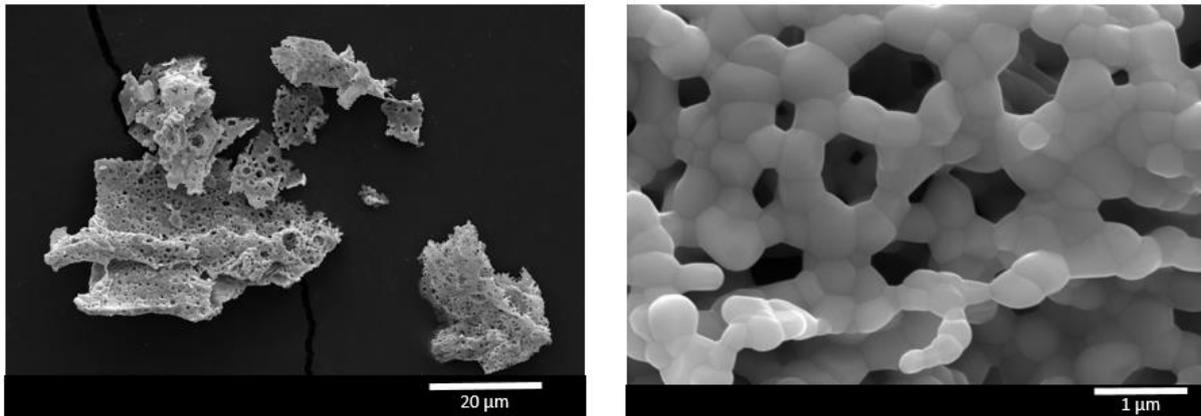


Figure 23 : Micrographie de la poudre de composition  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  obtenue par voie citrate avant attrition

### II.2.3. Techniques de caractérisation des poudres

Après synthèse et observation des poudres au microscope électronique à balayage (LEO 1530 VP, Zeiss), la composition chimique et la nature des phases présentes dans les poudres sont étudiées par diffraction des rayons X et par ICP-AES (analyse chimique élémentaire par spectroscopie d'émission atomique à source plasma à couplage inductif). Les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance de type Bragg-Brentano présentant une raie  $\text{CuK}\alpha 1$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés entre  $10$  et  $70^\circ$  avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps d'exposition de  $1,1$  s par pas. La densité des poudres a également été mesurée par pycnométrie à hélium (AccuPyc II 1340).

### II.3. Elaboration des membranes céramiques

L'élaboration des membranes par coulage en bande nécessite de passer par un certain nombre d'étapes représentées en figure 24.

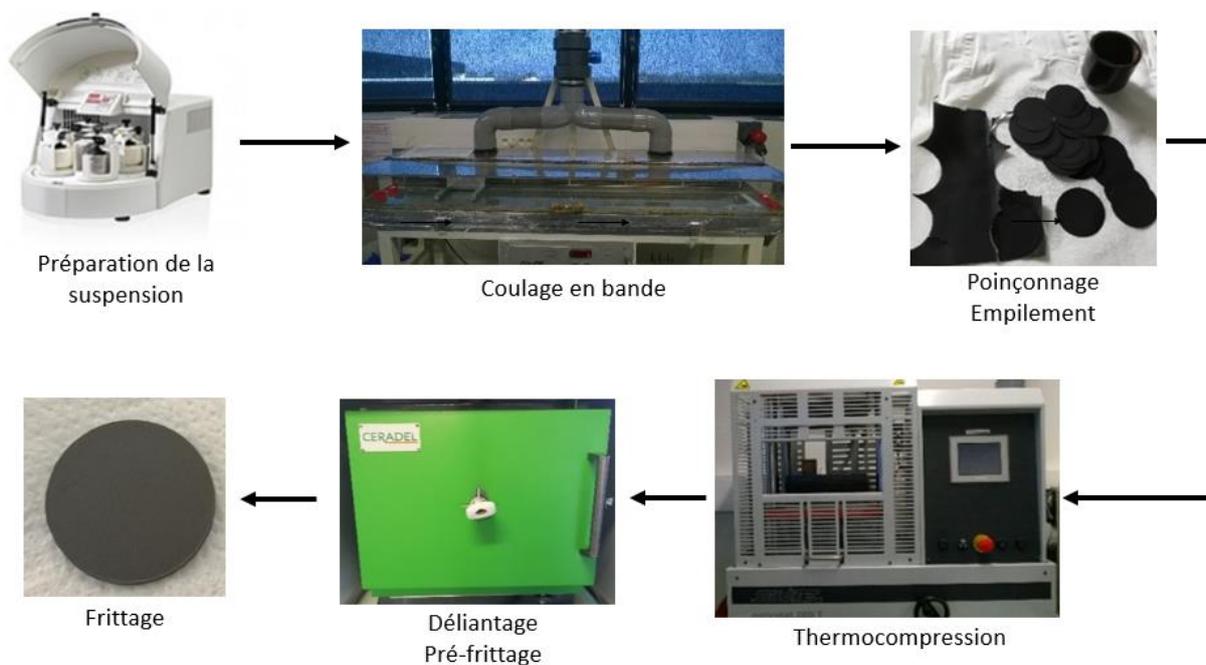


Figure 24 : Protocole d'élaboration des membranes

### II.3.1. Préparation des suspensions

Dans un premier temps, la poudre est désagglomérée dans une jarre en alumine avec des billes en alumine (3 de diamètre 10 mm, 4 de diamètre 15 mm et 5 de diamètre 20 mm) au broyeur planétaire à une vitesse élevée de 260 rpm durant 1h dans un solvant organique avec un dispersant. Le solvant utilisé pour la préparation des suspensions de coulage en bande est un mélange azéotropique de 2-butanone et d'éthanol absolu noté MEK-éthanol (60%vol et 40%vol respectivement). Le dispersant utilisé, le CP 213, est un ester phosphorique qui permet une dispersion électro-stérique lors de l'adsorption de celui-ci à la surface des grains de poudre dans le solvant. Il est constitué de longues chaînes polymériques et accroît les charges de surface, ce qui permet d'augmenter les forces de répulsion entre les grains dans la suspension.

Puis, dans un deuxième temps, le liant et le plastifiant sont ajoutés à la suspension pour obtenir le comportement rhéologique adapté à la mise en forme par coulage en bande. Ceux-ci permettent d'apporter à la bande en cru une cohésion et une plasticité suffisantes après évaporation du solvant pour être manipulée convenablement et éviter l'apparition de fissures lors du séchage. Un rapport liant/plastifiant de 1,2 (en volume) est essentiel afin d'obtenir une bande en cru pouvant accommoder les contraintes lors du séchage [6, p. 45]. Le mélange, présenté dans le tableau 8 est homogénéisé au planétaire à 130 tr/min pendant 12h, puis désaéré par rotation lente sur un tourne jarre pendant 24h. Une mauvaise désaération de la suspension peut générer des fissures ou être à l'origine de la présence de pores dans la bande après séchage [7]. La suspension ainsi préparée peut ensuite être mise en forme par coulage en bande.

Tableau 8 : Caractéristiques d'une suspension pérovskite pour le procédé de coulage en bande

Taux de charge de la suspension dans le MEK/EtOH	65% massique
Teneur en dispersant (CP 213)	2,5% massique

Taux d'organiques en cru (solvant évaporé)	15% massique
Rapport liant ( <b>Degalan LP 51/07</b> )/plastifiant ( <b>Dibutylphtalate</b> )	1,2 (en volume)

### II.3.2. Coulage en bande

Ce procédé, simple à mettre en œuvre et reproductible, permet d'obtenir des bandes fines d'épaisseur comprise entre 10 à 1000  $\mu\text{m}$  avec une large surface. L'épaisseur de la bande peut être facilement contrôlée par la viscosité de la suspension ajustée grâce aux liants et plastifiants, par la hauteur des couteaux et par la vitesse linéaire de coulage (généralement comprise entre 1 et 100 mm/s) [8].

Dans ces travaux, la suspension préparée est coulée sur du papier Mylar<sup>®</sup> siliconé grâce à un sabot mobile muni de 2 couteaux (figure 25). La hauteur des couteaux est réglée à 0,50 mm par rapport au film Mylar<sup>®</sup>. Afin d'obtenir une bande homogène d'épaisseur 100-150  $\mu\text{m}$ , la vitesse du sabot est fixée à 2,40 m/min (soit 40 mm/s) [2, p. 28] et l'atmosphère lors du coulage est saturée en solvant, ce qui permet de ralentir les cinétiques de séchage de la bande et ainsi de diminuer les risques de fissuration de la bande. La bande ainsi obtenue est laissée à sécher dans le banc. La microstructure et l'épaisseur sont homogènes sur toute la longueur de la bande.

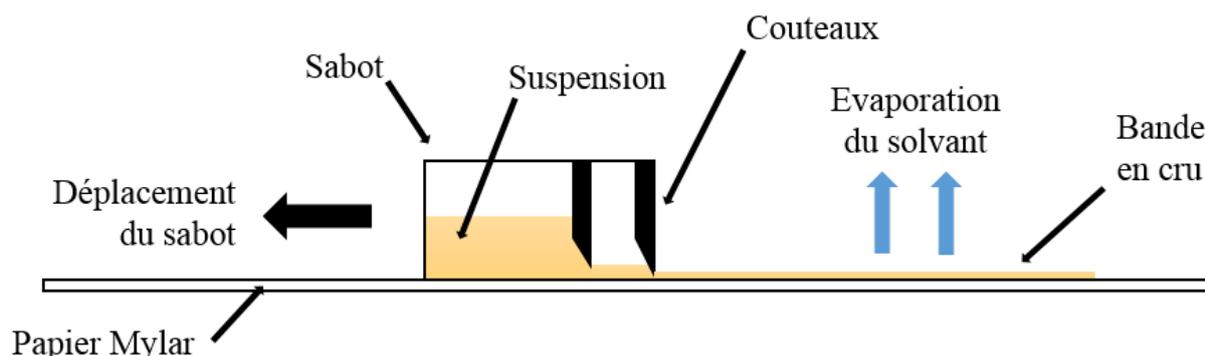


Figure 25 : Dispositif d'un banc de coulage en bande

### II.3.3. Mise en forme des membranes

La bande crue est poinçonnée en pastilles de 30 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. En fonction de l'épaisseur de membrane souhaitée après prise en compte du retrait lors du frittage, un certain nombre de pastilles sont ainsi empilées dans une matrice de pressage en acier inoxydable. La matrice est chauffée à une température permettant un léger fluage des pastilles afin d'obtenir une membrane crue cohésive après thermocompression et de permettre la relaxation des contraintes apparues lors du séchage de la bande. Les pastilles sont alors comprimées à l'aide d'une thermo-presse (Polystat 200 T, Servitec) à 10 bars pendant 15 minutes puis à 50-60 bars pendant 5 minutes afin d'obtenir des membranes dont la densité en crue est élevée (proche de 50-55%) et supérieure à celle d'une membrane obtenue par pressage uni-axial.

### II.3.4. Densification des membranes

Le cahier des charges des membranes impose d'avoir une densité supérieure à 95% afin que les membranes soient complètement imperméables aux gaz. La densification des membranes se déroule en deux cycles distincts. Le premier cycle, présenté en figure 26 et appelé

« déliantage », permet d'éliminer par pyrolyse la phase organique présente dans les membranes en cru. Le déliantage s'effectue avec une vitesse de montée en température très lente (i.e. 0,3°C/min) pour éviter la surpression dans les membranes due aux espèces volatiles de dégradation des organiques qui pourrait les fissurer ou entraîner la délamination des couches. Il s'accompagne également d'un pré-frittage afin de garantir une cohésion suffisante pour manipuler la membrane avant l'étape de frittage. Le tableau 9 présente les conditions de pré-frittage des membranes.

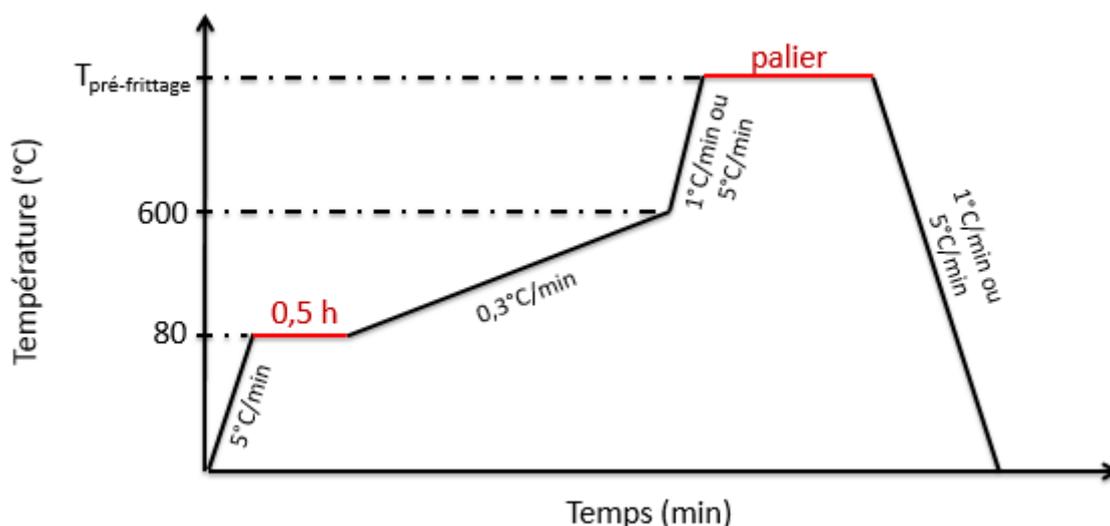


Figure 26 : Cycle de déliantage/pré-frittage des membranes

Tableau 9 : Conditions de pré-frittage des membranes

Matériau	Température de pré-frittage	Palier	Vitesse de montée/descente après déliantage
$Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$	800°C	30 min	1°C/min
$La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$	800°C	30 min	5°C/min
$La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$	1150°C	2h	5°C/min

Le deuxième cycle est un cycle de frittage qui permet de densifier les membranes à plus de 95%. Les membranes sont frittées sous une faible charge (des plots d'alumine d'environ 12g) pour obtenir une bonne planéité des membranes. Une étude de frittage a été menée pour densifier les membranes  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ , elle sera présentée dans la partie III. Au cours de cette étude, le comportement au frittage des matériaux BSF a été caractérisé sur des échantillons de 10 mm de diamètre grâce à un dilatomètre (TMA setsys 1600, Setaram instrumentation). Le frittage a été suivi entre 30°C et 1200°C sous air et sous azote et les montée et descente en température ont été effectuées à 5°C/min. L'évolution de la structure du matériau  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3-\delta}$  (BSF73), en fonction de la température, a été également suivie par diffraction des rayons X avec un four Anton Paar HTK1200N. Les diffractogrammes associés ont été obtenus dans les mêmes conditions que citées précédemment (cf 2.3.).

Après frittage, la microstructure des membranes a été observée au microscope électronique (JEOL IT 300 LV) afin d'estimer la taille des grains.

## II.4. Mise en forme des architectures de membranes

### II.4.1. Obtention d'un dépôt par électrophorèse

Des dépôts électrophorétiques ont été réalisés à la surface de la membrane dense afin d'améliorer les performances électrochimiques de celle-ci (figure 31, architecture de type 1).

#### II.4.1.1. Principe

Le procédé d'électrophorèse (figure 27) consiste à mettre en mouvement des particules chargées en suspension grâce à l'application d'un champ électrique. Les particules vont alors être attirées et déposées sur un substrat conducteur de charge opposée à celle de ces dernières. Ce procédé présente un certain nombre d'avantages : un temps de dépôt court, un appareillage simple, un faible coût, des formes de substrats complexes, le contrôle de l'épaisseur et de la morphologie du dépôt [9].

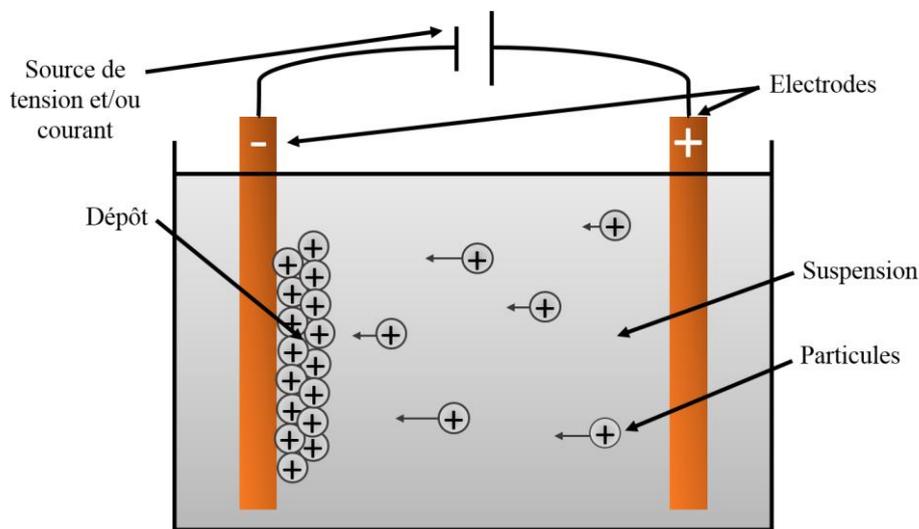


Figure 27 : Principe des dépôts électrophorétiques

#### II.4.1.2. Suspension

Le procédé d'électrophorèse peut être réalisé en milieu aqueux ou alcoolique. Néanmoins, l'utilisation d'un solvant alcoolique permet de s'affranchir de l'électrolyse de l'eau qui a lieu aux alentours d'1 V, d'après le diagramme potentiel-pH de l'eau [10]. La qualité des dépôts électrophorétiques va dépendre principalement de la stabilité de la suspension dans ce milieu et de la mobilité électrophorétique des particules (directement liée à leur charge de surface). Différents paramètres vont ainsi influencer la stabilité de la suspension élaborée : la granulométrie et les propriétés de surface de la poudre, la concentration, le pH et la nature du solvant et des additifs. Un liant peut être également ajouté à la suspension afin d'améliorer l'adhésion et la cohésion du dépôt.

Dans ce travail de thèse, nous avons réalisé une suspension à partir des travaux de Laure Guironnet [11] ; celle-ci est décrite dans le tableau 10. Cette suspension, formulée à partir d'une poudre synthétisée par voie citrate de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  et dispersée dans de l'éthanol, est préparée de la même manière que la suspension utilisée pour le procédé de coulage en bande (cf 3.1).

Tableau 10: Caractéristiques d'une suspension pérovskite pour le procédé d'électrophorèse

Taux de charge de la suspension	27% massique
Teneur en dispersant ( <b>CP 213</b> )	1,5% massique
Teneur en liant ( <b>Degalan LP 51/07</b> )	2% massique

### II.4.1.3. Montage utilisé

La figure 28 présente le montage utilisé pour mettre en forme les dépôts par électrophorèse. Le montage se constitue d'un générateur (Keithley) et d'un bécher de 150 mL contenant la suspension dans laquelle sont plongées les deux électrodes : une plaque de cuivre et la membrane maintenue par une pince crocodile. Ces deux électrodes sont disposées face à face en position verticale grâce à une plaque isolante percée et posée sur le bécher. La distance entre les électrodes peut varier entre 1 et 2 cm. Les dépôts sont effectués sous agitation magnétique afin de garder une suspension stabilisée.

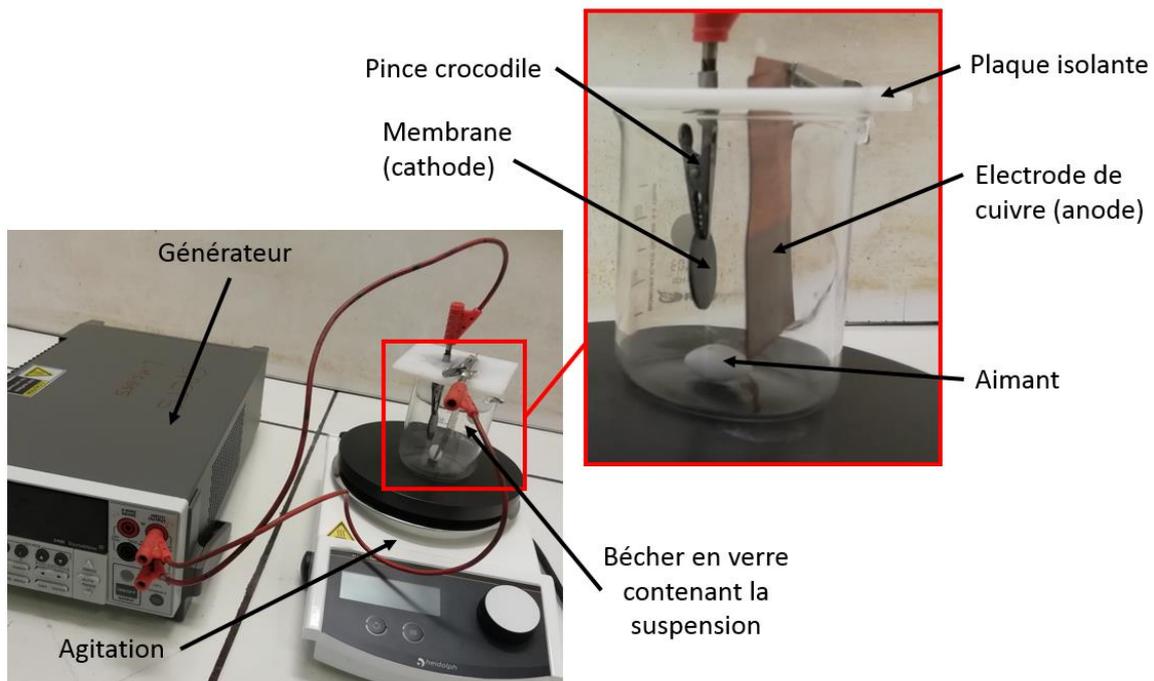


Figure 28 : Dispositif de dépôt par électrophorèse

### II.4.1.4. Paramètres de dépôt

La distance entre les électrodes, la tension ou courant appliqué(e) lors de l'électrophorèse ainsi que la durée de déposition sont des paramètres qui font varier l'épaisseur de dépôt. La distance entre les électrodes est fixée à 2 cm, la tension à 20 V et nous avons appliqué un temps de dépôt de 1 min afin d'obtenir des dépôts fins non fissurés. Ces paramètres ont été déterminés à l'aide des résultats de thèse de Laure Guironnet [6, p. 84-86]. Afin de consolider les dépôts, ceux-ci ont été pré-frittés suivant le cycle thermique présenté en figure 29.

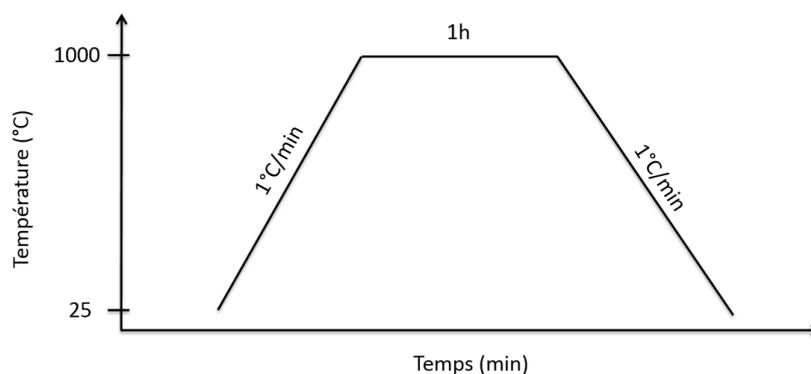


Figure 29 : Cycle de calcination des dépôts

## II.4.2. Obtention d'un support poreux et d'une couche poreuse par coulage en bande

Afin d'améliorer les performances électrochimiques d'une membrane dense, nous proposons deux architectures de membranes asymétriques. La première est composée d'un support poreux élaboré par coulage en bande co-fritté avec une membrane dense très fine (quelques centaines de micromètres), représentée par l'architecture de type 2 dans la figure 31. La deuxième architecture proposée, représentée par l'architecture de type 3 dans la figure 31, est similaire à la première mais la membrane dense est recouverte également par une fine couche poreuse.

### II.4.2.1. Choix de la nature de l'agent porogène utilisé

Les travaux de thèse d'Aurélien Julian et de François Guillotin [3] [12] nous ont permis de choisir la nature de l'agent porogène ainsi que sa concentration dans la suspension de coulage. Nous avons ainsi choisi d'utiliser de l'amidon de maïs en tant qu'agent porogène. Un deuxième type d'agent porogène présentant une forme plus aciculaire a également été sélectionné. Ces deux types d'agents porogènes sont présentés dans le tableau 11 et la figure 30.

Tableau 11 : Caractéristiques des agents porogènes utilisés

Agent porogène	Fournisseur	Répartition en taille des grains	Formes des grains
<b>Amidon de maïs</b>	Roquette frères	5-20 $\mu\text{m}$ (diamètre)	Equiaxe
<b>Farine de bois</b>	WTL International Ltd.	Quelques dizaines de $\mu\text{m}$ à quelques centaines de $\mu\text{m}$ (longueur)	Aciculaire

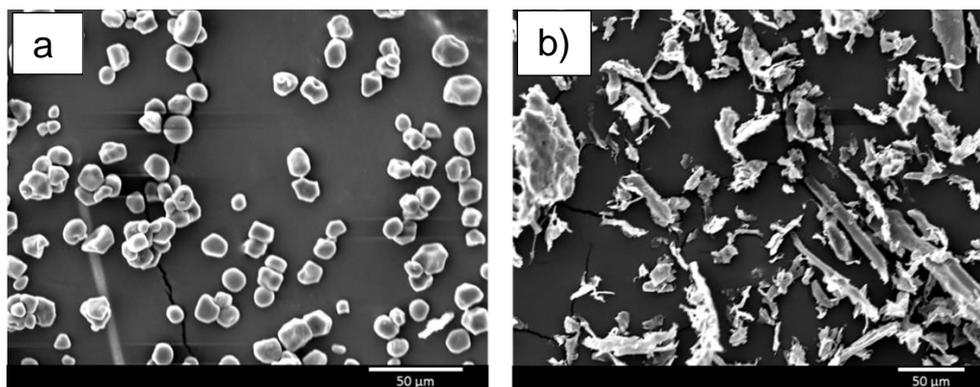


Figure 30 : Micrographies des agents porogènes a) amidon de maïs b) farine de bois

#### II.4.2.2. Elaboration des membranes

Les architectures de membranes sont élaborées par coulage en bande (voir section 3 de cette partie). Deux suspensions, présentées dans les tableaux 12 et 13, sont ainsi préparées à partir de la poudre  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  (LSFGa5573), une contenant une concentration élevée d'agent porogène et une qui n'en contient pas. D'après les travaux de thèse d'Aurélien Julian [3, p. 103], l'obtention d'une porosité totale du support d'environ 25-30% conduisait à une amélioration des cinétiques d'échanges de surface entre le gaz et la membrane. Cette porosité était générée par un ajout de 45%vol d'agent porogène par rapport au volume de poudre dans la suspension [3, p. 56].

Cependant, la température de frittage de notre matériau est plus élevée et la résorption des pores lors du frittage à haute température nécessite d'ajouter une proportion volumique en cru d'agent porogène plus importante. Nous avons donc choisi d'ajouter une proportion volumique en cru de 60%. Un ajout de solvant est également nécessaire lorsque la proportion en cru d'agent porogène ajoutée est supérieure à 40% [12, p. 67]. Ainsi, nous avons ajouté 50% volumique de solvant afin d'obtenir une suspension dont le comportement rhéologique (viscosité) est adapté au coulage en bande.

Les deux suspensions obtenues sont coulées séparément et les bandes sont découpées en pastilles de 30 mm de diamètre. Pour les membranes asymétriques de type 2, 2 ou 4 pastilles de bande dense sont thermo-compressées avec plusieurs pastilles de bande poreuse afin d'obtenir l'épaisseur de membrane souhaitée. Pour les membranes asymétriques de type 3, 2 pastilles de bandes denses sont thermo-compressées entre 2 pastilles de bande poreuse d'un côté et plusieurs pastilles de bande poreuse de l'autre côté.

Les membranes sont ensuite déliantées et frittées. Celles-ci doivent présenter une épaisseur d'environ 1 mm après frittage.

Tableau 12 : Caractéristiques de la suspension LSFGa5573 sans agent porogène pour le procédé de coulage en bande

Taux de charge de la suspension dans le MEK/EtOH	65% massique
Teneur en dispersant ( <b>CP 213</b> )	2,5% massique
Taux d'organiques en cru (solvant évaporé)	15% massique
Rapport liant ( <b>Degalan LP 51/07</b> )/plastifiant ( <b>Dibutylphtalate</b> )	1,2 (en volume)

Tableau 13 : Caractéristiques de la suspension LSGa5573 avec agent porogène pour le procédé de coulage en bande

Taux de charge de la suspension dans le MEK/EtOH	56% massique
Teneur en dispersant (CP 213)	2,5% massique
Taux d'organiques en cru (solvant évaporé)	24% massique
Rapport liant (Degalan LP 51/07)/plastifiant (Dibutylphtalate)	1,2 (en volume)
Taux d'agent porogène en cru (solvant évaporé)	11% massique
Taux de solvant à ajouter à la suspension	13% massique

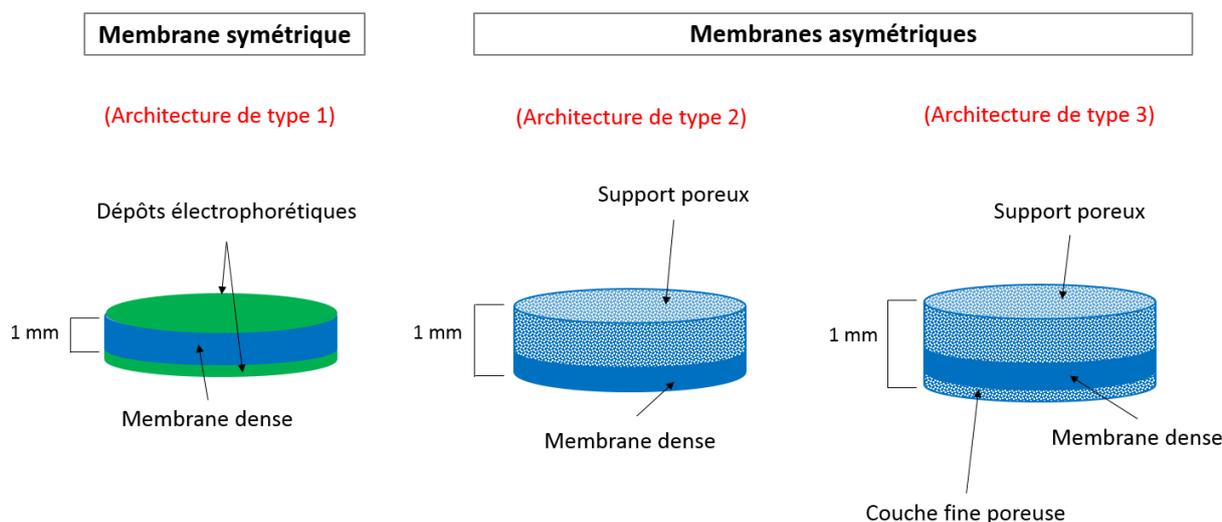


Figure 31 : Schéma des différentes architectures proposées

## II.5. Caractérisation des performances électrochimiques des membranes

### II.5.1. Technique expérimentale de mesure du module de Young

Le module de Young,  $E$ , de ces matériaux a été mesuré par technique d'échographie ultrasonore à contact en mode milieu infini en transmission à 0,5 MHz à partir de pastilles pressées d'environ 8 mm de diamètre après frittage. Le montage se compose d'un générateur de fréquence délivrant une fréquence de 0,5 MHz, de deux transducteurs qui permettent de mesurer les ondes longitudinale et transversale traversant la pastille et d'un oscilloscope qui permet de visualiser l'onde. La vitesse de l'onde est calculée grâce au temps que met l'onde pour traverser la pastille et à l'épaisseur de la pastille. Le module de Young est alors calculé à partir de l'équation (19).

$$E = \rho * \frac{(3V_L^2 - 4V_T^2)}{\left(\frac{V_L}{V_T} - 1\right)} \quad (19)$$

où  $\rho$  est la masse volumique de la pastille ;  $V_L$ , la vitesse de l'onde longitudinale et  $V_T$ , la vitesse de l'onde transversale.

Le module de Young a été mesuré sur les pastilles élaborées par pressage frittées et polies. Ce module de Young, non corrigé et mesuré sur les pastilles, correspond au module de Young

de la pastille avec une porosité non nulle alors que le module de Young avec correction, calculé, correspond au module de Young de la pastille dense à 100%.

## II.5.2. Dispositif expérimental de semi-perméabilité à l'oxygène sous un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène

Un premier banc de mesure a été développé par G. Etchegoyen [1, p. 95-99] au sein du laboratoire IRCER, en collaboration avec l'entreprise Air Liquide, afin de mesurer le flux de semi-perméabilité à l'oxygène traversant les membranes. Le taux d'oxygène présent dans le gaz réducteur était alors mesuré par une sonde à oxygène. Cependant, ce dispositif ne permettait pas de donner des informations sur la nature du mécanisme limitant. Ainsi, quelques années plus tard, A. Vivet, en collaboration étroite avec le LEPMI (Grenoble) et en particulier avec le professeur J.Fouletier, a développé un système de microélectrodes constitué d'une électrode d'or et d'une micro-pointe en zircon. Ce système offre l'avantage de mesurer l'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane [4, p. 41-50]. Ce nouveau montage, présenté en figure 32, est ainsi capable de mesurer le flux de semi-perméabilité à l'oxygène et de dissocier les mécanismes de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface et, par conséquent, de déterminer le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane.

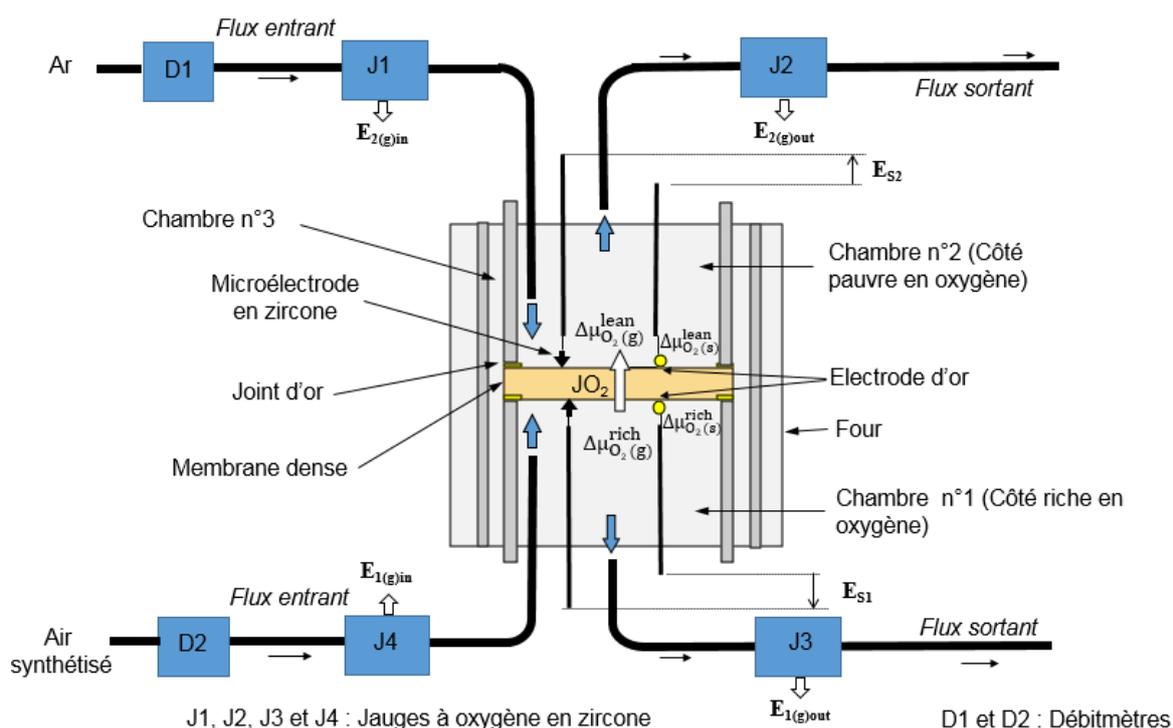


Figure 32 : Dispositif expérimental permettant de mesurer les performances électrochimiques des membranes sous un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène

La membrane est insérée dans le four et scellée, à l'aide de joints en or (Au), entre deux tubes en alumine dont le diamètre interne est de 20 mm. Le scellement est réalisé par l'application d'une pression sur les joints à 960°C, température pour laquelle l'or est suffisamment ductile. Ce scellement permet d'assurer l'étanchéité aux gaz entre la membrane et les chambres qui l'entourent. La membrane est ainsi soumise à un gradient de pressions partielles d'oxygène :

la première chambre, située sous la membrane est balayée par un flux d'air de 100 mL/min et la deuxième, située au-dessus de la membrane, est balayée par un flux d'argon de 200 mL/min. Ce gradient de pressions constitue la force électromotrice pour le transport de l'oxygène, l'oxygène migre à travers la membrane du côté riche en oxygène vers le côté pauvre en oxygène tandis qu'un flux d'électrons circule en sens inverse afin de conserver l'électroneutralité du système.

Les chambres 1 et 2 sont munies d'un thermocouple afin de mesurer la température à la surface de la membrane et les pressions partielles entrantes et sortantes sont mesurées à l'aide de jauges à oxygène. La troisième chambre, entourant les parois latérales de la membrane, est balayée par un flux d'argon et permet d'éviter les fuites d'oxygène à travers le joint en or en mettant les deux premières chambres en légère surpression. Cette troisième chambre est appelée chambre de garde. Après scellement, les électrodes d'or et les pointes en zirconie sont mises en contact avec la surface de la membrane. Des mesures sont effectuées tous les 10°C de 960°C à 500°C grâce à un programme LabVIEW élaboré en collaboration avec l'institut Prisme à Orléans.

### II.5.3. Mesure du flux de semi-perméabilité et de l'activité chimique de l'oxygène

Le dispositif présenté précédemment permet de déterminer le flux de semi-perméabilité de l'oxygène ainsi que l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane.

#### II.5.3.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène et jauge

Le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est calculé grâce à la relation (20) :

$$J_{O_2} = \frac{D_{Ar}}{V_{m(Ar)}} \frac{(P_{2out} - P_{2in})}{S} \quad (20)$$

où  $J_{O_2}$  est le flux d'oxygène passant à travers la membrane ;  $D_{Ar}$  le flux d'argon ;  $V_{m(Ar)}$  le volume molaire de l'argon ;  $S$  la surface utile de la membrane ;  $P_{2out}$  la pression partielle d'oxygène dans le flux d'argon sortant et  $P_{2in}$  la pression partielle d'oxygène dans le flux d'argon entrant.

$P_{2out}$  et  $P_{2in}$  sont déterminées grâce à une jauge en zirconie à oxygène munie d'un système de vannes (figure 33).

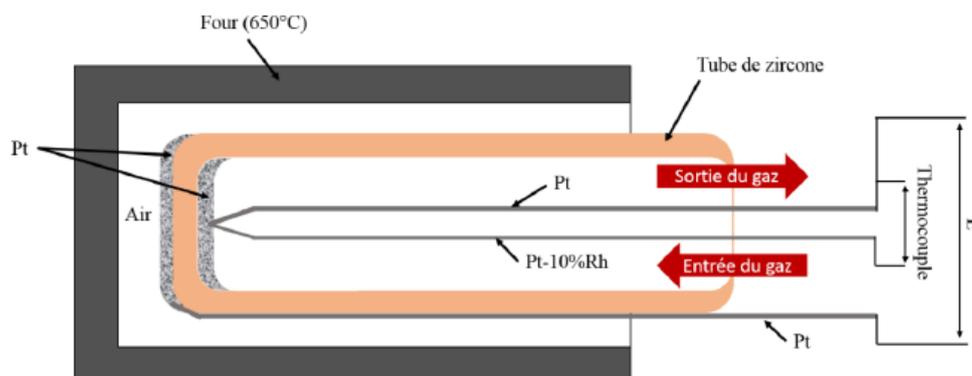


Figure 33 : Schéma de la jauge électrochimique à oxygène

Cette jauge est constituée d'un tube dense de zirconie, électrolyte solide conducteur des anions  $O^{2-}$ , chauffé à 650°C et recouvert, à l'intérieur et à l'extérieur par une électrode poreuse

de platine. Le tube de zirconite permet de mesurer la pression partielle d'oxygène du gaz ( $p_{O_2}$ ), par rapport à une référence ( $P_{ref}$ ) qui est l'air dont la pression partielle d'oxygène est égale à 0,21 atm. La température de l'électrode de mesure est mesurée à l'aide d'un thermocouple. La différence de potentiel  $E$  de la jauge est mesurée grâce au fil de platine du thermocouple et au fil de platine connecté à l'électrode de référence (côté air). Elle obéit à la loi de Nernst. Un système de vannes permet de mesurer la pression partielle d'oxygène en entrée et en sortie (respectivement avant et après semi-perméabilité).

A partir de la mesure de  $E_{2(g)out}$  et  $E_{2(g)in}$ ,  $P_{2out}$  et  $P_{2in}$  peuvent ainsi être calculées par les relations (21) et (22) :

$$E_{2(g)out} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{2out}}{P_{ref}}, \text{ soit } P_{2out} = P_{ref} \exp \frac{4FE_{2(g)out}}{RT} \quad (21)$$

$$E_{2(g)in} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{2in}}{P_{ref}}, \text{ soit } P_{2in} = P_{ref} \exp \frac{4FE_{2(g)in}}{RT} \quad (22)$$

où  $T$  est la température et  $P_{ref}$  la pression partielle d'oxygène de l'air ( $P_{ref} = p_{O_2(air)} = 0,21 \approx P_{1out} \approx P_{1in}$ ).

### II.5.3.2. Mesure de l'activité chimique à la surface de la membrane

L'originalité de ce montage est la possibilité de déterminer l'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane grâce à un système de microélectrodes, présenté en figure 34.

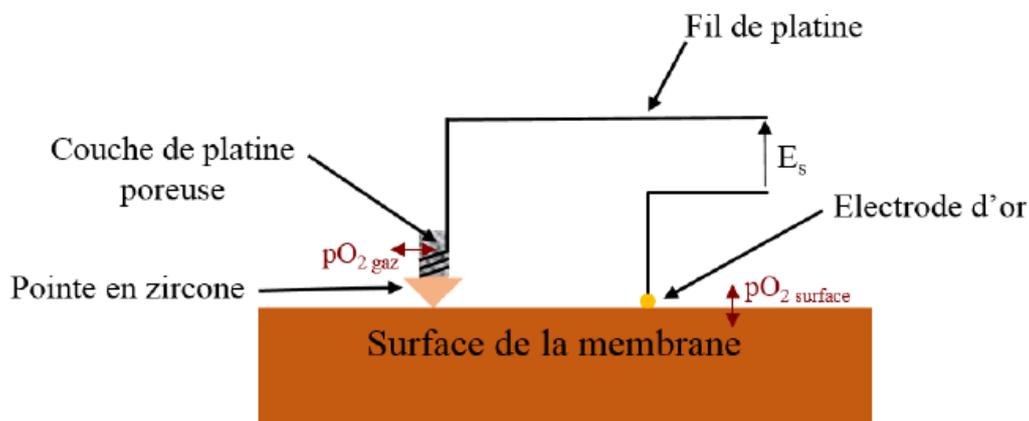


Figure 34 : Schéma du système de microélectrodes

La pointe en zirconite est de forme conique pour assurer un contact électrique sans perturber le flux d'oxygène et sa partie supérieure est recouverte d'une laque de platine poreuse. Théoriquement, à haute température ( $> 700^\circ\text{C}$ ), elle est en équilibre avec la pression partielle d'oxygène dans le gaz au voisinage de la surface de la membrane ( $p_{O_2(g)}$ ). L'électrode d'or, quant à elle, assure un contact électrique avec la surface de la membrane ( $p_{O_2(s)}$ ). L'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane est calculée à partir de la loi de Nernst grâce à la mesure de  $E_s$  qui correspond à la différence de potentiel électrique entre les deux électrodes. Ce système est présent de chaque côté de la membrane de façon à mesurer les forces électromotrices  $E_{s1}$  et  $E_{s2}$ , respectivement du côté riche et pauvre en oxygène afin d'obtenir les gradients d'activités de l'oxygène de part et d'autre de la membrane :

$$E_{S1} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_1}{a'_1} = \frac{\Delta\mu_{O_2(s)}^{rich}}{4F} \quad (23)$$

où  $a_1$  est l'activité du dioxygène dans l'air proche de la surface de la membrane, égale à la pression partielle d'oxygène  $P_{1out}$  et  $a'_1$  est l'activité du dioxygène à la surface de la membrane du côté riche en oxygène.

$$E_{S2} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_2}{a'_2} = \frac{\Delta\mu_{O_2(s)}^{lean}}{4F} \quad (24)$$

où  $a_2$  est l'activité du dioxygène dans l'argon proche de la surface de la membrane, égale à  $P_{2out}$  et  $a'_2$  est l'activité du dioxygène à la surface de la membrane du côté pauvre en oxygène.

De plus,  $\Delta\mu_{O_2(s)}^{rich}$  est la différence de potentiels chimiques de l'oxygène à la surface de la membrane côté riche en oxygène et  $\Delta\mu_{O_2(s)}^{lean}$  est la différence de potentiels chimiques de l'oxygène à la surface de la membrane coté pauvre en oxygène.

$$\Delta\mu_{O_2(s)}^{rich} = \mu_{O_2(g)}^{rich} - \mu_{O_2(s)}^{rich} \text{ et } \Delta\mu_{O_2(s)}^{lean} = \mu_{O_2(s)}^{lean} - \mu_{O_2(g)}^{lean} \quad (25)$$

où  $\mu_{O_2(g)}^{rich}$  et  $\mu_{O_2(g)}^{lean}$  sont les potentiels chimiques de l'oxygène respectivement dans l'air et dans l'argon, et  $\mu_{O_2(s)}^{rich}$  et  $\mu_{O_2(s)}^{lean}$  les potentiels chimiques de l'oxygène à la surface de la membrane respectivement du côté riche et pauvre en oxygène.

Ainsi,

$$\Delta\mu_{O_2}^{bulk} = \mu_{O_2(s)}^{lean} - \mu_{O_2(s)}^{rich} \quad (26)$$

où  $\Delta\mu_{O_2}^{bulk}$  est la différence de potentiels chimiques de l'oxygène à travers le volume de la membrane.

Ces mesures d'activités de l'oxygène permettent alors de tracer le profil du saut de potentiel à travers la membrane, comme présenté en figure 35, pour pouvoir ainsi déterminer le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Ces mesures permettent également de calculer les coefficients de diffusion volumique de l'oxygène,  $D_O$ , et d'échanges de surface,  $k$  [13] [14]. Deux coefficients d'échanges de surface caractérisent respectivement les phénomènes d'adsorption et de désorption d'oxygène à la surface de la membrane. Le premier, appelé coefficient d'incorporation d'oxygène, est mesuré du côté riche en oxygène et est noté  $k_i$ . Le deuxième, appelé coefficient de désorption d'oxygène, est mesuré du côté pauvre en oxygène et est noté  $k_d$ .

$$D_O = \frac{4RTLJ_{O_2}}{C_O \Delta\mu_{O_2}^{bulk}} \quad (27)$$

$$k_i = 2J_{O_2} / \left( C_O \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2(s)}^{rich}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2(s)}^{rich}}{RT}\right) \right) \right) \quad (28)$$

$$k_d = 2J_{O_2} / \left( C_O \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2(s)}^{lean}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2(s)}^{lean}}{RT}\right) \right) \right) \quad (29)$$

où  $L$  est l'épaisseur de la membrane ;  $C_0$ , la concentration molaire d'oxygène dans la membrane proche de la surface ;  $J_{O_2}$ , le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane ;  $n$ , un coefficient constant entre 0 and 1 (nous supposons que  $n = 0,5$  pour les conducteurs mixtes) ;  $R$ , la constante des gaz parfait et  $T$ , la température.

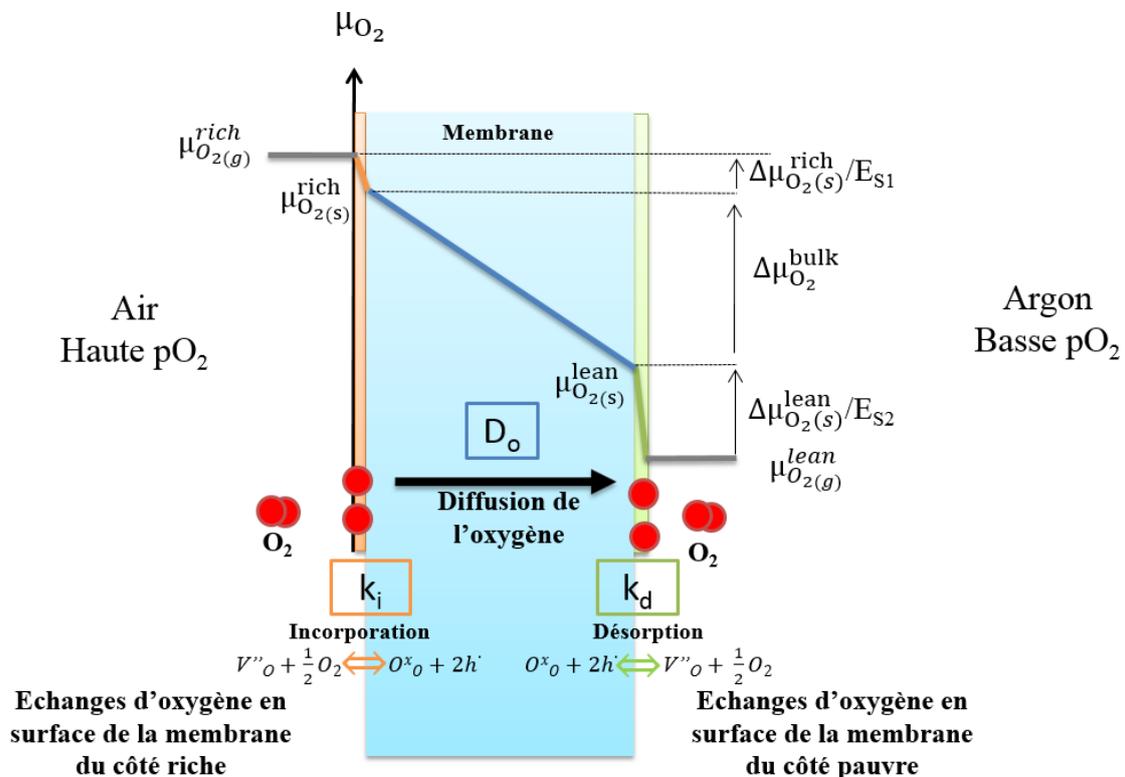


Figure 35 : Profil du saut de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane

#### II.5.4. Dispositif expérimental de semi-perméabilité à l'oxygène sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène

Quelques dispositifs ont été proposés pour étudier le phénomène de semi-perméabilité sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène. L'approche expérimentale proposée par Patrakev et coll. [15] [16] et le développement ultérieur d'un montage réalisé par Kharton et Figueiredo [17] [18] impliquent une cellule constituée de 3 parties utilisant des appareils électrochimiques différents pour mesurer et pomper l'oxygène. La cellule fermée permettant la détermination du flux de semi-perméabilité sous faibles ou larges gradients de pressions partielles d'oxygène est présentée en figure 36. Elle est composée d'une pompe électrochimique en zircon, d'un capteur d'oxygène circulaire en zircon et de la membrane céramique sous forme de disque. Les deux disques, échantillon et capteur, sont scellés à la pompe en utilisant un verre approprié et l'assemblage de ces éléments forme une chambre imperméable au gaz. Cette disposition a été choisie dans le but d'empêcher que la tension appliquée aux électrodes de la pompe à oxygène vienne perturber la valeur de la force électromotrice par le capteur [17].

Pour une pression partielle donnée dans la chambre, la densité du flux de semi-perméabilité à l'oxygène est déterminée par l'intensité du courant à travers la pompe à oxygène. Il convient, toutefois, de porter une attention très particulière à la qualité du scellement, paramètre critique

du montage. De plus, même avec des gradients faibles de potentiels chimiques d'oxygène, la surtension aux deux interfaces ne peut jamais être négligée.

Daslet et al. [19] ont proposé la combinaison d'une sonde céramique locale et d'une cellule fermée qui permet l'application d'une petite différence de potentiels chimiques d'oxygène localement stable, assurant une distribution homogène d'ions. Le flux d'oxygène est proportionnel au courant passant à travers la pompe. Cependant, comme dans les montages proposés [20] [21], le capteur et la pompe à oxygène sont situés sur le même électrolyte en zircon, ce qui induit une erreur importante de mesure de l'activité de l'oxygène [17]. De plus, les limitations liées à la diffusion en phase gazeuse peuvent apparaître quand le petit volume intérieur de la cellule contient un mélange d'oxygène et de gaz inerte. Cet inconvénient peut être partiellement évité grâce à un balayage de la cellule par de l'oxygène pur avant le scellement de l'échantillon.

Notre montage, similaire au banc de mesure présenté en figure 32, a été configuré afin de réaliser des mesures de flux de semi-perméabilité à l'oxygène sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène. Ce nouveau banc de mesure est représenté en figure 37. La pression partielle entrant dans la chambre 2 est contrôlée par 2 débitmètres massiques (Brooks) entre 1 et 20 mL.min<sup>-1</sup> pour l'azote et 1 et 10 mL.min<sup>-1</sup> pour l'air. Le faible débit de gaz à travers la chambre 2 permet d'obtenir une variation significative entre la pression partielle entrant et la pression partielle sortant de la chambre 2 malgré un flux de semi-perméabilité à l'oxygène très faible à travers l'échantillon. Nous avons fait varier le débit entre 5 et 10 mL.min<sup>-1</sup>.

Pour empêcher les perturbations électromagnétiques liées à la mesure des faibles forces électromotrices, le four a été alimenté avec du courant continu. Afin de réduire les phénomènes d'interférences électriques, la cellule expérimentale et les capteurs sont protégés par une couche de platine déposée à la surface externe du tube en alumine. La configuration spécifique du montage permet d'obtenir une très haute précision dans les mesures de flux de semi-perméabilité à l'oxygène et de gradient d'activités de l'oxygène à la surface de la membrane. En particulier, le faible débit de la chambre 2 et le faible gradient d'oxygène entre les deux faces de la membrane réduisent l'erreur systématique due au gradient d'activités de l'oxygène dans le gaz aux alentours de la membrane, comme rapporté dans les études précédentes [22] [23].

La différence de potentiels chimiques d'oxygène dans les gaz circulant dans les chambres 1 et 2 peut être régulée en ajoutant de l'oxygène ou de l'air dans le flux de gaz à l'aide d'un débitmètre, noté D3 dans la figure 37. Dans ces conditions, le flux d'oxygène  $J_{O_2}$  obéit à l'équation (30) :

$$J_{O_2} = \frac{D_{Ar}}{V_{m(Ar)}} \frac{(P_{2s} - P_{2s0})}{S} \quad (30)$$

où  $P_{2s}$  est la pression partielle d'oxygène dans le gaz sortant de la chambre 2 quand un gradient de pressions partielles d'oxygène est appliqué entre la chambre 1 et la chambre 2 à l'aide d'un débitmètre (débitmètre noté D3 dans la figure 37) et  $P_{2s0}$  est la pression partielle d'oxygène dans le gaz sortant de la chambre 2 quand il n'y a pas de gradient de pressions partielles d'oxygène entre la chambre 1 et la chambre 2 (c'est-à-dire lorsque le flux contrôlé par le débitmètre D3 dans la figure 37 est égal à 0 mL/min).  $P_{2s}$  et  $P_{2s0}$  sont mesurées à l'aide d'une jauge électrochimique en zircon (jauge J2 dans la figure 37).

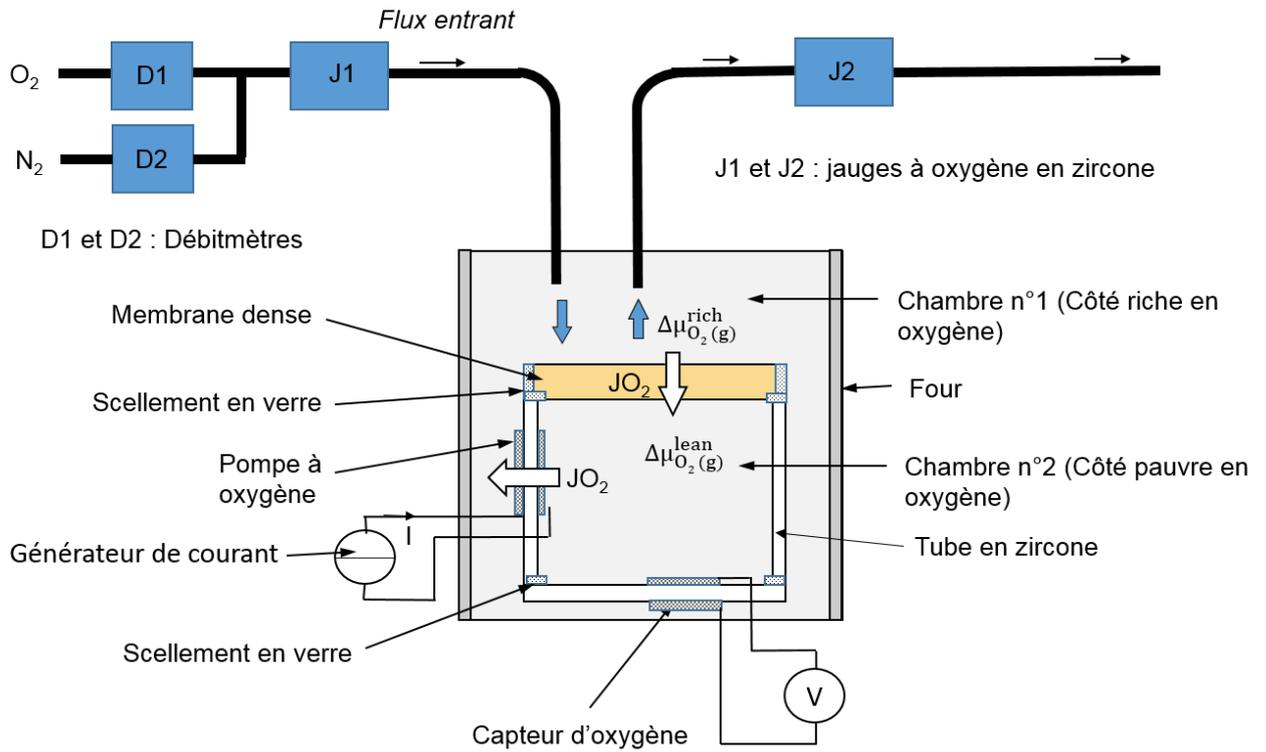


Figure 36 : Schéma d'une cellule électrochimique pour les mesures de perméabilité à l'oxygène (d'après Figueiredo et coll. [18])

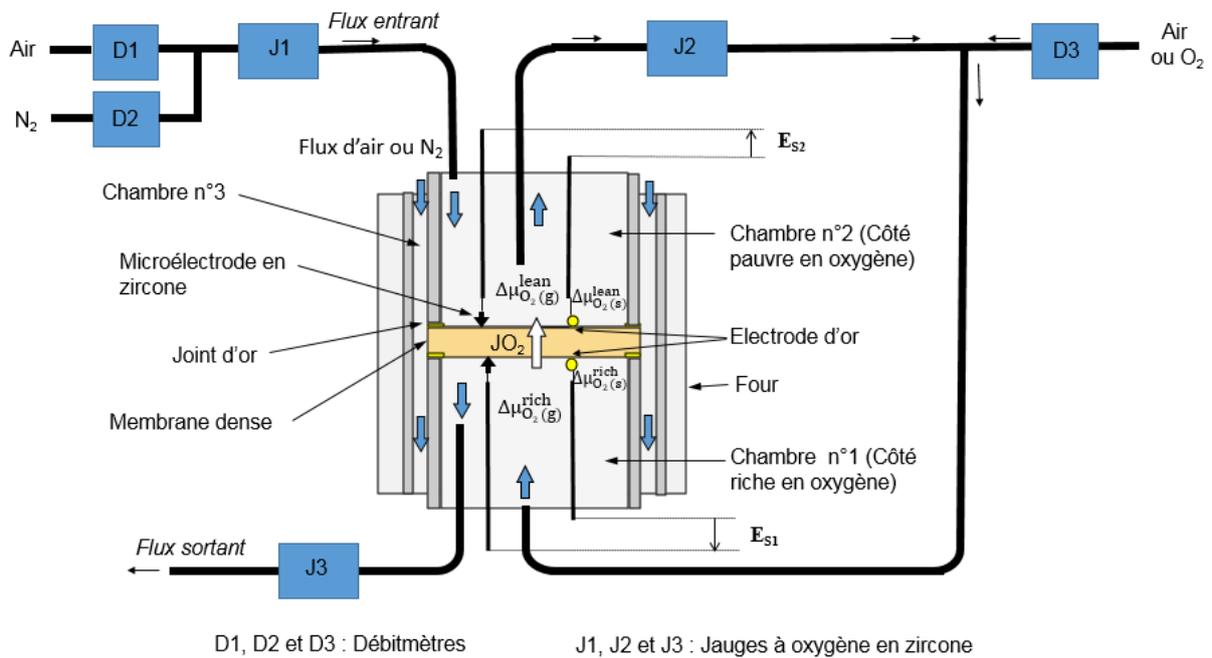


Figure 37 : Dispositif expérimental permettant de mesurer les performances électrochimiques des membranes sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène



**Concernant la fabrication des membranes denses :**

- Les poudres  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  et  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  sont synthétisées par voie citrate et la poudre  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  est préparée par voie solide.
- Les membranes sont préparées par coulage en bande et thermo-compression. Elles sont ensuite déliantées puis frittées afin d'être densifiées à plus de 95%.

**Concernant l'élaboration des architectures de membranes :**

Différentes architectures de membranes ont été élaborées à partir des procédés d'électrophorèse et de coulage en bande : une, dite symétrique, composée d'une membrane dense de  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  et recouverte de chaque côté par une fine couche de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  et deux autres, dites asymétriques, élaborées à partir d'une membrane dense et d'un support poreux de  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  (et éventuellement d'une fine couche poreuse dans le cas de l'architecture de type 3). Ce support poreux et cette fine couche poreuse sont obtenus en ajoutant un agent porogène (amidon de maïs ou farine de bois) à la suspension de coulage en bande.

**Concernant la mesure des propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes :**

Le banc de flux de semi-perméabilité à l'oxygène, équipé de deux chambres principales (une balayée par de l'air et l'autre par de l'argon), est muni de jauges à oxygène afin de mesurer la pression partielle d'oxygène dans les chambres. Il est également doté d'un système de microélectrodes de chaque côté de la membrane afin de mesurer l'activité chimique de l'oxygène. Ces mesures permettent de calculer le gradient de potentiels chimiques de l'oxygène dans le volume et à la surface de la membrane et ainsi de connaître le mécanisme limitant le transport de l'oxygène.

## II.6. Références

- [1] G. Etchegoyen, « Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse », Thèse de doctorat, Limoges, 2005.
- [2] E. Juste, « Elaboration de réacteurs catalytiques membranaires à microstructures et architectures contrôlées », Thèse de doctorat, Limoges, 2008.
- [3] A. Julian, « Elaboration par coulage en bande et cofrittage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2008.

- [4] A. Vivet, « Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse : compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène », Thèse de doctorat, Limoges, 2011.
- [5] M. Reichmann, « Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion », Thèse de doctorat, Limoges, 2014.
- [6] L. Guironnet, « Compréhension de l'influence des paramètres micro et nano structuraux sur les performances électrochimiques de conducteurs mixtes », Thèse de doctorat, Limoges, 2017.
- [7] T. Chartier, *Tape casting*, The Encyclopedia of Advanced Materials, Pergamon., vol. 4: p. 1763-1767. Cambridge, 1994.
- [8] N. Hedayat, Y. Du, et H. Ilkhani, « Review on fabrication techniques for porous electrodes of solid oxide fuel cells by sacrificial template methods », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 77, n° Supplement C, p. 1221-1239, sept. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.03.095.
- [9] L. Besra et M. Liu, « A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, n° 1, p. 1-61, janv. 2007, doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
- [10] S. Panigrahi, S. Bhattacharjee, L. Besra, B. P. Singh, et S. P. Sinha, « Electrophoretic deposition of doped ceria: Effect of solvents on deposition microstructure », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 5, p. 1097-1103, mars 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.06.038.
- [11] L. Guironnet, P.-M. Geffroy, F. Jouay, C. Pagnoux, N. Richet, et T. Chartier, « La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> electrophoretic coating for oxygen transport membranes », *Chem. Eng. Sci. X*, vol. 1, p. 100008, févr. 2019, doi: 10.1016/j.cesx.2019.100008.
- [12] F. Guillotin, « Elaboration de membranes conductrices ioniques bimevox pour la séparation électrochimique de l'oxygène », Thèse de doctorat, Limoges, 2001.
- [13] P.-M. Geffroy, E. Blond, N. Richet, et T. Chartier, « Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 162, n° Supplement C, p. 245-261, avr. 2017, doi: 10.1016/j.ces.2017.01.006.
- [14] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, J. Fouletier, N. Richet, et T. Chartier, « Effect of cation substitution in the A site on the oxygen semi-permeation flux in La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ga<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> and La<sub>0.5</sub>A<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3-δ</sub> dense perovskite membranes with A = Ca, Sr and Ba (part I) », *J. Power Sources*, vol. 261, n° Supplement C, p. 175-183, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.074.
- [15] M. Patrakeevev, I. Leonidov, V. Kozhevnikov, V. Tsidilkovskii, A. Demin, et A. Nikolaev, « The oxygen permeation through YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> », *Solid State Ion.*, vol. 66, n° 1-2, p. 61-67.
- [16] M. V. Patrakeevev, I. A. Leonidov, et V. L. Kozhevnikov, « High temperature thermodynamics and oxygen permeability of PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6 + x</sub> », *Solid State Ion.*, vol. 82, n° 1, p. 5-13, nov. 1995, doi: 10.1016/0167-2738(95)00178-9.
- [17] V. V. Kharton, A. P. Viskup, E. N. Naumovich, et F. M. B. Marques, « Oxygen ion transport in La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>-based ceramics », *J. Mater. Chem.*, vol. 9, n° 10, p. 2623-2629, janv. 1999, doi: 10.1039/A903276B.

- [18] F. Figueiredo, V. Kharton, J. Waerenborgh, A. Viskup, E. Naumovich, et J. Frade, « Influence of Microstructure on the Electrical Properties of Iron-Substituted Calcium Titanate Ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 87, p. 2252-2261, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2004.tb07501.x.
- [19] B. Dalslet et P. Vang Hendriksen, « Determination of Oxygen Transport Properties from Flux and Driving Force Measurements », *J. Electrochem. Soc. - J ELECTROCHEM SOC*, vol. 154, janv. 2007, doi: 10.1149/1.2789806.
- [20] V. V. Kharton, E. N. Naumovich, et A. V. Nikolaev, « A method to investigate oxide ionic transport for materials with high electronic conductivity », *Solid State Ion.*, vol. 83, n° 3, p. 301-307, févr. 1996, doi: 10.1016/0167-2738(95)00259-6.
- [21] E. Ivers-Tiffée, C. Niedrig, et S. F. Wagner, « MIEC Materials for Membrane Applications: Enhancing the Oxygen Transport », *ECS Trans.*, vol. 61, n° 1, p. 283, mars 2014, doi: 10.1149/06101.0283ecst.
- [22] W. Chen, N. Nauels, H. J. M. Bouwmeester, A. Nijmeijer, et A. J. A. Winnubst, « An accurate way to determine the ionic conductivity of mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramics », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 11, p. 3075-3083, 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.019.
- [23] P. M. Geffroy *et al.*, « The Impact of Experimental Factors on Oxygen Semi-Permeation Measurements », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, n° 1, p. F60-F68, janv. 2013, doi: 10.1149/2.068301jes.

# Partie III

## Semi-perméabilité à l'oxygène des ferrites de baryum et de lanthane

<b>Partie III. Semi-perméabilité à l'oxygène des ferrites de baryum et de lanthane .....</b>	<b>87</b>
Introduction.....	87
<b>Sous partie 1 : Etude des matériaux <math>Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}</math> dopés et non dopés .....</b>	<b>88</b>
III.1.1. Matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (BSF) .....	88
III.1.1.1. Caractérisation des poudres .....	88
III.1.1.2. Frittage des membranes .....	91
III.1.1.3. Performances électrochimiques des membranes.....	97
III.1.1.3.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes BSF .....	97
III.1.1.3.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène.....	98
III.1.1.3.3. Identification de l'étape limitante .....	101
III.1.1.4. Rappel des principaux résultats .....	103
III.1.2. Matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (BSFM, avec M = Cu, Co, Y, Ga) .....	104
III.1.2.1. Caractérisation des poudres .....	104
III.1.2.2. Frittage des membranes .....	106
III.1.2.3. Performances électrochimiques des membranes.....	108
III.1.2.3.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga).....	108
III.1.2.3.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène.....	109
III.1.2.3.3. Identification de l'étape limitante .....	111
III.1.2.4. Caractérisation post-analyse des membranes $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ .....	112
III.1.2.5. Rappel des principaux résultats .....	114
<b>Sous partie 2 : Etude des matériaux <math>La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}</math> non dopés .....</b>	<b>115</b>
III.2.1. Introduction.....	115
III.2.2. Caractérisation des poudres.....	115
III.2.3. Frittage des membranes.....	116
III.2.4. Performances électrochimiques des membranes sous gradient de pressions partielles d'oxygène élevé .....	119
III.2.4.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes LSF .....	119
III.2.4.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène .....	122
III.2.4.3. Identification de l'étape limitante .....	123
III.2.5. Performances électrochimiques du matériau LSF55 sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène.....	125
III.2.5.1. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène .....	126
III.2.5.2. Vérification expérimentale des formalismes décrivant le transport de l'oxygène .....	128
III.2.6. Rappel des principaux résultats.....	130

<b>Sous partie 3 : Etude des propriétés mécaniques des matériaux BSF(M) et LSF(M) ..</b>	<b>131</b>
III.3.1. Introduction.....	131
III.3.2. Mesure de module de Young.....	131
III.3.3. Rappel des principaux résultats.....	132
<b>Conclusion.....</b>	<b>133</b>
<b>Références.....</b>	<b>135</b>

## Partie III. Semi-perméabilité à l'oxygène des ferrites de baryum et de lanthane

---

### Introduction

A travers l'état de l'art exposé dans le chapitre 1, nous avons noté que certains matériaux de structure pérovskite à base de baryum et de cobalt présentent des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés, mais au détriment d'une bonne stabilité chimique et dimensionnelle. Deux choix sont alors possibles pour répondre à l'ensemble du cahier des charges :

- Améliorer la tenue mécanique et, en particulier, les stabilités chimique et dimensionnelle des membranes contenant du baryum en retirant le cobalt et/ou en ajoutant des dopants.
- Améliorer les flux d'oxygène à partir d'une membrane dense sans cobalt. Par exemple, les récents travaux menés au laboratoire sur des pérovskites du type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  ont permis d'aboutir à des flux d'oxygène élevés en jouant sur la rugosité de surface de la membrane [1], la microstructure [2] ou sur l'architecture de la membrane [3]. Cette dernière option sera d'ailleurs étudiée dans la partie IV de ce travail de thèse.

Cette partie vise donc à étudier ces deux familles de matériaux de membranes du type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  et  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  qui présentent a priori des propriétés mécaniques et électrochimiques très différentes. Cette étude nous a amenés à optimiser les conditions de frittage des matériaux  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  qui seront présentées dans cette partie et qui ont été peu étudiées dans la littérature. Les propriétés électrochimiques des matériaux de membranes ont été étudiées à l'aide du montage développé au laboratoire et présenté dans le chapitre 2.

Ainsi, la première sous partie de cette troisième partie portera sur l'étude du frittage et des propriétés électrochimiques de la famille de matériaux du type  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  sans et avec dopant en site B, et la deuxième présentera l'étude du frittage et des propriétés électrochimiques des matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . La troisième sous partie sera consacrée aux propriétés mécaniques de ces deux familles de matériaux. Ces travaux permettront ainsi de faire une étude comparative des propriétés électrochimiques (coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène) et mécaniques de ces deux familles de matériaux.

# Sous partie 1 : Etude des matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ dopés et non dopés

## III.1.1. Matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (BSF)

Le matériau pérovskite  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  (BSFCo5528) est un des matériaux de membranes les plus prometteurs grâce à ses flux de semi-perméabilité à l'oxygène très élevés. Par exemple, Arnold et coll. [4] obtiennent un flux d'oxygène d'environ  $2,7 \text{ mL.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ( $2,0.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) à travers une membrane dense sous un gradient air/He. Buysse et coll. [5], quant à eux, obtiennent un flux d'oxygène encore plus élevé de  $5,3 \text{ mL.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ( $3,9.10^{-2} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) à partir de fibres en BSFCo5528. Cependant, ce matériau contient du cobalt qui est toxique et qui précipite aux joints de grains durant le frittage à haute température. En effet, les échantillons frittés à  $1150^\circ\text{C}$  montrent une phase secondaire exclusivement localisée aux joints de grains en surface de la membrane [6]. De plus, ce matériau n'est pas stable à haute température et sous basses pressions partielles d'oxygène [4]. Curieusement, très peu d'études se sont intéressées aux performances électrochimiques des matériaux sans cobalt du type  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ . Au cours de ce travail, nous avons donc évalué les performances électrochimiques des matériaux du type  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  afin de mieux cerner l'influence du cobalt en site B sur les propriétés électrochimiques de cette famille de matériaux.

### III.1.1.1. Caractérisation des poudres

La figure 38 présente les diffractogrammes des poudres  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7$  et  $1$ ) synthétisées avant attrition. La poudre  $BaFeO_{3-\delta}$  (BF) a une phase majoritaire de structure rhomboédrique et une phase secondaire de structure orthorhombique. Zhu et coll. [7] ont cependant trouvé une phase hexagonale pour  $BaFeO_{3-\delta}$  mais le matériau peut présenter des phases de structures différentes suivant le mode de synthèse et les conditions de traitement thermique de la poudre [8]. Le diffractogramme de la poudre  $Ba_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$  (BSF91) révèle une phase pérovskite de structure cubique ainsi qu'une seconde phase de structure orthorhombique, alors que les poudres  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3-\delta}$  (BSF73),  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  (BSF55) and  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$  (BSF37) cristallisent dans une phase pérovskite de structure cubique, sans phase secondaire apparente. Ceci est en bon accord avec les données rapportées par Jaiswal et coll. [8] pour les matériaux BSF. Néanmoins, la poudre  $SrFeO_3$  présente une structure quadratique, dite « pseudo-cubique » tandis que Jaiswal et coll. [8] montrent que  $SrFeO_3$  présente une structure cubique.

Le paramètre de maille a été déterminé à l'aide du logiciel FullProf en utilisant la méthode de Le Bail [9] et tracé en fonction du taux de strontium sur la figure 39 pour les structures cubiques et pseudo-cubique (quadratique). Le paramètre de maille décroît avec le taux de strontium, ce qui est en bon accord avec les résultats de Jaiswal et coll. [8]. Cependant, les paramètres de maille obtenus dans ce travail pour  $x = 0,1$  et  $0,2$  sont plus faibles que ceux obtenus par Jaiswal et coll. [8]. Cela peut être dû à la variation de la sous stœchiométrie en oxygène dans la structure pérovskite en fonction de l'atmosphère de frittage. Celle-ci peut également induire une expansion chimique du matériau [8] [10].

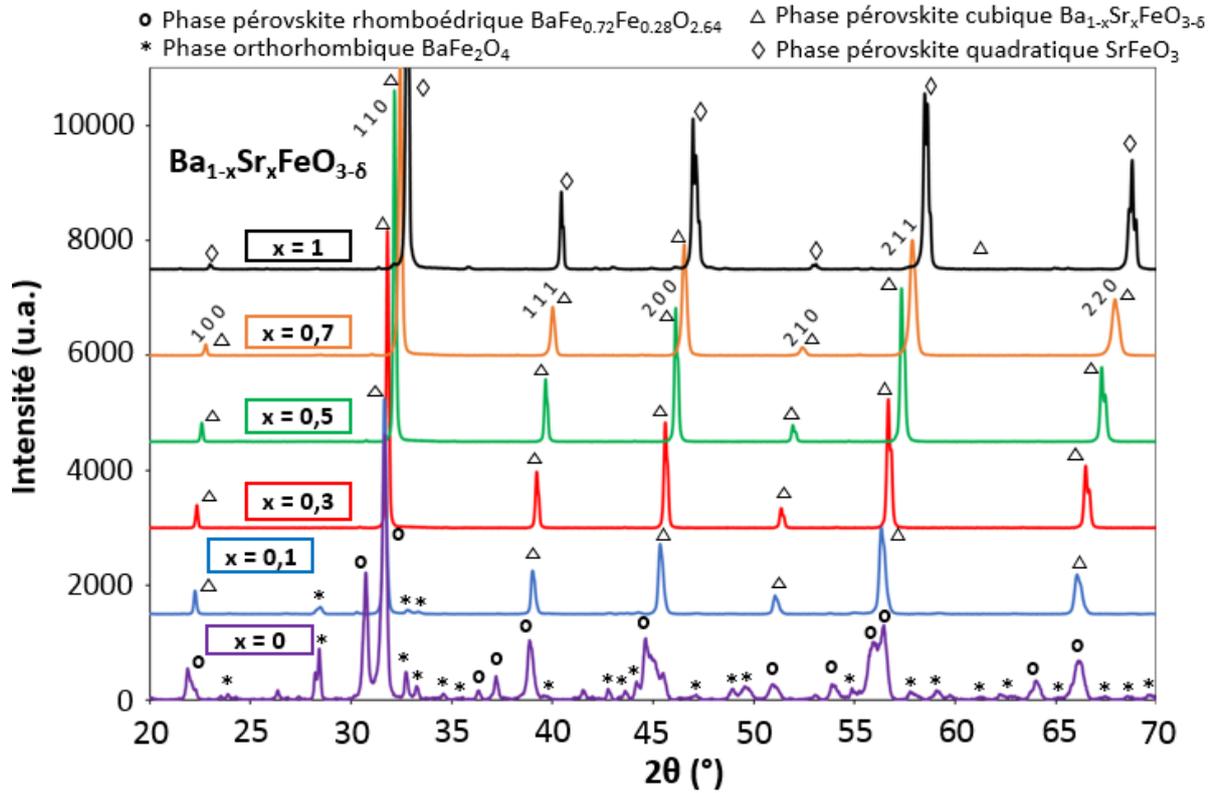


Figure 38 : Diffractogrammes des poudres  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , avec  $0 \leq x \leq 1$

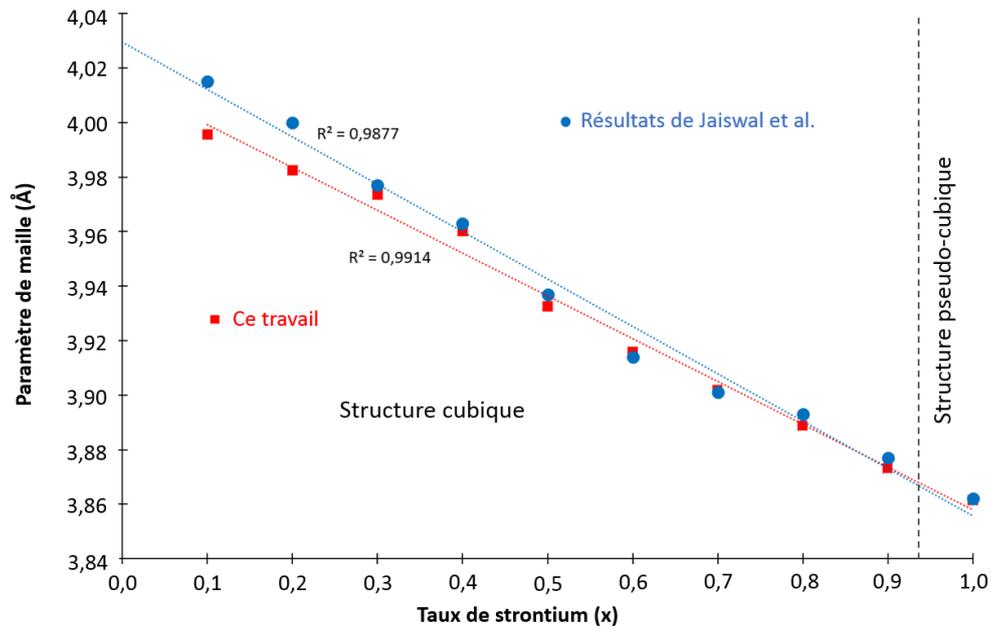


Figure 39 : Valeur du paramètre de maille des matériaux BSF

Après attrition, les poudres BSF sont de nouveau analysées par diffraction des rayons X. Il s'avère que des phases secondaires sont apparues lors de l'attrition et la sous stœchiométrie en oxygène dans la structure pérovskite a été modifiée. Il est donc essentiel de calciner les poudres à 850°C pendant 1h afin de limiter la présence de phases secondaires formées lors de l'attrition. La figure 40 montre l'influence de l'étape d'attrition et de la calcination sur la présence de phases secondaires dans le matériau BSF46.

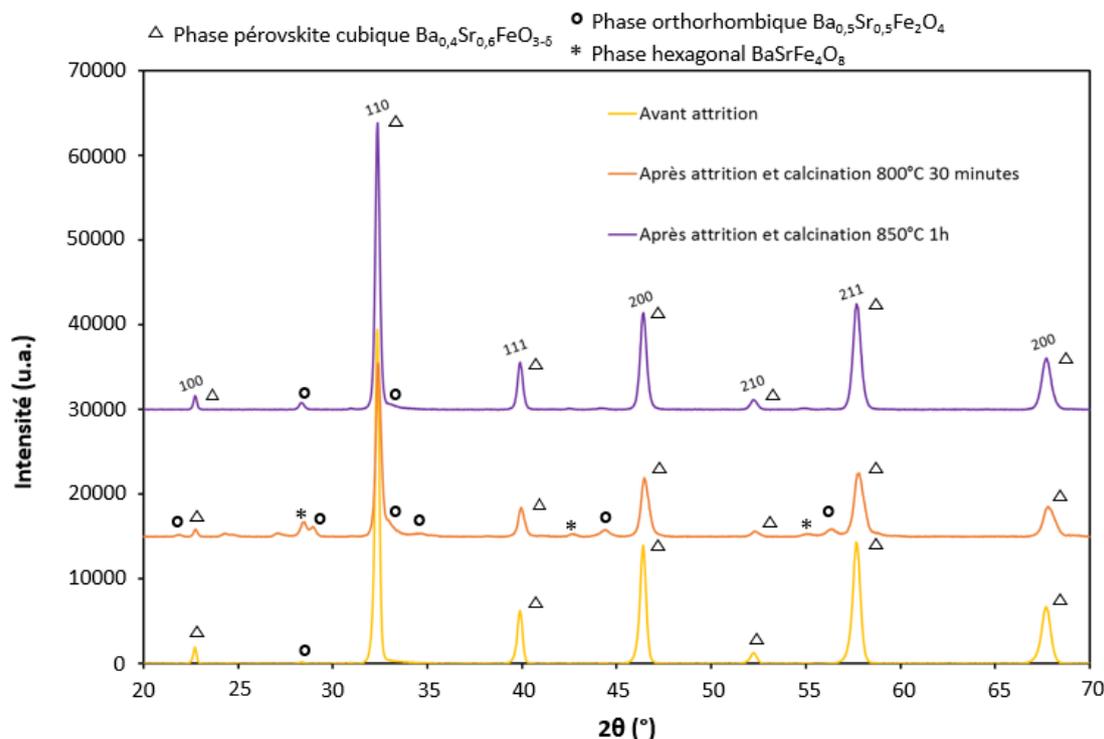


Figure 40 : Diffractogrammes de la poudre BSF46 avant et après attrition et traitement thermique

Le tableau 14 présente la densité des poudres mesurée par pycnométrie et la densité théorique calculée à partir des paramètres de maille de la structure atomique du matériau. Comme attendu, la densité des poudres BSF augmente avec le taux de baryum, excepté pour les poudres BSF91 et BF. En effet, pour ces deux poudres, les densités sont significativement plus basses que les densités théoriques. Ceci est probablement lié à la présence de la phase secondaire dans la poudre.

Tableau 14 : Densité des poudres BSF

Composition	SF (pas de phase secondaire)	BSF37 (pas de phase secondaire)	BSF55 (pas de phase secondaire)	BSF73 (pas de phase secondaire)	BSF91 (phase secondaire)	BF (phase secondaire)
Densité mesurée	5,36 ± 0,02	5,47 ± 0,02	5,62 ± 0,02	5,80 ± 0,02	5,77 ± 0,02	5,64 ± 0,02
Densité théorique*	5,36	5,61	5,75	5,84	6,00	6,10**

\*La densité théorique des poudres  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3,5}$  est évaluée avec  $\delta = 0,36$ , comme rapporté dans [7]

\*\* La densité théorique de la poudre  $BaFeO_{3,5}$  est évaluée, ici, à partir d'une structure cubique avec un paramètre de maille de 4,033 Å

Le tableau 15 présente les proportions stœchiométriques mesurées pour le baryum, le strontium et le fer dans les membranes. L'étude s'est ici limitée à vérifier les proportions stœchiométriques sur trois matériaux BSF37, BSF55 et BSF91. Les proportions stœchiométriques mesurées (x, y) sont très proches de celles attendues.

Tableau 15 : Résultats ICP des différentes poudres BSF synthétisées

Eléments	x, y évalués par analyse ICP dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	x, y attendus dans $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$	% d'erreur
<b>BSF37</b>			
Ba	$1-x = 0,31$	$1-x = 0,30$	1,9%
Sr	$x = 0,69$	$x = 0,70$	1,3%
Fe	$y = 1,00$	$y = 1,00$	1,6%
<b>BSF55</b>			
Ba	$1-x = 0,50$	$1-x = 0,50$	1,1%
Sr	$x = 0,49$	$x = 0,50$	1,5%
Fe	$y = 1,00$	$y = 1,00$	1,3%
<b>BSF91</b>			
Ba	$1-x = 0,90$	$1-x = 0,90$	0,7%
Sr	$x = 0,10$	$x = 0,10$	1,5%
Fe	$y = 0,99$	$y = 1,00$	1,1%

### III.1.1.2. Frittage des membranes

Les membranes contenant du baryum et du cobalt sont très fragiles et se fissurent facilement lors de l'étape de frittage. Ainsi, la plupart des études menées dans la littérature sur cette famille de matériaux se limite à l'élaboration de membranes de petites tailles (typiquement des pastilles de 10 à 12 mm de diamètre). Malheureusement, une étude des propriétés électrochimiques de ces matériaux par semi-perméabilité à l'oxygène requière l'élaboration de tailles plus importantes, dans notre cas des pastilles de 24 mm de diamètre. Ainsi, il a été nécessaire de faire une étude de frittage sur cette famille de matériaux afin de trouver les conditions optimales permettant d'obtenir des membranes denses à plus de 95% sans défauts (fissures).

Dans un premier temps, quatre compositions, BSF91, BSF73, BSF55, et BSF37, ont été étudiées. La figure 41 présente les courbes dilatométriques obtenues sous air pour les échantillons BSF55 et BSF73. Les courbes dilatométriques sous air des échantillons BSF37 et BSF91 étant similaires à celle de l'échantillon BSF55, elles ne sont donc pas représentées sur la figure 41. Sous air, deux gonflements (ou expansions) du matériau sont observés, un premier à environ 200-250°C et un second aux alentours de 400-450°C. Ce dernier est particulièrement important pour BSF73 par rapport aux autres matériaux étudiés.

Afin d'identifier les changements de phases qui ont lieu dans le matériau lors des montée et descente en température, l'étude structurale du matériau, en fonction de la température par diffraction des rayons X, a été réalisée sur le matériau BSF73. Les diagrammes de diffraction, présentés sur la figure 42, montrent une transition de phase à environ 200°C et une autre vers 350-450°C. Ces transitions de phase correspondent aux expansions observées sur les courbes dilatométriques des matériaux. Ces matériaux présentent ainsi une structure brownmillerite entre 200°C et 450°C et une structure cubique en dehors de cette gamme de

températures. McIntosh et coll. [10] ont observé un comportement similaire pour le matériau  $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (SCF82). Sous azote, ce matériau présente une structure brownmillerite de formule  $\text{Sr}_2\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$  à  $300^\circ\text{C}$  qui correspond à une diminution de la stœchiométrie en oxygène et un arrangement des lacunes d'oxygène dans l'axe cristallographique. Entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , le matériau SCF82 possède une structure cubique. Ces structures sont associées à un ordre ou à un désordre des lacunes d'oxygène dans la structure pérovskite. En revanche, le matériau  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (BSFCo5528) préserve une structure cubique entre  $300^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  sous air et sous azote.

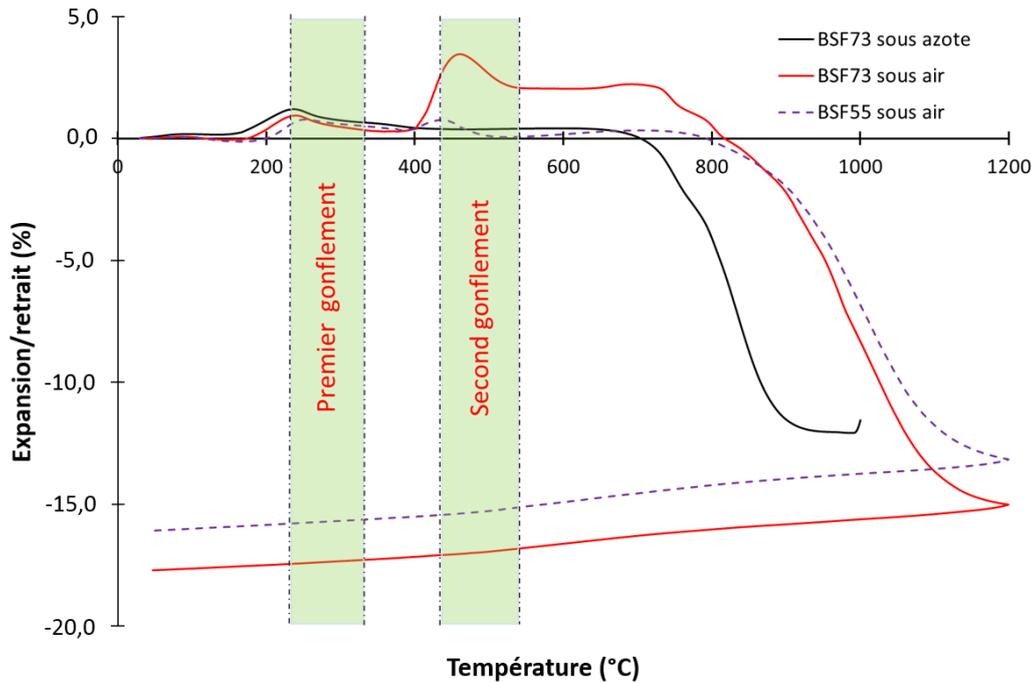


Figure 41 : Courbes dilatométriques des échantillons BSF55 et BSF73 sous air et sous azote

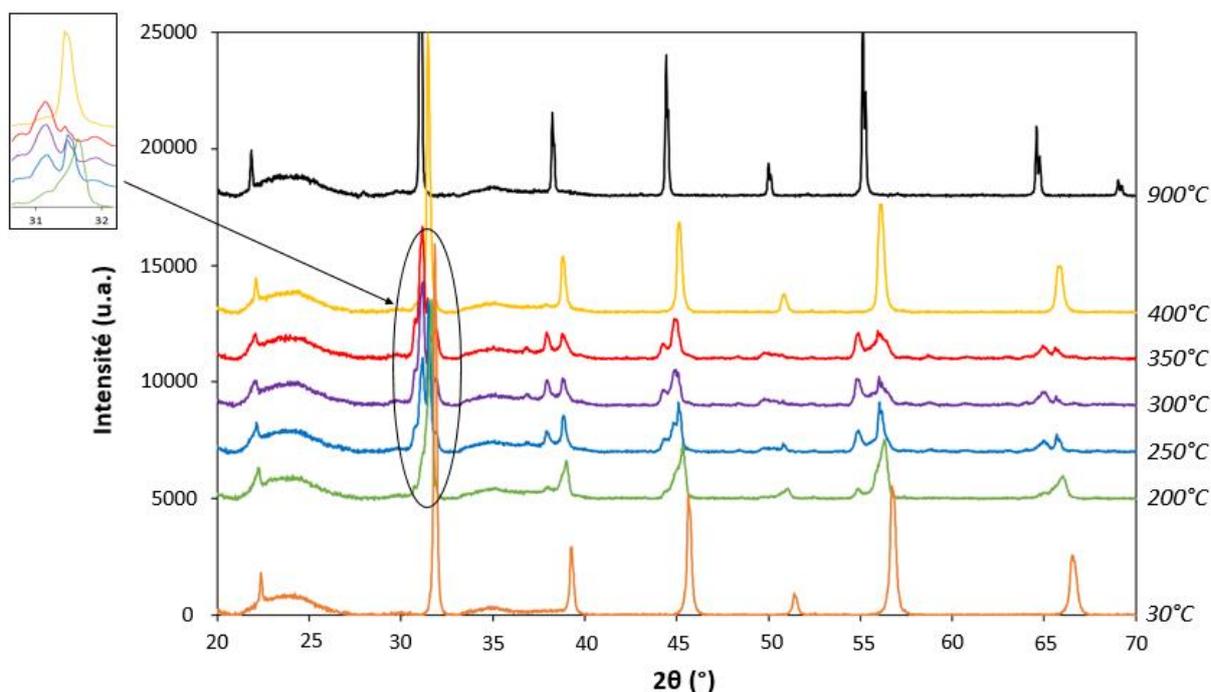


Figure 42 : Diffractogramme sous air de la poudre BSF73 entre 30°C et 900°C

Le coefficient de dilatation thermique (CDT) des matériaux BSF a également été déterminé à partir des courbes dilatométriques lors du refroidissement. Les valeurs sont présentées dans le tableau 16. Le CDT des matériaux BSF à haute température est plus élevé que le CDT du matériau BSFCo5528 et très proche du CDT du matériau SCF82.

Tableau 16 : Valeurs de CDT des matériaux BSF, BSFCo5528 et SCF82

Matériaux	CDT en moyenne	CDT à basse température ( $\leq 400^\circ\text{C}$ )	CDT à haute température ( $\geq 800^\circ\text{C}$ )
Matériaux BSF		$18.10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$28.10^{-6} \text{ K}^{-1}$
BSFCo5528	$11,5.10^{-6}$ [11]		$24.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10][12]
SCF82	$17,9.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [11]		$30.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10][12]

L'impact de la pression partielle d'oxygène sur l'expansion du matériau BSF73 a été également étudié, en particulier autour de 400-450°C. Les figures 41 et 43 montrent, à partir des courbes dilatométriques et des diagrammes de diffraction des rayons X en température, que le gonflement associé à la transformation brownmillerite-cubique n'apparaît pas sous azote.

Ainsi, sous azote, les matériaux BSF conservent une structure brownmillerite entre 200°C et 1000°C (figure 43) et les mécanismes de frittage sont activés à plus basses températures sous azote que sous air (figure 41). La figure 44 résume les différentes structures que présente le matériau BSF73 en fonction de la nature de l'atmosphère et de la température. Par conséquent, le frittage des matériaux BSF sous azote permet d'éviter le gonflement des matériaux à 400°C, ce qui limite les risques de fissuration des membranes durant le frittage.

Cependant, les membranes frittées seront soumises à un gradient important de pressions partielles d'oxygène durant les tests de semi-perméabilité à l'oxygène qui peut mener à une expansion chimique et induire des contraintes mécaniques importantes, jusqu'à provoquer la fissuration des membranes. Une autre solution consiste à fritter les membranes sous air avec des vitesses de montée et descente lentes afin d'éviter la fissuration des membranes lors du frittage et durant les tests de semi-perméabilité à l'oxygène. Le tableau 17 donne les conditions optimales de frittage des membranes BSF. Le palier de frittage a été choisi à partir des résultats de Jaiswal et coll. [13].

Malgré l'optimisation des conditions de frittage, la membrane BSF73 présente des propriétés mécaniques médiocres sous air et sous azote qui ne permettent pas de réaliser le scellement de la membrane à haute température (à 970°C). Ainsi, les mesures de semi-perméabilité à l'oxygène sous un gradient air/argon à travers les membranes BSF73 n'ont pas pu être réalisées. Nous avons également observé, par ailleurs pour la famille de matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  (BSF), qu'à partir de  $x = 0,8$ , les membranes se fissurent lors des tests de semi-perméabilité à l'oxygène aux alentours de 700°C. Les performances de ces membranes n'ont donc pas pu être caractérisées. Par conséquent, les performances électrochimiques ont été mesurées sur les membranes BSF37, BSF55 et BSF91.

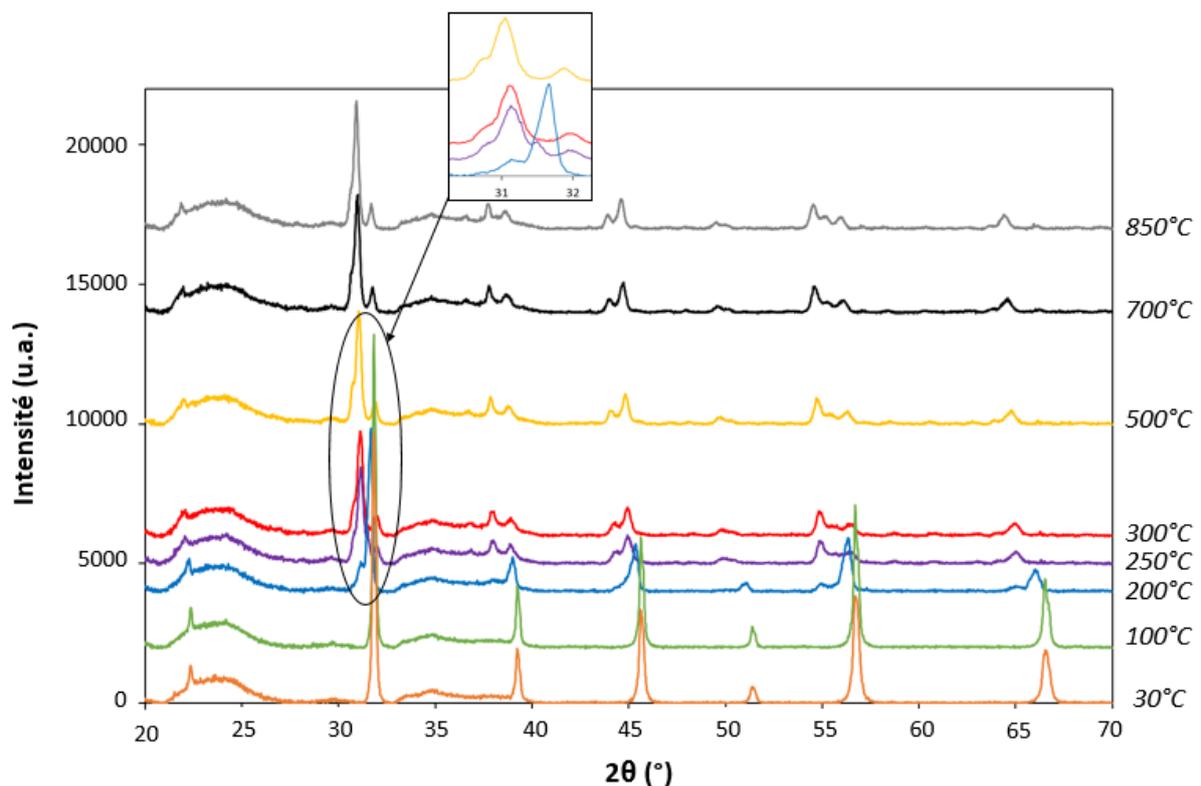


Figure 43 : Diffractogramme sous azote de la poudre BSF73 entre 30°C et 850°C

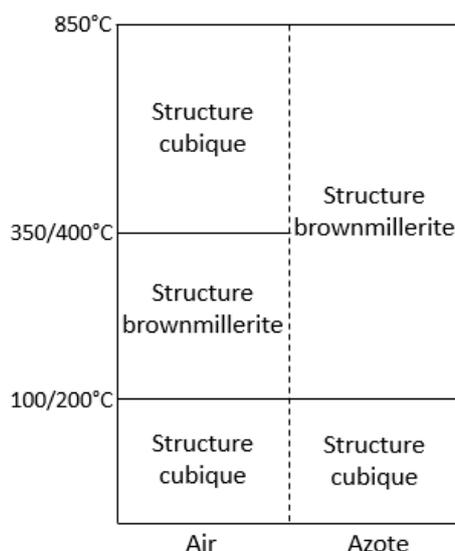


Figure 44 : Structures du matériau BSF73 entre 30°C et 850°C sous différentes atmosphères

Tableau 17 : Conditions de frittage des membranes BSF

Composition	Conditions de frittage				Densité relative
	Atmosphère	Température de frittage	Vitesse de montée/descente en température	Durée de palier	
<b>SrFeO<sub>3-6</sub></b>	Air	1200°C	1°C/min	5h	93%
<b>Ba<sub>0,1</sub>Sr<sub>0,9</sub>FeO<sub>3-6</sub></b>	Air	1160°C	1°C/min	5h	95%
<b>Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>FeO<sub>3-6</sub></b>	Air	1100°C	1°C/min	5h	97%
<b>Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>FeO<sub>3-6</sub></b>	Air	1060°C	1°C/min	5h	96%
<b>Ba<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>FeO<sub>3-6</sub></b>	<b>Azote</b>	<b>925°C</b>	<b>3°C/min</b>	<b>1h</b>	<b>99%</b>
<b>Ba<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>FeO<sub>3-6</sub></b>	Air	1140°C	1°C/min	5h	97%

Après frittage, les membranes présentent une épaisseur d'environ 1,3 mm et un diamètre d'environ 24 mm. La microstructure des membranes a été observée par microscopie électronique à balayage afin d'estimer la taille des grains. La figure 45 montre les différentes microstructures à la surface des membranes SF, BSF19, BSF37, BSF55 et BSF91. Quelques micropores sont présents en surface des membranes, cette observation est en accord avec la densité relative des membranes. Cette porosité résiduelle est probablement liée à la présence d'agglomérats restant après l'étape d'attrition [6]. La taille moyenne des grains est supérieure pour les matériaux SF, BSF19 et BSF37 (tableau 18). Nous supposons ici que la ségrégation du strontium aux joints de grains dans les matériaux BSF conduit à augmenter la mobilité des joints de grains et le grossissement granulaire durant la dernière étape du frittage à haute température, comme déjà observé dans la littérature [14].

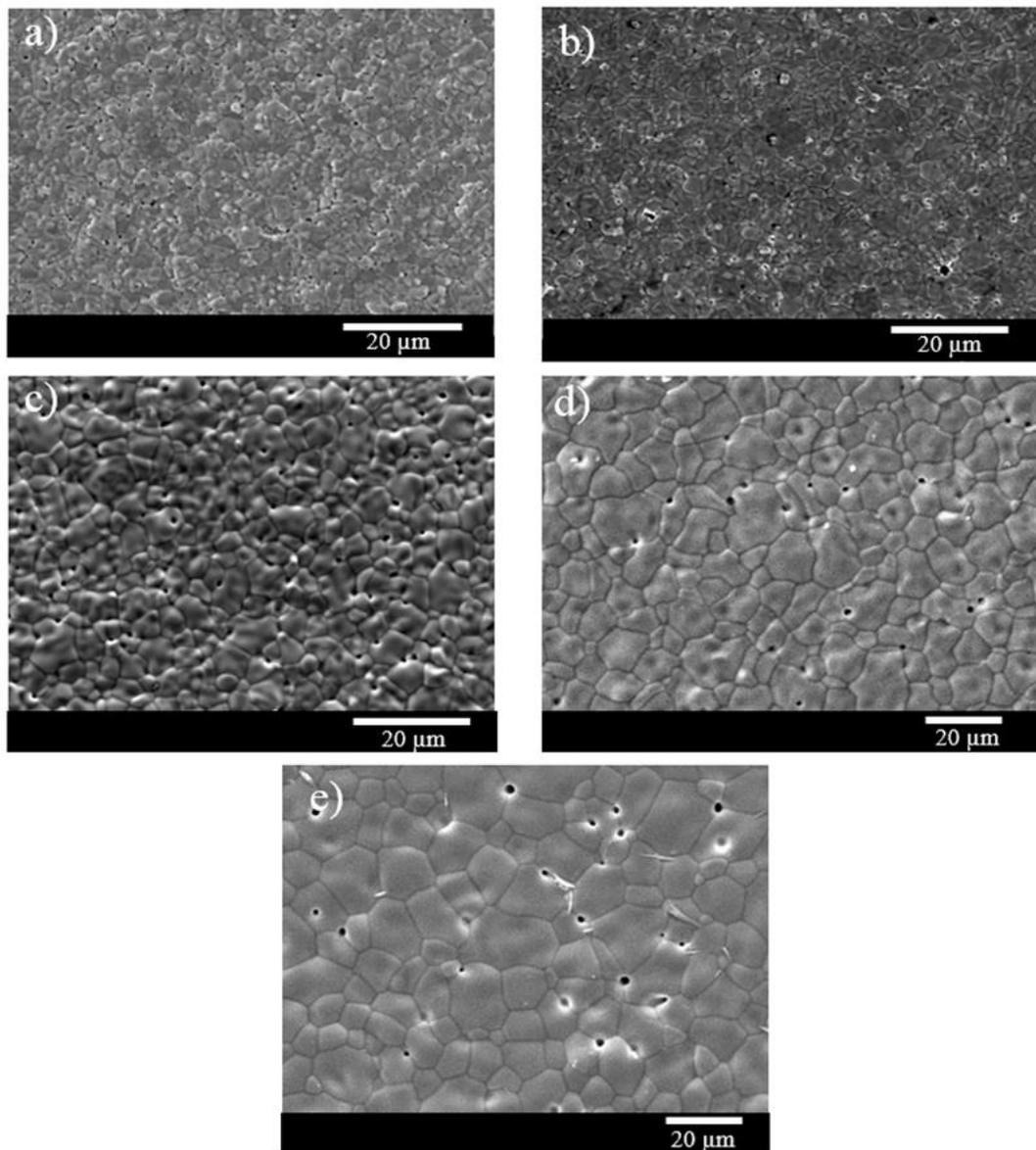


Figure 45 : Microstructure des membranes a) BSF91 b) BSF55 c) BSF37 d) BSF19 et e) SF

Tableau 18 : Taille des grains des membranes BSF frittées

Composition	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	3-20
$\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$	3-15
$\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$	2-10
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$	1,5-5
$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$	2-5

### III.1.1.3. Performances électrochimiques des membranes

#### III.1.1.3.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes BSF

La figure 46 montre l'évolution du flux d'oxygène en fonction de la température à travers les membranes BSF. Le flux d'oxygène le plus élevé est obtenu pour la membrane de composition BSF91 ( $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $850^\circ\text{C}$ ). Nous pouvons remarquer, en particulier, que le flux d'oxygène obtenu à travers les échantillons BSF augmente avec la quantité de baryum (tableau 19). Le même résultat a été rapporté par Jaiswal et coll. [13] pour des compositions de matériaux similaires.

En revanche, Teraoka et coll. [15] ont trouvé que les flux d'oxygène à travers des membranes  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0; 0,1; \dots; 0,5$ ) augmentent avec la quantité de baryum jusqu'à  $x = 0,3$  (BSFMn3791) puis diminuent au-delà de  $x = 0,3$ . Nous supposons alors que l'augmentation du flux d'oxygène avec le taux de baryum dépend de la nature de l'élément dopant en site B dans la structure pérovskite.

Les flux d'oxygène à travers les membranes BSF sont 2 à 3 fois plus faibles que les flux obtenus à travers des membranes BSFCo5528, qui est un des matériaux de membranes présentant les performances de semi-perméabilité à l'oxygène les plus élevées dans la littérature, dans les mêmes conditions de mesure et d'épaisseur de membranes [2], et 2 à 4 fois plus faibles que les flux rapportés par Klande et coll. [16] (Tableau 19).

Les flux d'oxygène à travers les membranes BSF37, BSF55 and BSF91 dans ce travail sont également 4 à 7 fois plus faibles que ceux rapportés par Teraoka et coll. [15] et Jaiswal et coll. [13] pour des compositions similaires de matériaux de membranes.

Les variations de ces performances, observées dans la littérature pour un même matériau de membrane, sont probablement liées aux conditions de mesure de la semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane et à la microstructure (taille de grain, comme reporté dans le tableau 18) du matériau de membrane. En effet, des travaux montrent l'influence notable de la microstructure sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes BSFCo5528. Par exemple, Reichmann et coll. [2] ont rapporté que le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les membranes BSFCo5528 est limité par la diffusion volumique de l'oxygène et, par conséquent, une large taille de grain permet d'augmenter les flux d'oxygène à travers la membrane. Klande et coll. [16] ont également abouti aux mêmes résultats. Arnold et coll. [17] ont étudié l'influence de l'ajout de nitrure de bore, considéré comme une aide au frittage, sur la croissance des grains et ont abouti également aux mêmes observations.

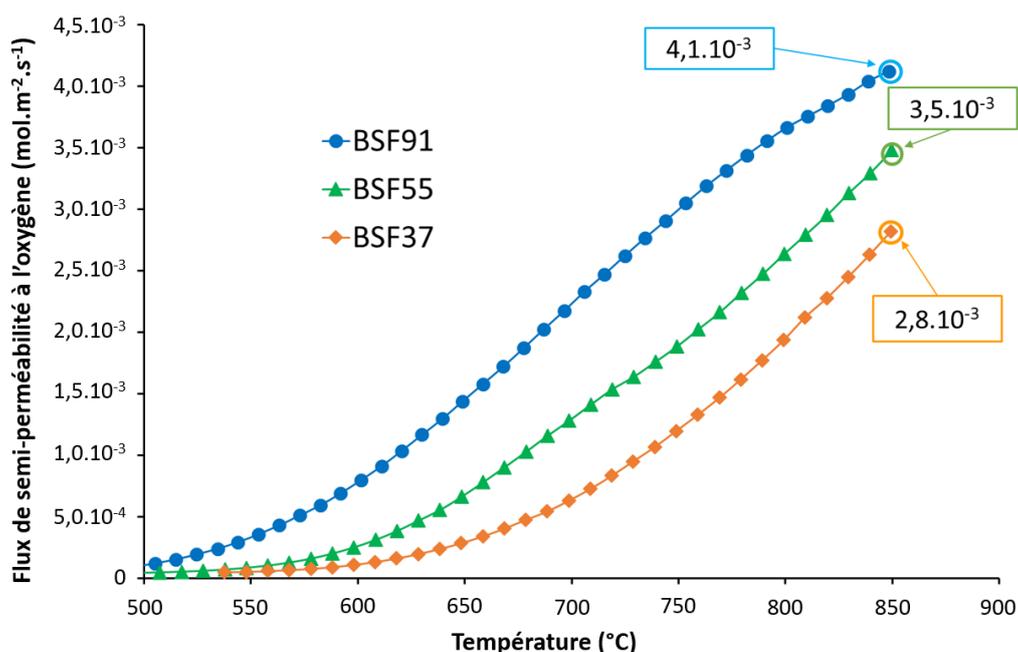


Figure 46 : Dépendance du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les membranes BSF denses sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Tableau 19 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour les membranes BSF et BSFCo5528 à 850°C

Matériau	Référence	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	Ce travail	2,8.10 <sup>-3</sup>
<b>Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>		3,5.10 <sup>-3</sup>
<b>Ba<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>		4,1.10 <sup>-3</sup>
<b>Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	Teraoka et coll. [15]	1,8.10 <sup>-2</sup>
<b>Ba<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	Jaiswal et coll. [13]	1,5.10 <sup>-2</sup>
<b>Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>		1,7.10 <sup>-2</sup>
<b>Ba<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>		1,8.10 <sup>-2</sup>
<b>Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	Klande et coll. [16]	1.10 <sup>-2</sup>
<b>Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Co<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	Reichmann et coll. [2]	7-8.10 <sup>-3</sup>

### III.1.1.3.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène

Comme rapportés dans les travaux antérieurs [18], [19] et définis dans la partie II section 5, le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène et les coefficient d'adsorption d'oxygène (mesuré du côté riche en oxygène) et de désorption d'oxygène (mesuré du côté pauvre en oxygène) sont évalués à partir du flux d'oxygène,  $J_{O_2}$  et des gradients de potentiels chimiques d'oxygène,  $\Delta\mu_{O_2}$  :

$$D_o = \frac{4RTLJ_{O_2}}{C_o \Delta\mu_{O_2}^{bulk}} \quad (27)$$

$$k_i = 2J_{O_2} / \left( C_o \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2(s)}^i}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2(s)}^i}{RT}\right) \right) \right) \quad (28)$$

$$k_d = 2J_{O_2} / \left( C_o \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2(s)}^d}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2(s)}^d}{RT}\right) \right) \right) \quad (29)$$

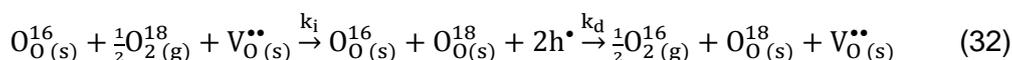
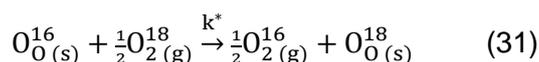
avec  $L$ , l'épaisseur de la membrane ;  $C_o$ , la concentration molaire d'oxygène dans la membrane proche de la surface ;  $\Delta\mu_{O_2}^{bulk}$ , la différence de potentiels chimiques d'oxygène à travers le volume de la membrane ;  $\Delta\mu_{O_2(s)}^i$ , la différence de potentiels chimiques d'oxygène entre le gaz au voisinage de la surface de la membrane côté air et le volume de la membrane proche de la surface riche en oxygène ;  $\Delta\mu_{O_2(s)}^d$ , la différence de potentiels chimiques d'oxygène entre le gaz au voisinage de la surface de la membrane côté argon et le volume de la membrane proche de la surface pauvre en oxygène ;  $n$ , un coefficient constant entre 0 and 1 ( $n = 0,5$  pour les conducteurs mixtes en général) ;  $R$ , la constante des gaz parfait et  $T$ , la température.

Le tableau 20 donne les coefficients  $D_o$  (ou  $D^*$ ) et  $k_d$  (ou  $k^*$ ) obtenus à partir de la méthode de semi-perméabilité à l'oxygène (ou par la méthode d'échange isotopique \*) pour la série de matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  et pour le matériau  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ . Nous observons que le coefficient  $D_o$  obtenu par semi-perméabilité [2] [20] est 4 fois plus élevé que le coefficient  $D^*$  obtenu par échange isotopique [21] pour le même matériau, i.e.  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  et pour des valeurs de pressions partielles d'oxygène proches.

Les écarts entre  $D^*$  et  $D_o$  sont probablement dus aux conditions expérimentales spécifiques à ces deux méthodes qui sont très différentes. En particulier, la méthode de semi-perméabilité à l'oxygène implique que le système n'est pas à l'équilibre chimique, alors que, pour la méthode d'échange isotopique, le système est à l'équilibre chimique.

Les coefficients d'échanges de surface obtenus par la méthode d'échange isotopique sont proches ou du même ordre de grandeur que le coefficient de désorption de l'oxygène, respectivement  $2,6 \cdot 10^{-6}$  [21] et  $5,5 \cdot 10^{-6}$  [2] [20] pour le matériau  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  à  $pO_2 = 1,2-1,5 \cdot 10^{-2}$  atm. à  $800^\circ C$ . De plus, le coefficient d'incorporation d'oxygène ( $k_i$ ) est plus élevé d'un ordre de grandeur ou presque que le coefficient de désorption d'oxygène ( $k_d$ ) et que le coefficient obtenu par échange isotopique ( $k^*$ ). Ceci signifie que les cinétiques des réactions de désorption d'oxygène sont beaucoup plus lentes que les cinétiques des réactions d'incorporation d'oxygène.

En effet, la réaction d'incorporation de l'atome  $O^{18}$  dans l'oxyde durant l'échange isotopique avec l'oxyde, comme reporté dans l'équation (31), implique la présence de lacunes d'oxygène dans l'oxyde. En d'autres termes, l'incorporation de l'atome  $O^{18}$  dans l'oxyde suppose un mécanisme en deux étapes fonctionnant en série : l'incorporation d'un atome  $O^{18}$  dans l'oxyde avec la consommation d'une lacune d'oxygène, et la désorption d'un atome  $O^{16}$  présent dans l'oxyde associée à la création d'une lacune d'oxygène, comme reporté dans l'équation (32).



Comme les cinétiques d'échanges sont gouvernées par l'étape la plus lente, dans notre cas les réactions de désorption de l'oxygène, les valeurs de coefficient  $k^*$  (échange isotopique) sont généralement proches de celles de  $k_d$  (semi-perméabilité, côté pauvre en oxygène), et plus faibles que celles de  $k_i$  (semi-perméabilité, côté riche en oxygène).

A partir des données obtenues par la méthode de semi-perméabilité, nous observons que le coefficient  $k_d$  obtenu pour la membrane  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  est similaire à celui obtenu pour la membrane  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  [2] [20]. La quantité de strontium dans les matériaux pérovskites  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  a un impact significatif sur les valeurs du coefficient  $k_d$  puisque celui-ci augmente lorsque le taux de strontium augmente dans la composition du matériau de membrane. Les pérovskites  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$  et  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  présentent ainsi un excellent coefficient de désorption d'oxygène. Nous pouvons donc envisager d'utiliser ces matériaux sous forme de couches minces sur les membranes, afin de favoriser les cinétiques d'échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane.

En revanche, le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène,  $D_O$ , obtenu pour la membrane  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  est 5 fois plus faible que celui obtenu pour le matériau  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  [2] [20]. Cependant, le coefficient  $D_O$  augmente avec le taux de baryum, comme attendu. En effet, l'augmentation du paramètre de maille ( $a$ ) avec le taux de baryum (voir figure 2 dans la section 1) est favorable à une augmentation de la mobilité de l'oxygène dans la structure [22].

Tableau 20 : Coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface pour les membranes BSF et BSFCo5528 à 850°C et 800°C

Matériau	Référence	$pO_2$ dans la chambre pauvre en oxygène (atm.) ou dans les conditions de mesure <i>Température</i>	$D_O$ (or $D^*$ ) ( $cm^2.s^{-1}$ )	$k_i$ (or $k^*$ ) ( $cm.s^{-1}$ )	$k_d$ (or $k^*$ ) ( $cm.s^{-1}$ )
$Ba_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$	Ce travail (semi- perméabilité)	$5,7 \cdot 10^{-3}$ 850°C	$3,6 (\pm 1) \cdot 10^{-7}$	1,3 $(\pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	1,2 $(\pm 0,5) \cdot 10^{-5}$
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$		$7,0 \cdot 10^{-3}$ 850°C	$5,6 (\pm 1) \cdot 10^{-7}$	1,0 $(\pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	8,7 $(\pm 2) \cdot 10^{-6}$
$Ba_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$		$8,3 \cdot 10^{-3}$ 850°C	$1,4 (\pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	1,8 $(\pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	4,8 $(\pm 1) \cdot 10^{-6}$
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$	Reichmann et coll. [2], [20] (semi-perméabilité)	$1,5 \cdot 10^{-2}$ 850°C	$2,9 (\pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	8,3 $(\pm 2) \cdot 10^{-5}$	9,3 $(\pm 2) \cdot 10^{-6}$
		$1,2 \cdot 10^{-2}$ 800°C	$2,1 (\pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	5,3 $(\pm 1) \cdot 10^{-5}$	5,5 $(\pm 1) \cdot 10^{-6}$

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-5}$	Berenov et coll. [21] (échange isotopique)	$7,5 \cdot 10^{-3}$ $800^\circ\text{C}$	$6,8 (\pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ $(D^*)$	$1,4 (\pm 0,1) \cdot 10^{-6} (k^*)$
		$1,5 \cdot 10^{-2}$ $800^\circ\text{C}$	$5,6 (\pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ $(D^*)$	$2,6 (\pm 0,1) \cdot 10^{-6} (k^*)$

### III.1.1.3.3. Identification de l'étape limitante

La figure 47 montre les courbes d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  ( $T$  est la température en K). La pente de la courbe permet d'évaluer l'énergie d'activation ( $E_a$ ) du mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Deux énergies d'activation peuvent ainsi être calculées : une à haute température et une à basse température.

L'énergie d'activation à haute température correspond aux mécanismes de diffusion de l'oxygène à travers le matériau de membrane. En effet, à haute température, le profil du potentiel chimique de l'oxygène noté  $\mu_{\text{O}_2}$ , représenté en figure 48, montre clairement un large gradient de  $\mu_{\text{O}_2}$  à travers le volume de la membrane. Cela suggère, qu'à haute température, la semi-perméabilité à l'oxygène est gouvernée majoritairement par la diffusion de l'oxygène à travers le volume de la membrane.

La valeur de l'énergie d'activation des mécanismes de diffusion de l'oxygène diminue lorsque le taux de baryum augmente et est proche de  $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour les membranes BSF91 (tableau 21). Cette valeur est très proche de l'énergie d'activation des flux de semi-perméabilité à l'oxygène obtenue à haute température ( $775\text{-}950^\circ\text{C}$ ) pour les membranes BSFCo5528 par Shao et coll. [23] et Reichmann et coll. [2] [20].

Nous observons un changement abrupt de pente sur les courbes d'Arrhenius pour les trois membranes BSF aux alentours de  $650\text{-}700^\circ\text{C}$ . Cette variation de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) peut correspondre a priori :

- Soit à une évolution de la nature de l'étape limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane en fonction de la température.
- Soit à un changement de structure qui apparaît entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  au refroidissement. En effet, les courbes dilatométriques des membranes BSF55 et BSF73 montrent un changement de pente entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  au refroidissement (voir figure 41).

Afin de vérifier la deuxième hypothèse, des analyses par diffraction des rayons X en température au refroidissement ont été réalisées sur les trois compositions de matériaux BSF entre  $900^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ . Les diffractogrammes sont similaires pour les trois poudres et la figure 49 montre celui obtenu pour la poudre BSF55. Les résultats n'ont pas permis de confirmer cette hypothèse puisqu'aucun changement de structure n'a été identifié sur les diffractogrammes. Nous supposons donc que l'énergie d'activation, à basse température, correspond à l'énergie d'activation des mécanismes d'échanges de surface [18] (tableau 21).

Un comportement similaire a été observé pour les membranes  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  dans de précédents travaux [24]. Shao et coll. [23] ont rapporté, pour les membranes BSFCo5528, à basse

température, une énergie d'activation de  $73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , plus basse que celle obtenue dans ce travail pour les membranes BSF91 (i.e.  $120 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Le taux de baryum dans la composition des matériaux de membranes n'a pas d'impact significatif sur l'énergie d'activation des mécanismes d'échanges de surface. En effet, l'énergie d'activation à basse température varie légèrement avec le taux de baryum entre  $120$  et  $170 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

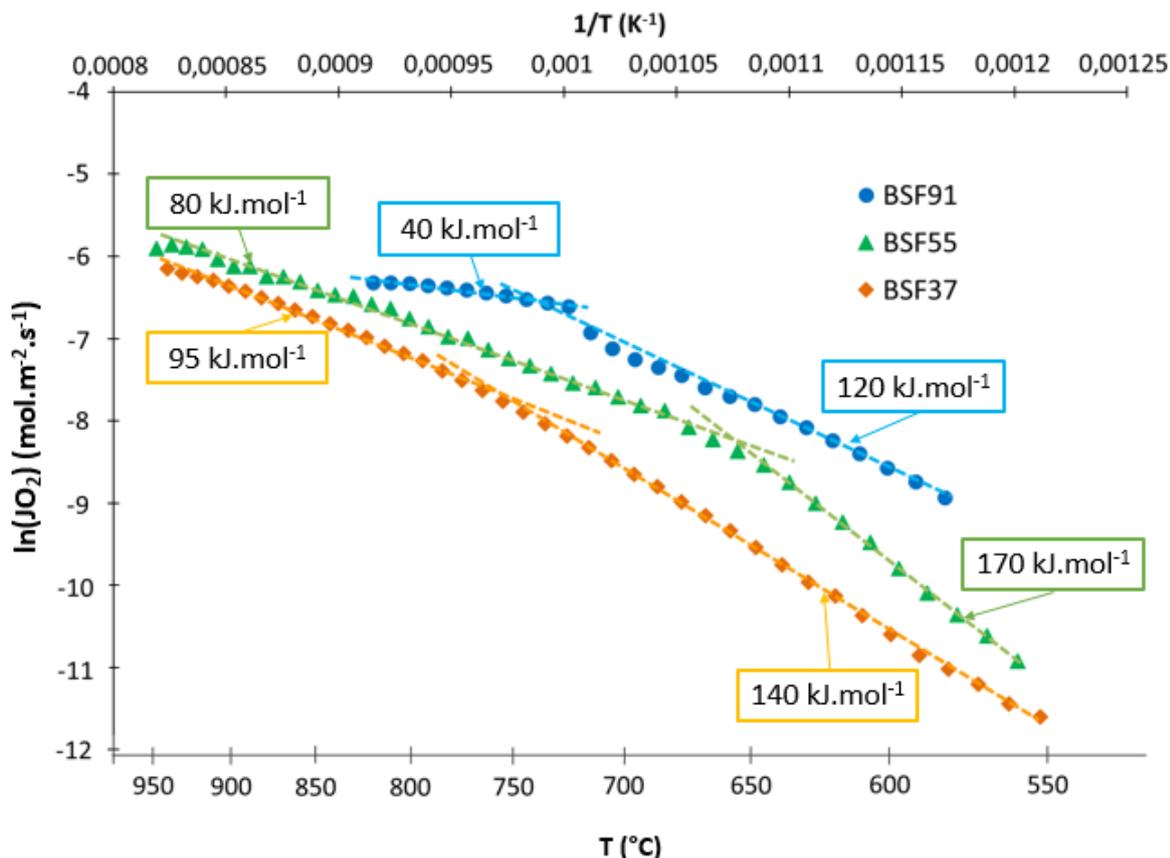


Figure 47 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  pour les membranes BSF37, BSF55 et BSF91

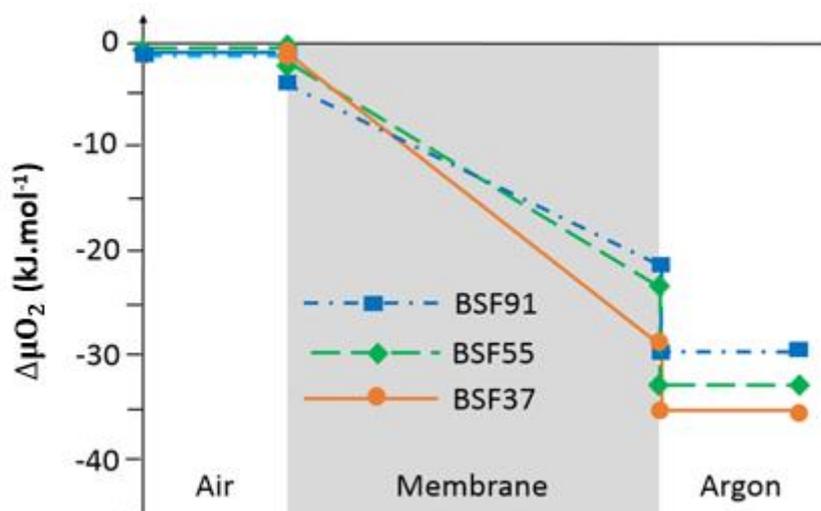


Figure 48 : Profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers les membranes BSF à  $800^\circ\text{C}$

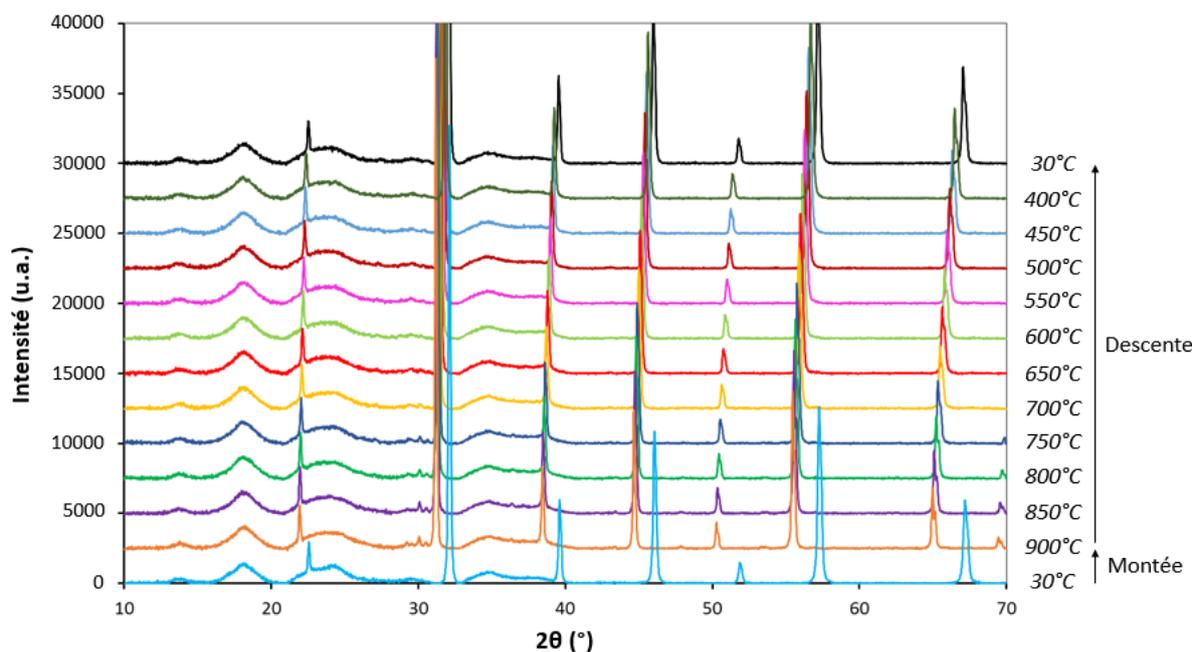


Figure 49 : Diffractogramme sous air de la poudre BSF55 entre 400°C et 900°C

Tableau 21 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les membranes BSF et BSFCo5528

Matériau	Référence	$E_a$ (500°C-700°C)	$E_a$ (700°C-1000°C)
$Ba_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$	Ce travail	140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	95 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$		170 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$Ba_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$		120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$	Reichmann et coll. [2], [20]	65 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### III.1.1.4. Rappel des principaux résultats

Les matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  (BSF) présentent un coefficient d'échanges de surface élevé, similaire à celui du matériau  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  (BSFCo5528). Le coefficient de désorption d'oxygène augmente alors que le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène décroît significativement à 850°C, lorsque le taux de strontium augmente. De plus, le flux d'oxygène obtenu à travers les membranes BSF (1,3 mm en épaisseur) est gouverné majoritairement par la diffusion volumique de l'oxygène à haute température (au-dessus de 750°C) et par les cinétiques d'échanges de surface à basse température (en-dessous de 600°C).

Malheureusement, lors de la montée en température, les matériaux BSF présentent deux gonflements importants sous air causés par les changements de phase du matériau en fonction de la température. Ces gonflements peuvent fortement dégrader la cohésion de la membrane et provoquer la fissuration de celle-ci durant le frittage ou au cours des mesures

de semi-perméabilité à l'oxygène à haute température. Ainsi, comme pour les membranes BSFCo5528, nous avons observé que les membranes BSF possèdent une faible cohésion mécanique, en particulier lorsque le taux de strontium est élevé dans la composition de la membrane. En effet, les mesures de semi-perméabilité à l'oxygène sur les membranes présentant un taux de strontium supérieur à 70% ( $x = 0,7$ ) n'ont pu être réalisées, car les membranes se fissurent aux alentours de 700-750°C. La faible cohésion mécanique de cette famille de matériaux est critique pour une future application industrielle des matériaux BSFCo5528 et BSF, en tant que matériaux de membranes denses pour la séparation de l'air.

Néanmoins, les matériaux BSF sont des matériaux potentiellement intéressants comme matériau à la surface des membranes, en raison de leurs coefficients d'adsorption et de désorption d'oxygène élevés et l'absence de cobalt dans leur composition.

### III.1.2. Matériaux $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (BSFM, avec $M = Cu, Co, Y, Ga$ )

Les matériaux BSF présentent un flux de semi-perméabilité à l'oxygène et un coefficient d'échanges de surface élevés. Néanmoins, le matériau gonfle lors du frittage sous air et fragilise alors la membrane. Tout comme ces matériaux BSF, le matériau BSFCo5528 présente des stabilités dimensionnelle et chimique faibles qui restent insuffisantes pour les applications industrielles visées.

Ainsi, de nombreux travaux dans la littérature suggèrent d'améliorer la stabilité chimique de BSFCo5528 en substituant le cobalt en site B par un cation judicieusement sélectionné :  $(Ba_{0,5}Sr_{0,5})(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{1-z}Zr_zO_{3-\delta}$  [25],  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}(Co_{0,8}Fe_{0,2})_{1-x}Nb_xO_{3-\delta}$  [26],  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2-x}Y_xO_{3-\delta}$  [27] [28],  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8-x}W_xFe_{0,2}O_{3-\delta}$  [29],  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8-x}Mo_xFe_{0,2}O_{3-\delta}$  [30]. Les performances et propriétés de ces matériaux ont été présentées dans la section 4 de la partie I. Par conséquent, comme présenté dans l'introduction de cette partie, nous proposons d'étudier des matériaux BSF dopés en site B afin d'améliorer les stabilités chimique et dimensionnelle de cette famille de matériaux, sans dégrader les performances électrochimiques de la membrane.

Nous avons ainsi sélectionné 4 dopants différents à partir des données de la littérature [27] [28] et en particulier à travers les travaux de thèse de Mickaël Reichmann [20] : le gallium, le cobalt, le cuivre et l'yttrium.

#### III.1.2.1. Caractérisation des poudres

La figure 50 présente les diffractogrammes des poudres  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}M_{0,2}O_{3-\delta}$  ( $M = Co, Y, Cu, Ga$ ) synthétisées avant attrition. Les poudres  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ , noté BSFCo5582, et  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Cu_{0,2}O_{3-\delta}$ , noté BSFCu5582, présentent une phase pérovskite pure de structure cubique. Ces observations sont en accord avec celles de Klande et coll. [16] pour la poudre  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  et de Roohandeh et coll. [31] pour la poudre  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$ . Le diffractogramme de la poudre  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-\delta}$ , noté BSFGa5582, révèle une phase pérovskite majoritaire de structure cubique ainsi qu'une phase secondaire de structure orthorhombique. La poudre  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$ , noté BSFY5582, cristallise dans une phase pérovskite majoritaire de structure non cubique et présente des phases secondaires qui n'ont pu être clairement identifiées avec les bases de données du logiciel EVA. Les mêmes observations ont été également rapportées par Haworth et coll. [27] pour le matériau  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2-x}Y_xO_{3-\delta}$ . En effet, lorsque l'yttrium vient substituer le fer (i.e.,  $x = 0,2$ ) en site B, la structure pérovskite de symétrie cubique disparaît.

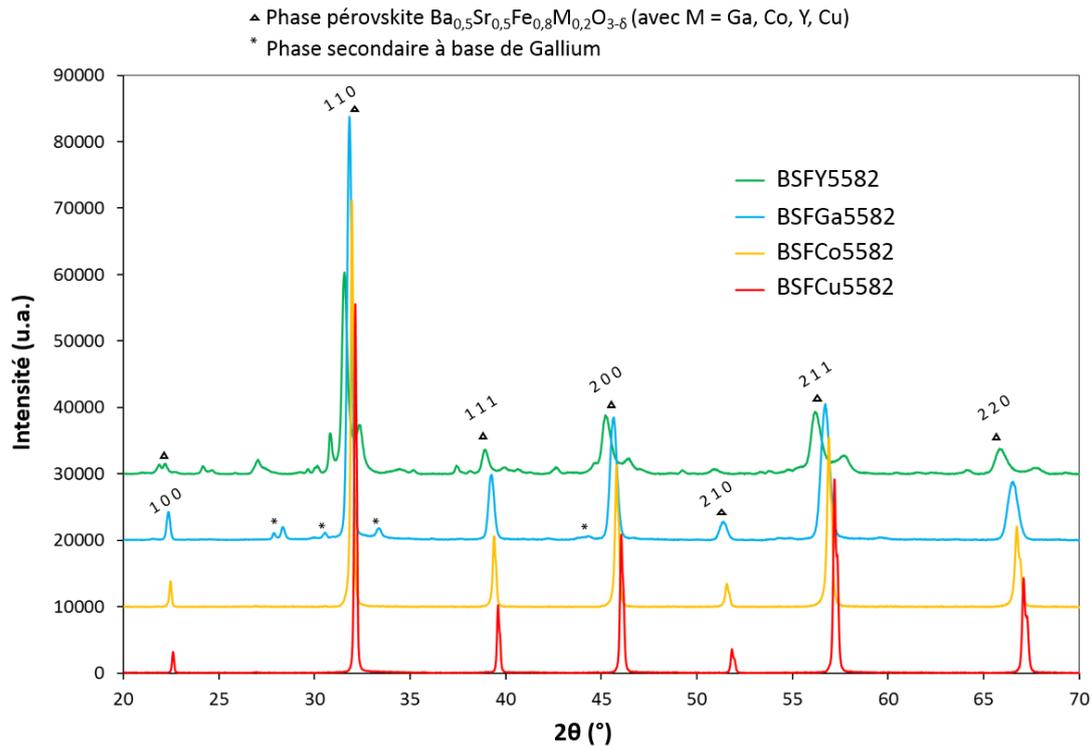


Figure 50 : Diffractogrammes des poudres BSFM (avec M = Co, Cu, Y et Ga)

Afin de limiter la présence de phases secondaires après l'étape d'attrition, les poudres ont été recalcinées à 850°C pendant 1h après attrition.

Le tableau 22 présente les densités mesurées par pycnométrie à hélium des poudres synthétisées. Les poudres BSFCu5582 et BSFCo5582 présentent des densités proches de celle de la poudre BSF55 comme attendu puisque les masses molaires des éléments Fe, Cu et Co sont très proches. La densité de la poudre BSFGa5582 est plus faible que les densités des poudres BSFCu5582, BSFCo5582 et BSF55. Ce résultat est également attendu, car la masse atomique du gallium est plus faible que celle du fer et des autres éléments dopants.

En revanche, la densité de la poudre BSFY5582 présente une valeur plus faible que celle prévue. Ceci est probablement dû à la présence de phases secondaires dans la poudre synthétisée qui diminue de manière significative la densité de la poudre.

Tableau 22 : Densité des poudres BSFM (avec M = Co, Cu, Y et Ga)

Composition	BSFCo5582 (pas de phase secondaire)	BSFCu5582 (pas de phase secondaire)	BSFGa5582 (phase secondaire)	BSFY5582 (phases secondaires)	BSF55 (pas de phase secondaire)
Densité mesurée	5,55 ± 0,02	5,53 ± 0,02	5,42 ± 0,02	5,32 ± 0,02	5,62 ± 0,02

### III.1.2.2. Frittage des membranes

Afin d'estimer la température de frittage de chaque matériau de membrane, des traitements thermiques sur des membranes de petite taille (environ 16 mm de diamètre après frittage) ont été effectués en variant la température de palier entre 1000 et 1200°C. La densité géométrique de la membrane a été calculée après chaque traitement thermique afin d'obtenir une densité relative finale proche de 95% ou supérieure après frittage (figure 51). La densité après frittage est mesurée par poussée d'Archimède.

Le même traitement thermique a, par la suite, été appliqué aux membranes de plus grande taille élaborées par coulage en bande, destinées à être analysées en termes de semi-perméabilité à l'oxygène et la densité de ces membranes de grande taille après frittage a également été mesurée par poussée d'Archimède. Les conditions optimales de frittage pour chaque composition sont répertoriées dans le tableau 23.

Les membranes contenant du cuivre réagissent avec le support de cuisson en alumine. Un essai de frittage a été effectué en remplaçant l'alumine par des feuilles de platine mais l'essai n'a pas abouti ; la membrane se fissure avant d'obtenir une densité suffisamment élevée pour réaliser les tests de semi-perméabilité à l'oxygène. Cette composition a ainsi été écartée dans la suite de cette étude.

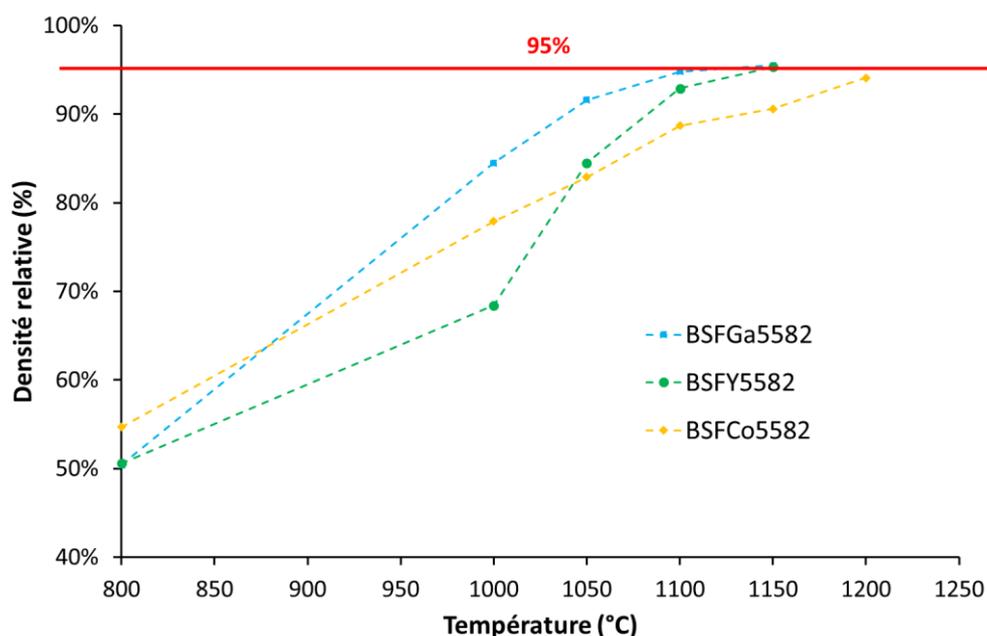


Figure 51 : Evaluation de la température de frittage des membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga)

Tableau 23 : Conditions de frittage des membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga) frittées

Composition	Conditions de frittage				Densité relative
	Atmosphère	Température de frittage	Vitesse de montée/descente en température	Durée de palier	
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-6}$	Air	1200°C	1°C/min	5h	94%

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-5}$	Air	1150°C	1°C/min	5h	97%
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-5}$	Air	1150°C	1°C/min	5h	95%

Après frittage, les membranes BSFM ont une épaisseur d'environ 1,3 mm et un diamètre d'environ 24 mm. La microstructure des membranes a été observée par microscopie électronique à balayage afin d'estimer la taille des grains. La figure 52 montre les différentes microstructures à la surface des membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga). Comme pour les membranes BSF, quelques micropores, probablement liés à la présence d'agglomérats restant après attrition, sont présents en surface des membranes. Cette observation est en accord avec les densités relatives élevées des membranes obtenues par poussée d'Archimède.

La présence de cobalt conduit à une augmentation importante de la taille moyenne des grains, alors que la présence de gallium ou d'yttrium a peu d'influence sur la taille des grains (tableau 24).

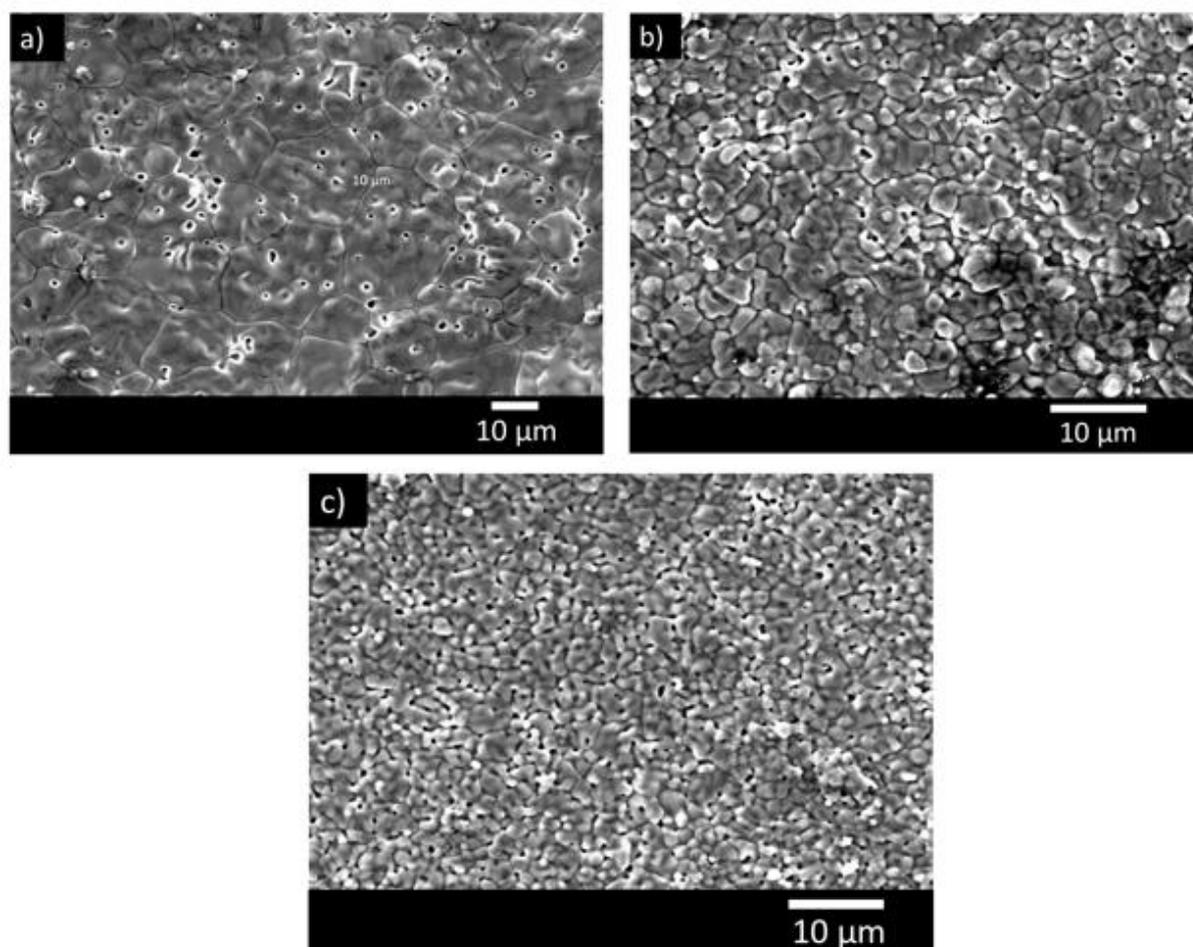


Figure 52 : Microstructure des membranes a) BSFCo5582 b) BSFGa5582 c) BSFY5582

Tableau 24 : Taille des grains des membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga)

Composition	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	6-35
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1-7
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	1-7
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$	1,5-5

### III.1.2.3. Performances électrochimiques des membranes

#### III.1.2.3.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga)

La figure 53 représente le flux de semi-perméabilité à l'oxygène traversant les membranes BSFM5582 en fonction de la température et de la nature du dopant M en site B de la structure pérovskite. Les flux de semi-perméabilité les plus faibles sont obtenus à travers les membranes BSFY5582 et BSFGa5582, respectivement  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ , et ils sont environ 1,5 à 3,5 fois plus faibles que ceux obtenus à travers la membrane BSF55. Les dopages Y et Ga en site B de la structure ne permettent donc pas d'augmenter les flux de semi-perméabilité à l'oxygène.

Le flux d'oxygène le plus élevé est obtenu à travers la membrane de composition BSFCo5582 avec un flux de  $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $850^\circ\text{C}$  et de  $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ . Cette valeur de flux est légèrement plus élevée que celle obtenue pour la membrane BSF55 et presque 2 fois plus faible que celle obtenue par Reichmann et coll. [2] [20] pour la membrane BSFCo5528 (tableau 25). Ainsi, comme attendu, l'ajout de cobalt permet d'améliorer les flux de semi-perméabilité à l'oxygène par rapport à un matériau sans cobalt dans les mêmes proportions stœchiométriques (BSF55).

La valeur de flux obtenue à  $850^\circ\text{C}$  à partir de la membrane BSFCo5582 est également similaire à celle de BSF91. En revanche, le matériau BSF91 présente de meilleures performances électrochimiques à basse température (en dessous de  $800^\circ\text{C}$ , figure 53).

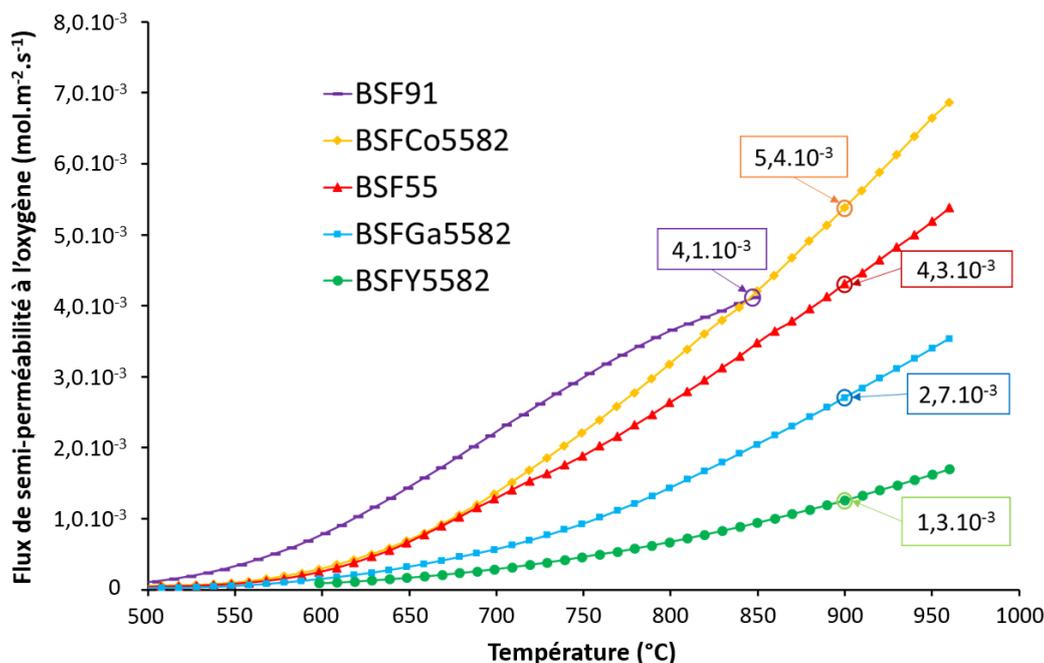


Figure 53 : Dépendance du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les membranes BSF et BSFM (avec M = Co, Y et Ga) denses sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>) / argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Tableau 25 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour les membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga), BSF et BSFCo5528 à 850°C et 900°C

Température	Matériau	Référence	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
900°C	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce travail	1,3.10 <sup>-3</sup>
	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ga <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>		2,7.10 <sup>-3</sup>
	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>		5,4.10 <sup>-3</sup>
	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		4,3.10 <sup>-3</sup>
	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	Reichmann et coll. [2] [20]	8-9.10 <sup>-3</sup>
850°C	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce travail	4,2.10 <sup>-3</sup>
	Ba <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		4,1.10 <sup>-3</sup>

### III.1.2.3.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène

Les coefficients de diffusion volumique de l'oxygène, D<sub>O</sub>, d'adsorption d'oxygène (coefficient d'échanges de surface mesuré du côté riche en oxygène), k<sub>i</sub>, et de désorption d'oxygène (coefficient d'échanges de surface mesuré du côté pauvre en oxygène), k<sub>d</sub>, ont été mesurés pour chaque membrane et sont présentés dans le tableau 26. Comme pour les matériaux BSF,

les coefficients d'adsorption d'oxygène des matériaux BSFM sont supérieurs aux coefficients de désorption d'oxygène d'environ un ordre de grandeur.

Pour les matériaux BSFY5582 et BSFGa5582, les coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus à travers les membranes sont 2 à 6 fois plus faibles que celui obtenu pour la membrane BSF55. Les coefficients de désorption d'oxygène obtenus pour ces membranes sont environ 2 fois plus faibles que pour la membrane BSF55.

Par contre, les membranes BSFCo5582 et BSF55 présentent des coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène proches. Cependant, lorsque la proportion de cobalt augmente, la membrane présente un coefficient de diffusion volumique de l'oxygène plus élevé (environ 5 fois plus importante pour la membrane BSFCo5528 [2] [20] que pour la membrane BSF55) ; en revanche, les cinétiques d'échanges à la surface de la membrane sont similaires. La nature du dopant a donc peu d'influence sur les cinétiques d'échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane. Par contre, elle a une influence significative sur le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène du matériau de membrane.

A 850°C, le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène obtenu pour la membrane BSFCo5582 est environ 1,5 fois plus faible que celui obtenu à travers la membrane BSF91. Ainsi, l'ajout de baryum dans la structure du matériau de membrane en site A permet d'obtenir un coefficient de diffusion volumique de l'oxygène élevé.

Tableau 26 : Coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface pour les membranes BSFM (avec M = Co, Y et Ga), BSF et BSFCo5528 à 850°C et 900°C

Matériau	Référence	pO <sub>2</sub> de la chambre pauvre en oxygène (atm.) Température	D <sub>o</sub> (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>i</sub> (cm.s <sup>-1</sup> )	k <sub>d</sub> (cm.s <sup>-1</sup> )
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Y <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce travail	2,5.10 <sup>-3</sup> 900°C	1,3 (±0,5).10 <sup>-7</sup>	-	4,4 (±1).10 <sup>-6</sup>
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ga <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>		5,5.10 <sup>-3</sup> 900°C	3,7 (±1).10 <sup>-7</sup>	1,7 (±0,5).10 <sup>-4</sup>	7,2 (±1).10 <sup>-6</sup>
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>		1,1.10 <sup>-2</sup> 900°C	9,3 (±2).10 <sup>-7</sup>	2,0 (±0,5).10 <sup>-4</sup>	2,1 (±0,5).10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		8,7.10 <sup>-3</sup> 900°C	7,9 (±2).10 <sup>-7</sup>	1,1 (±0,5).10 <sup>-4</sup>	1,1 (±0,5).10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub>	Reichmann et coll. [2] [20]	1,8.10 <sup>-2</sup> 900°C	4 (±1).10 <sup>-6</sup>	1,2 (±0,5).10 <sup>-4</sup>	1,3 (±1).10 <sup>-5</sup>
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>	Ce travail	8,0.10 <sup>-3</sup> 850°C	5,7 (±1).10 <sup>-7</sup>	-	-
Ba <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		8,3.10 <sup>-3</sup> 850°C	1,4 (±0,5).10 <sup>-6</sup>	1,8 (±0,5).10 <sup>-4</sup>	4,8 (±1).10 <sup>-6</sup>

$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$	Reichmann et coll. [2] [20]	$1,5 \cdot 10^{-2}$ $850^\circ\text{C}$	$2,9$ $(\pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$8,3 (\pm 2) \cdot 10^{-5}$	$9,3 (\pm 2) \cdot 10^{-6}$
---	-----------------------------------	--	------------------------------------	-----------------------------	-----------------------------

### III.1.2.3.3. Identification de l'étape limitante

Les droites d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  ( $T$  est la température en K) sont représentées sur la figure 54. Les pentes des droites d'Arrhenius à haute et à basse températures correspondent aux énergies d'activation du mécanisme limitant le transport de l'oxygène en fonction de la température et les énergies d'activation sont répertoriées dans le tableau 27.

Afin d'identifier la nature du mécanisme limitant les flux à haute température, le profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane, noté  $\mu_{\text{O}_2}$ , a été tracé à  $900^\circ\text{C}$  (figure 55). Les profils du potentiel chimique à travers la membrane montrent clairement un large gradient de  $\mu_{\text{O}_2}$  à travers le volume de la membrane. Ceci permet d'affirmer que l'énergie d'activation à haute température correspond aux mécanismes de diffusion volumique de l'oxygène.

A basse température, les flux de semi-perméabilité à l'oxygène sont gouvernés principalement par les échanges de surface. Les énergies d'activation à haute température sont similaires pour les trois membranes et elles sont environ deux fois plus grandes que celle de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  [2] [20]. La même tendance est observée pour les énergies d'activation à basse température.

Cependant, pour la membrane  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , les énergies à haute et à basse températures sont très proches. Il est donc probable qu'il n'y ait pas de changement de mécanisme limitant et que le flux soit limité par la diffusion volumique de l'oxygène sur toute la gamme de températures de notre étude.

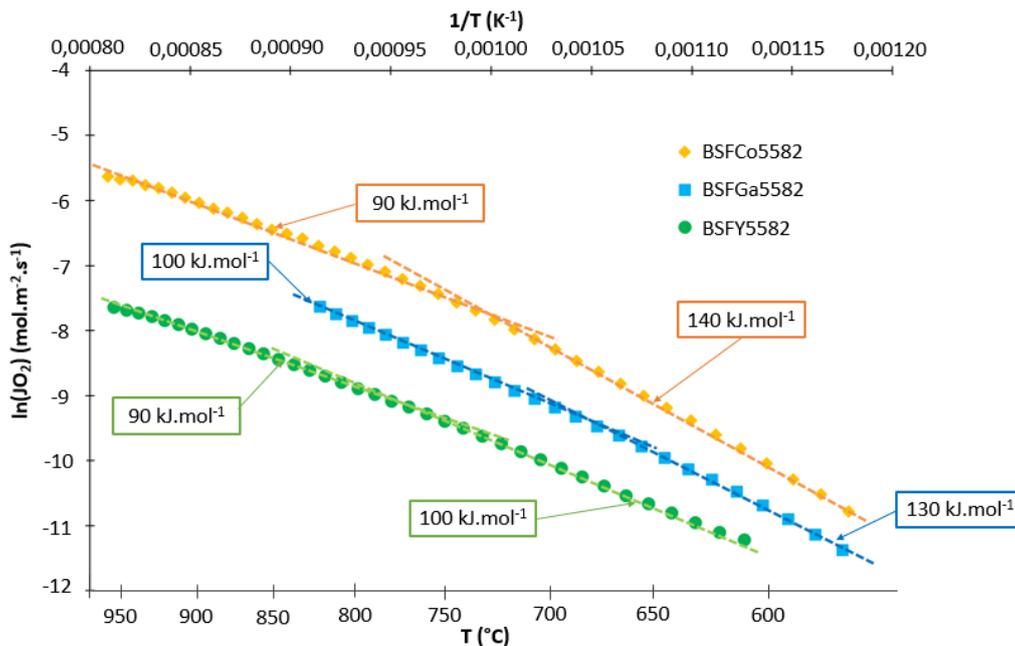


Figure 54 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  pour les membranes BSFM (avec  $M = \text{Co}, \text{Ga}$  et  $\text{Y}$ )

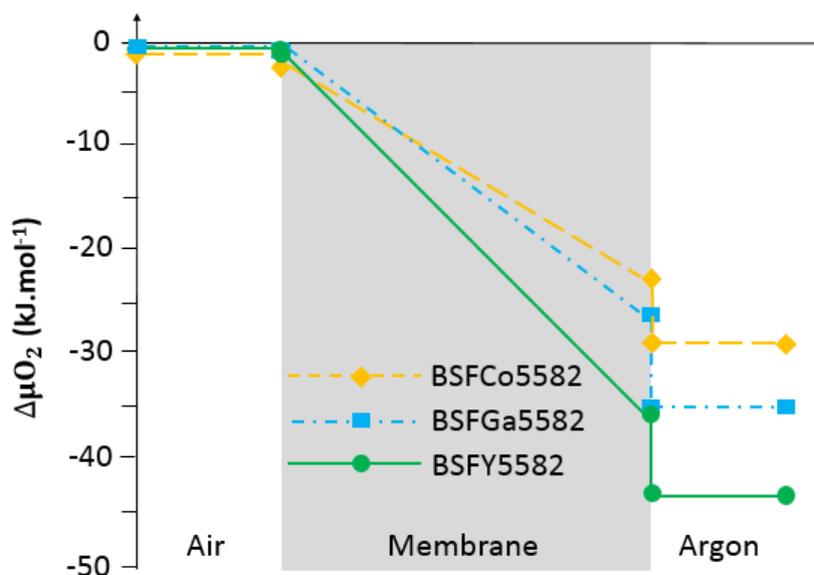


Figure 55 : Profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers les membranes BSFM (avec M = Co, Ga et Y) à 900°C

Tableau 27 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les membranes BSFM (avec M = Co, Ga et Y) et BSFCo5528

Matériau	Référence	E <sub>a</sub> (500°C-700°C)	E <sub>a</sub> (700°C-1000°C)
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ}$	Ce travail	100 kJ.mol <sup>-1</sup>	90 kJ.mol <sup>-1</sup>
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-δ}$		130 kJ.mol <sup>-1</sup>	100 kJ.mol <sup>-1</sup>
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-δ}$		140 kJ.mol <sup>-1</sup>	90 kJ.mol <sup>-1</sup>
$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-δ}$	Reichmann et coll. [2] [20]	65 kJ.mol <sup>-1</sup>	40 kJ.mol <sup>-1</sup>

### III.1.2.4. Caractérisation post-analyse des membranes $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-δ}$

Après semi-perméabilité, la membrane BSFCo5582, présentant une coloration bleue dans le volume de la membrane, a été analysée par EDS. Cette coloration bleue est visible uniquement dans le volume des membranes possédant une composition du type  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ}$ . Plusieurs zones dans la membrane, présentées en figure 56, ont ainsi pu être distinguées :

- La surface de la membrane (a)
- Le volume de la membrane coloré en bleu (b)
- Le volume de la membrane non coloré (c)

La surface de la membrane (figure 56 a) présente des grains de composition  $Ba_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-δ}$  ainsi qu'une phase riche en alumine située aux joints de grains. L'alumine peut provenir de la jarre et des billes de broyage utilisées lors de la préparation de la suspension pour le coulage en bande ainsi que des plots utilisés lors du frittage des membranes (pour

garantir leur planéité). De petites aiguilles pauvres en alumine et de composition similaire à celle de la membrane sont également observées à la surface des grains. Ces observations sont en accord avec celles d'Unger et coll. [28]. Les auteurs ont, en effet, observé une phase ressemblant à des aiguilles à la surface d'une membrane de composition  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ .

Le volume de la membrane a également été étudié par EDS. La figure 56 b) représente une zone colorée en bleu et la c) définie une zone non colorée. La phase colorée en bleu est riche en alumine et en cobalt ; celle-ci est donc de l'aluminate de cobalt, appelé également « bleu de cobalt ».

La phase non colorée présente de l'alumine mais en plus petite quantité. L'aluminate de cobalt n'a pas été formé.

Ainsi, lors du frittage, l'alumine contenue dans le volume des membranes réagit avec le cobalt. En surface de la membrane, les plots en alumine réagissent avec la membrane et une phase riche en alumine précipite ainsi aux joints de grains.

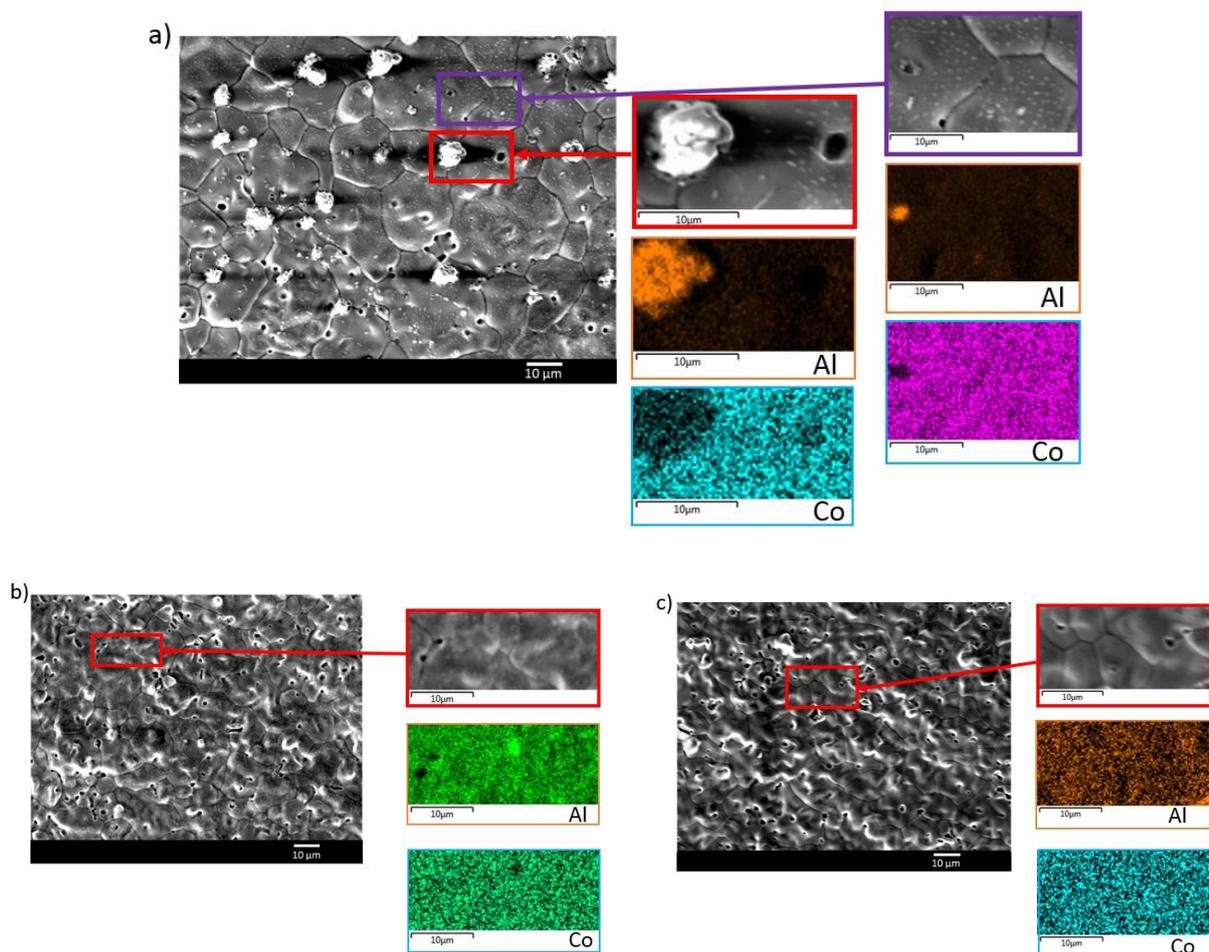


Figure 56 : Analyse EDS d'une membrane BSFCo5582 a) surface de la membrane, b) volume de la membrane zone colorée en bleu et c) volume de la membrane zone non colorée

La surface de la membrane a également été analysée par diffraction des rayons X après frittage (figure 57). Une phase secondaire contenant du baryum et de l'aluminium a été effectivement identifiée en très petites quantités.

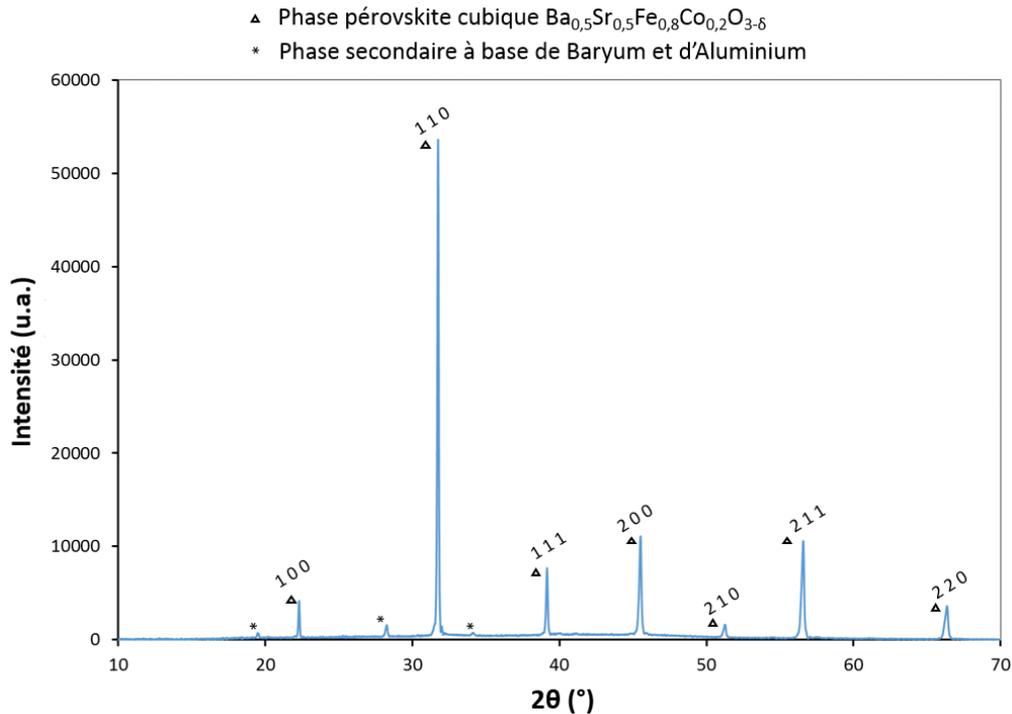


Figure 57 : Diffractogramme de la membrane BSFCo5582 après frittage

### III.1.2.5. Rappel des principaux résultats

Les matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  dopés avec du gallium, du cobalt et de l'yttrium en site B présentent un coefficient de désorption d'oxygène élevé similaire à celui du matériau BSF55. En revanche, les membranes composées d'yttrium et de gallium présentent un coefficient de diffusion volumique de l'oxygène bien inférieur à celui de la membrane BSF55. Ainsi, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène obtenu à travers les membranes BSFGa5582 et BSFY5582 est 1,5 à 3,5 fois inférieur à celui obtenu pour la membrane BSF55 alors que le flux obtenu à partir d'une membrane BSFCo5582 est légèrement plus élevé (environ 25%). De plus, le flux d'oxygène obtenu à travers les membranes BSFM (1,3 mm en épaisseur) est gouverné par la diffusion volumique de l'oxygène à haute température (au-dessus de 750°C) et par les cinétiques d'échanges de surface à basse température (en dessous de 650°C).

Malheureusement, comme les matériaux BSF et BSFCo5528, ces matériaux présentent une très faible tenue mécanique et ils restent très fragiles pour envisager une application industrielle comme membrane dense pour la séparation de l'oxygène. Néanmoins, les matériaux BSFM et BSF sont des matériaux intéressants en tant que dépôt à la surface de la membrane, en raison de leurs coefficients d'échanges de surface élevés.

## Sous partie 2 : Etude des matériaux $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ non dopés

### III.2.1. Introduction

Les membranes  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  présentent des propriétés de semi-perméabilité à l'oxygène élevées. Cependant, elles présentent le désavantage d'être très fragiles et de se fissurer lors des tests de semi-perméabilité à l'oxygène. En conséquence, elles ne peuvent pas être utilisées en tant que membranes denses pour la séparation de l'air. Les matériaux de structure pérovskite du type  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (notés LSF), présentent des performances mécaniques bien supérieures et adaptées à cette application.

Actuellement, les matériaux les plus utilisés dans la littérature à base de lanthane sont  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  noté LSFCo6482 [32] [33] [34] [35] et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  [2] [1] [36]. Ces matériaux ont été étudiés dans la thèse de Laure Guironnet [37].

Dans ce chapitre, nous avons ainsi étudié les performances électrochimiques de la famille de matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , noté LSF. Plusieurs auteurs ont rapporté des propriétés de conduction ionique et électronique élevées pour cette famille de matériaux [38] [39] [40] [41]. Par exemple, Bucher et coll. [38] ont indiqué que le matériau  $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-\delta}$  (noté LSF46) présente une conductivité électronique de  $60 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  sous une pression partielle d'oxygène de 0,21 atm. Cette conductivité diminue lorsque la température augmente au-delà de  $400^\circ\text{C}$  et lorsque la pression partielle d'oxygène diminue. Elle diminue également lorsque le taux de strontium dans la structure du matériau de membrane augmente. Patrakeeve et coll. [39] ont rapporté une conductivité ionique de  $0,366 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  pour le matériau  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , noté LSF55. Cette conductivité ionique augmente jusqu'à  $x = 0,5$  puis diminue au-delà de ce taux de strontium.

Les résultats de semi-perméabilité à l'oxygène obtenus pour les matériaux LSF ont été comparés au cours de ces travaux à ceux obtenus pour les matériaux  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ , noté LSFGa5573 et LSFCo6482 afin d'étudier l'influence de ces éléments dopants en site B sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes.

### III.2.2. Caractérisation des poudres

La figure 58 présente les diagrammes de diffraction des poudres  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0 ; 0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7$  et  $0,9$ ) synthétisées par voie citrate. Seuls les pics les plus intenses de la phase pérovskite ont été indexés. La poudre  $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$  a une phase pérovskite majoritaire de structure cubique et une phase secondaire de structure quadratique alors que les poudres  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF37) et  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF55) présentent une phase pérovskite pure de structure rhomboédrique. Le diagramme de diffraction montre que les poudres  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF73),  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF91) et  $\text{LaFeO}_{3-\delta}$  (LF) cristallisent dans une phase pérovskite de structure orthorhombique sans phase secondaire apparente. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature [42] [43] [39].

Cependant, les poudres LSF19, LSF37 et LSF73 peuvent parfois présenter un mélange de deux phases (une phase majoritaire de structure pérovskite et une phase secondaire). En effet, selon Dann et coll. [43], la poudre LSF73 présente la coexistence de deux phases alors que Ten Elshof et coll. [42] trouvent que la poudre LSF73 cristallise dans une seule phase pérovskite et donc sans phase secondaire.

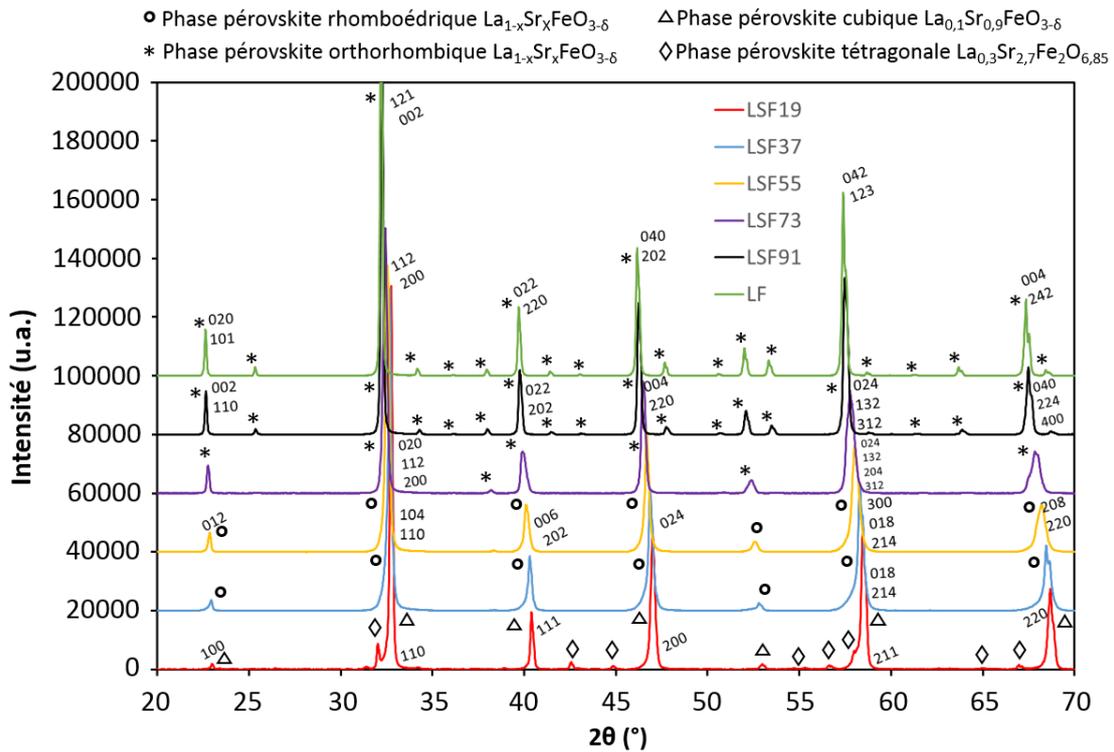


Figure 58 : Diffractogrammes des poudres LSF

Après attrition et recalcination sous air à 700°C pendant 30 min, les poudres ne présentent pas de phases secondaires et la sous-stœchiométrie en oxygène ne semble pas modifiée (décalage des pics).

La densité des poudres a été caractérisée par pycnométrie à hélium. Le tableau 28 présente les valeurs de densités mesurées. Les densités mesurées augmentent avec le taux de lanthane, comme attendu.

Tableau 28 : Densité des poudres LSF

Composition	LSF19 (pas de phase secondaire)	LSF37 (pas de phase secondaire)	LSF55 (pas de phase secondaire)	LSF73 (pas de phase secondaire)	LSF91 (pas de phase secondaire)	LF (pas de phase secondaire)
Densité mesurée	5,37 ± 0,02	5,71 ± 0,02	5,93 ± 0,02	6,15 ± 0,02	6,36 ± 0,02	6,46 ± 0,02

### III.2.3. Frittage des membranes

Afin de déterminer la température optimale de frittage des membranes, un traitement thermique avec des vitesses de montée et descente rapides a été réalisé sur des membranes

de petite taille (environ 16 mm de diamètre après frittage) entre 1050 et 1350°C. En effet, contrairement au matériau BSF et d'après l'étude de Fossdal et coll. [44], le matériau LSF ne présente pas de changement important de volume (inférieur à 0,5%) lors de la montée en température. Les températures de transitions de phase avec les variations de volume associées sont répertoriées dans le tableau 29 pour les matériaux LSF55, LSF73 et LSF91 [44]. Un palier de 4h a été choisi à partir du traitement thermique des membranes LSFGa5573 établi lors de la thèse de Laure Guironnet [37]. La densité géométrique de la membrane a été estimée après chaque traitement thermique afin d'obtenir une densité proche de 95% ou supérieure après frittage (figure 59). Cette densité finale, après frittage, est mesurée par poussée d'Archimède.

Les membranes destinées à être testées sur le banc de mesures de semi-perméabilité à l'oxygène, ont été frittées à la température de frittage optimale (voir figure 59) avec un palier de 4h. Néanmoins, elles présentaient parfois des densités finales très légèrement inférieures à 95%. La durée du palier de frittage a donc été doublée afin d'atteindre des densités supérieures ou au moins égales à 95%. Les conditions optimales de frittage sont répertoriées dans le tableau 30.

Tableau 29 : Températures de transitions de phase des matériaux LSF et variation de volume associée [44]

<b>Composition</b>	<b>Température de changement de phase (DRX)</b>	<b>Température de changement de phase (dilatométrie)</b>	<b>Variation de volume (dilatométrie/DRX)</b>
<b>La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	250 (± 50) °C	-	Non détecté
<b>La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	950 (± 50) °C	-	Non détecté
<b>La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	Entre 600 et 700°C	560 (± 5) °C	0,06% / 0,1%

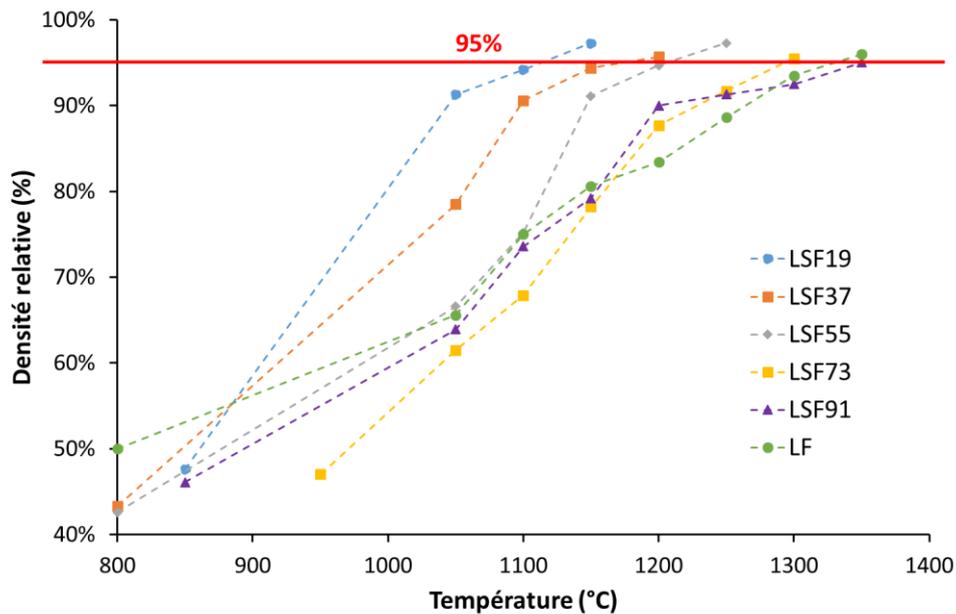


Figure 59 : Evaluation de la température de frittage des membranes LSF (palier de 4h)

Tableau 30 : Conditions de frittage des membranes LSF

Composition	Conditions de frittage				Densité relative
	Atmosphère	Température de frittage	Vitesse de montée/descente en température	Durée de palier	
$\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3-\delta}$	Air	1150°C	5°C/min	8h	97%
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$	Air	1200°C	5°C/min	8h	96%
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$	Air	1250°C	5°C/min	8h	95%
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$	Air	1300°C	5°C/min	8h	96%
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$	Air	1350°C	5°C/min	8h	95%
$\text{LaFeO}_{3-\delta}$	Air	1350°C	5°C/min	8h	96%

Après frittage, les membranes LSF présentent une épaisseur d'environ 1 mm et un diamètre d'environ 24 mm. La microstructure des membranes a été observée par microscopie électronique à balayage afin d'estimer la taille moyenne des grains. La figure 60 montre les différentes microstructures à la surface des membranes LSF. Quelques micro-porosités, probablement liées à la présence d'agglomérats restant après attrition, sont présentes en surface des membranes. Cette observation est en accord avec la densité relative élevée des membranes obtenues par poussée d'Archimède (voir tableau 30). Le tableau 31 présente la taille moyenne des grains en fonction de la composition de la membrane, et nous observons que la présence de strontium n'a pas d'impact sur la taille des grains, et donc a priori sur la croissance granulaire.

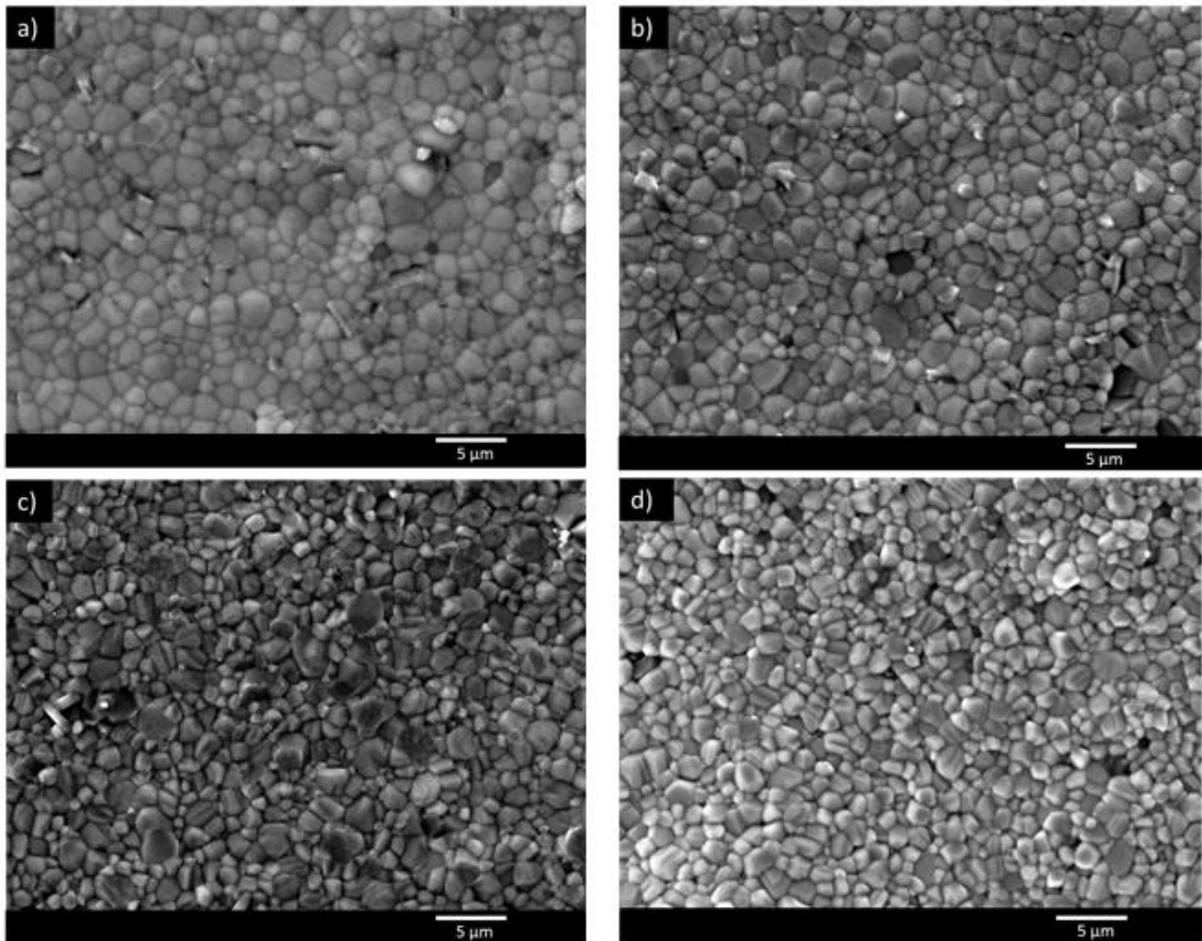


Figure 60 : Microstructure des membranes a) LSF37 b) LSF55 c) LSF73 d) LSF91

Tableau 31 : Taille des grains des membranes LSF frittées

Composition	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$	1-3,5
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$	0,5-3
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$	0,5-3
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$	0,5-2,5

### III.2.4. Performances électrochimiques des membranes sous gradient de pressions partielles d'oxygène élevé

#### III.2.4.1. Flux de semi-perméabilité à travers les membranes LSF

La figure 23 montre l'évolution du flux d'oxygène en fonction de la température à travers les membranes LSF37, LSF55, LSF73 et LSF91. Le flux d'oxygène le plus élevé est obtenu à travers la membrane de composition LSF37 et correspond à  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ . Un

résultat similaire a été rapporté par Kharton et coll. [36] pour un matériau de même composition. En revanche, le flux obtenu à travers la membrane LSF55 dans notre étude est environ 1,5 fois plus faible que celui obtenu par Kharton et coll. [45] (tableau 32) et 2 fois plus faible que le flux obtenu par Diethelm et coll. [46]. De la même façon, les flux obtenus à partir des membranes LSF73 et LSF91 sont 3 à 8 fois plus faibles que ceux décrits par Ten Elshof et coll. [47] pour des compositions de matériaux similaires (tableau 32). Les variations de ces performances, observées dans la littérature pour un même matériau de membrane, sont courantes et probablement liées aux conditions de mesure de la semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane (en particulier le gradient de pressions partielles d'oxygène et la technique de mesure) et à la microstructure de celle-ci (taille des grains, polissage de la surface). En effet, Diethelm et coll. [46] ont étudié les flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers des membranes LSF55 présentant des microstructures différentes (taille des grains) et ont rapporté que les flux d'oxygène diminuent lorsque la taille des grains augmente.

Pour les matériaux LSF, le flux d'oxygène augmente avec le taux de strontium (tableau 32) sur toute la gamme de températures de notre étude, comme attendu. Ces observations sont en accord avec les résultats de Kharton et coll. [48] qui rapportent, cependant, que le flux obtenu pour une membrane LSF55 devient supérieur à celui obtenu à travers une membrane LSF37 à partir de 950°C.

Patrakeev et coll. [39], quant à eux, rapportent qu'à 900°C, les flux obtenus à travers les membranes de compositions LSF82 et LSF19 sont similaires sur toute la gamme de pressions partielles d'oxygène de l'étude. Les flux obtenus à travers les membranes de compositions LSF64 et LSF37 sont également similaires et supérieurs à ceux des membranes LSF82 et LSF19. Ils obtiennent les flux les plus élevés pour la membrane LSF55 [39].

Dans ce travail, les flux de semi-perméabilité à l'oxygène obtenus à travers la membrane LSF73 sont 19 fois plus élevés que les flux obtenus pour la membrane LSF91, alors que les flux d'oxygène à travers la membrane LSF55 sont seulement 2 fois plus élevés que ceux obtenus pour la membrane LSF73. Selon l'étude de Patrakeev et coll. [39], la conductivité ionique augmente rapidement lorsque le taux de strontium augmente pour les matériaux  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (la conductivité ionique du matériau LSF64 est environ 3 fois plus élevée que celle du matériau LSF82 à 900°C). Pour  $x > 0,4$ , la conductivité ionique n'augmente plus de manière très significative avec le taux de strontium (le matériau LSF55 présente une conductivité ionique environ 1,5 fois plus élevée que celle du matériau LSF64). En effet, pour un taux de strontium élevé ( $>0,4$ ), la mobilité des ions d'oxygène diminue très rapidement lorsque la concentration de lacunes d'oxygène augmente.

Nos travaux montrent également que les flux d'oxygène à travers la membrane LSF55 sont environ 1,5 fois plus élevés que les flux obtenus à travers les membranes  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFGa5573) et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFCo6482) dans les mêmes conditions de mesure et d'épaisseur de membrane [37].

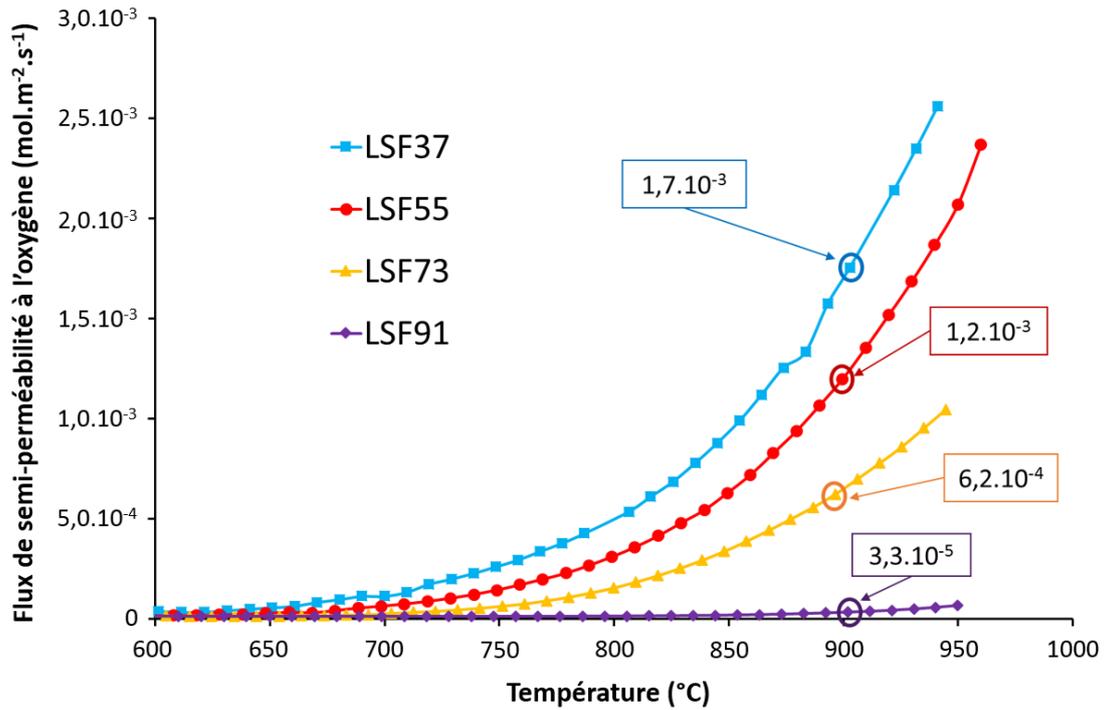


Figure 61 : Dépendance du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les membranes denses LSF sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Tableau 32 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour les membranes LSF, LSGa5573 et LSFCo6482 à 900°C

Matériau	Référence	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	Ce travail	1,7.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		1,2.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		6,2.10 <sup>-4</sup>
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		3,3.10 <sup>-5</sup>
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	Kharton et coll. [36]	1,9.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	Kharton et coll. [45]	1,8.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	Diethelm et coll. [46]	2,5.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> FeO <sub>3-δ</sub>	Ten Elshof et coll. [47]	1,6.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> FeO <sub>3-δ</sub>		2,5.10 <sup>-4</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub>	Gironnet et coll. [37]	8,5-9,5.10 <sup>-4</sup>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub>		7-8.10 <sup>-4</sup>

### III.2.4.2. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène

Le tableau 33 donne les coefficients  $D_O$  (ou  $D^*$ ) et  $k_d$  (ou  $k^*$ ) obtenus à partir de la méthode de semi-perméabilité à l'oxygène spécifique à ces travaux de thèse (ou par la méthode d'échange isotopique\*) pour la série de matériaux  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  et pour les matériaux  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$  et  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ .

Nous observons que le coefficient  $D_O$  obtenu par semi-perméabilité est similaire au coefficient  $D^*$  obtenu par échange isotopique pour le même matériau, i.e.  $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$ . La même tendance peut être observée pour les coefficients  $k_d$  et  $k^*$ . Cependant, les écarts entre  $D^*$  et  $D_O$  (ou  $k_d$  et  $k^*$ ) sont probablement liés aux conditions expérimentales très différentes, mais surtout aux définitions de ces deux coefficients qui sont sensiblement différentes. Le coefficient d'incorporation d'oxygène ( $k_i$ ) est du même ordre de grandeur mais reste tout de même plus élevé que le coefficient de désorption d'oxygène ( $k_d$ ) et que le coefficient obtenu par échange isotopique ( $k^*$ ).

A partir des données obtenues par la méthode de semi-perméabilité, nous observons que le coefficient  $k_d$  obtenu pour la membrane  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  est proche de ceux obtenus pour les membranes  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$  et  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ . De plus, ce coefficient  $k_d$ , ainsi que le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène,  $D_O$ , augmentent significativement avec le taux de strontium dans les matériaux LSF de notre étude. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Ishigaki et coll. [49] pour les membranes de composition  $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$  et  $La_{0,75}Sr_{0,25}FeO_{3-\delta}$ .

Nous observons également que le coefficient  $D_O$  obtenu à partir de la membrane LSF55 est similaire à celui obtenu pour la membrane  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$  et supérieur à celui obtenu pour la membrane de composition  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ . Ainsi, l'ajout de gallium dans la composition du matériau de membrane n'a pas d'influence significative sur les performances électrochimiques des membranes et la membrane LSFGa5573 présentent des performances électrochimiques proches de celle de LSF55 et meilleures que celles de  $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$ .

Tableau 33 : Coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface pour les membranes LSF, LSFGa5573 et LSFCo6482 à 900°C

Matériau	Référence	pO <sub>2</sub> dans la chambre pauvre en oxygène (atm.) ou dans les conditions de mesure	D <sub>O</sub> (ou D*) (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	k <sub>i</sub> (ou k*) (cm.s <sup>-1</sup> ) estimé à 0,065 atm.	k <sub>d</sub> (ou k*) (cm.s <sup>-1</sup> ) estimé à 0,065 atm.
<b>La<sub>0,3</sub>Sr<sub>0,7</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>	Ce travail (semi-perméabilité)	3,5.10 <sup>-3</sup>	6,6 (±2).10 <sup>-7</sup>	9,8 (±2).10 <sup>-6</sup>	4,3 (±1).10 <sup>-6</sup>
<b>La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>		2,5.10 <sup>-3</sup>	6,2 (±2).10 <sup>-7</sup>	5,4 (±1).10 <sup>-6</sup>	3,2 (±1).10 <sup>-6</sup>
<b>La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>		1,3.10 <sup>-3</sup>	2,6 (±1).10 <sup>-7</sup>	7,5 (±2).10 <sup>-6</sup>	1,3 (±0,5).10 <sup>-6</sup>
<b>La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>FeO<sub>3-δ</sub></b>		7,2.10 <sup>-5</sup>	4,0 (±1).10 <sup>-9</sup>	9,8 (±2).10 <sup>-7</sup>	1,6 (±0,5).10 <sup>-7</sup>

$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	Guironnet et coll. [37] (méthode de semi-perméabilité)	$\cong 2.10^{-3}$	$6,4 (\pm 2).10^{-7}$	$5,2 (\pm 1).10^{-6}$	$2,4 (\pm 0,5).10^{-6}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$		$\cong 2,5.10^{-3}$	$1,6 (\pm 0,5).10^{-7}$	$7,2 (\pm 2).10^{-6}$	$3,2 (\pm 1).10^{-6}$
$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ishigaki et coll. [49] (méthode d'échange isotopique)	$6,5.10^{-2}$	$3,4 (\pm 0,5).10^{-8} (D^*)$	$1,0 (\pm 0,5).10^{-6} (k^*)$	
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$		$6,5.10^{-2}$	$3,2 (\pm 0,5).10^{-9} (D^*)$	$5,2 (\pm 1).10^{-7} (k^*)$	

### III.2.4.3. Identification de l'étape limitante

La figure 62 présente les droites d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  ( $T$  est la température en K) pour les membranes LSF. La pente des droites d'Arrhenius correspond aux énergies d'activation du mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Ce mécanisme limitant (ou *rate determining step*, rds en anglais) peut dépendre de la température, et les énergies d'activation de ces mécanismes sont répertoriées dans le tableau 34.

Dans le cas des matériaux LSF, une seule droite peut être tracée sur toute la gamme de températures de notre étude. Une énergie d'activation est alors calculée, ce qui signifie que le mécanisme limitant le transport de l'oxygène est le même à haute et basse températures, contrairement aux matériaux BSF dopés et non dopés (voir sous partie 1 section 1.3.3. et 2.3.3.).

Afin d'identifier la nature de ce mécanisme limitant les flux, le profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane, noté  $\mu_{\text{O}_2}$ , a été tracé à 900°C sur la figure 63. Les profils du potentiel chimique à travers les membranes LSF montrent clairement un large gradient de  $\mu_{\text{O}_2}$  à la surface de la membrane du côté pauvre en oxygène. Ceci confirme que l'énergie d'activation à haute et à basse températures correspond aux mécanismes d'échanges de surface du côté pauvre en oxygène et que le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est gouverné par les cinétiques d'échanges de surface. Cependant, Tsipis et coll. [40] ont rapporté que le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane LSF55 est gouverné à la fois par la diffusion volumique de l'oxygène et par les cinétiques d'échanges de surface. Kharton et coll. [36] ont abouti à la même observation pour une membrane LSF37.

L'ajout d'un dopant dans la composition de la membrane peut, néanmoins, conduire à un mécanisme limitant différent. Kharton et coll. [45] ont étudié le matériau LSF55 dopé avec 10% d'aluminium en site B, i.e. le matériau de composition  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ , et ont remarqué que le flux obtenu à travers la membrane est gouverné majoritairement par la diffusion volumique de l'oxygène (à haute température). Tsipis et coll. [40] ont étudié le matériau de composition  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  et ont obtenu le même résultat. Dans la thèse de Laure Guironnet [37], les travaux montrent que le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  est gouverné par les échanges de surface à haute température, comme pour la membrane LSF55.

Les énergies d'activation sont similaires pour les quatre membranes LSF et la quantité de strontium dans les matériaux pérovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  n'a pas d'impact significatif sur la valeur de cette énergie d'activation. Cette observation est en accord avec les résultats de Ten

Elshof et coll. [47]. En revanche, les énergies d'activation obtenues dans ce travail pour les membranes LSF91, LSF73 et LSF55 sont environ 1,5 fois plus faibles que celles obtenus dans l'étude de Ten Elshof et coll. [47] pour des membranes de compositions similaires ou proches. L'énergie d'activation du flux obtenue à travers la membrane LSF55 est légèrement plus élevée que celles des membranes de compositions  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  obtenues à haute température.

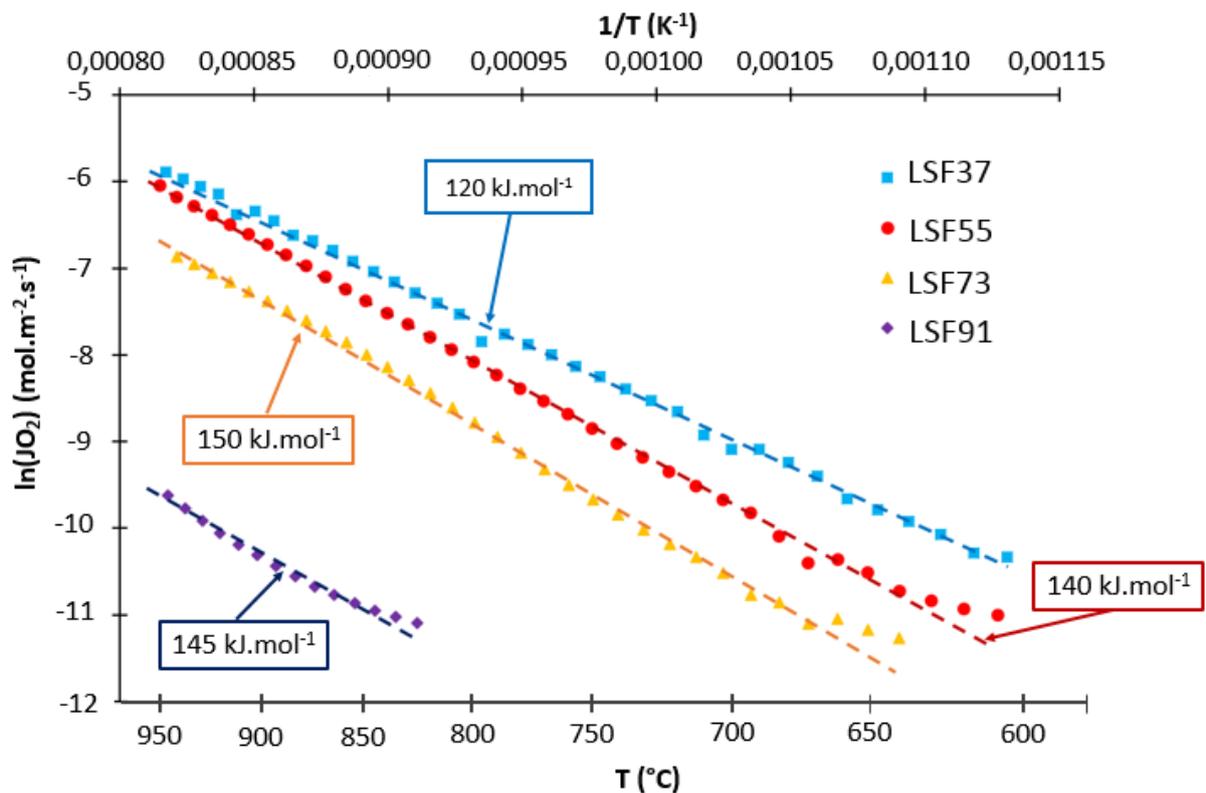


Figure 62 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  pour les membranes LSF

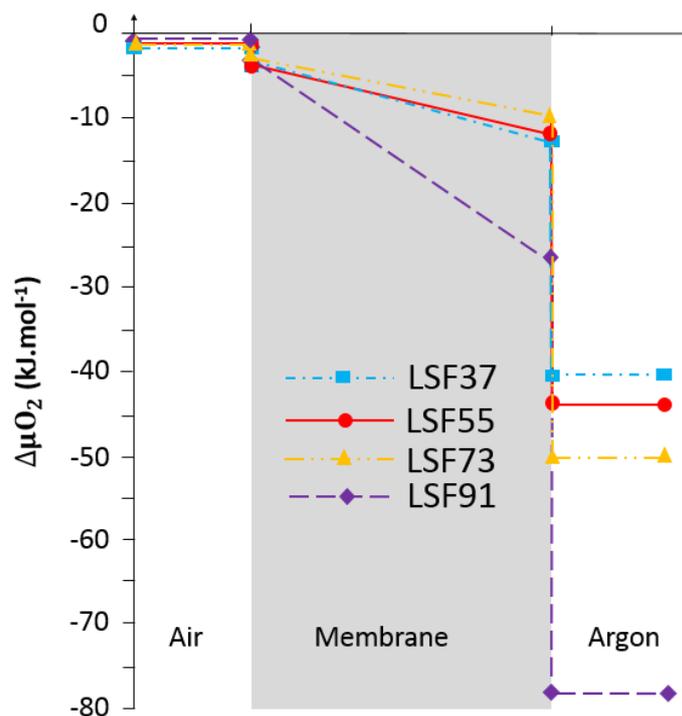


Figure 63 : Profil du potentiel chimique de l'oxygène à travers les membranes LSF à  $900^\circ\text{C}$

Tableau 34 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les membranes LSF, LSGa5573 et LSCo6482

Matériau	Référence	$E_a$ ( $650^\circ\text{C}$ - $850^\circ\text{C}$ )	$E_a$ ( $850^\circ\text{C}$ - $1050^\circ\text{C}$ )
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ce travail	$120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$		$140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$		$150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$		-	$145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_{3-\delta}$	Ten Elshof et coll. [47]	-	$173 (\pm 11) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_{3-\delta}$		-	$206 (\pm 12) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$		-	$199 (\pm 18) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$		-	$178 (\pm 7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	Guironnet et coll. [37]	$148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$123 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$		$128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$117 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### III.2.5. Performances électrochimiques du matériau LSF55 sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène

Les études précédentes sur les propriétés électrochimiques des familles de matériaux  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ont permis d'identifier les matériaux qui présentaient les meilleures

performances électrochimiques ( $D_O$ ,  $k_i$  ou  $k_d$  élevé). Ainsi, nous nous sommes donc intéressés au matériau  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF55) qui présente un bon compromis entre des performances électrochimiques élevées et une bonne tenue mécanique.

Jusqu'à présent, les propriétés électrochimiques des matériaux de membranes ont été évaluées en appliquant un gradient de pressions partielles d'oxygène élevé ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  atm. /0,21). Cette approche conduit malheureusement à de nombreuses approximations sur les valeurs de  $D_O$ ,  $k_i$  ou  $k_d$ . En effet, nous mesurons en réalité une moyenne des coefficients de transport (coefficients  $D_O$ ,  $k_i$  ou  $k_d$ ) sur une large plage de pressions partielles d'oxygène. Or, ces coefficients de transport évoluent sensiblement avec la pression partielle d'oxygène en équilibre avec le matériau [50].

Ainsi, de manière plus rigoureuse, nous avons démontré récemment au laboratoire [51] qu'il était possible de caractériser les matériaux de membranes dans des conditions proches de l'équilibre chimique (ou sous faible gradient de pressions partielles d'oxygène). Ceci nous a amenés à développer en parallèle à ce travail de thèse un nouveau montage de semi-perméabilité (décrit dans la partie II section 5.3.), dont l'originalité est la possibilité d'étudier les propriétés électrochimiques d'un matériau sous de très faibles gradients de pressions partielles d'oxygène.

### III.2.5.1. Coefficients d'échanges de surface et de diffusion volumique de l'oxygène

La figure 64 montre l'évolution des coefficients  $D_O$ ,  $k_i$  et  $k_d$  en fonction de la pression partielle d'oxygène à 900°C. Les coefficients  $D_O$ ,  $k_i$  et  $k_d$  mesurés pour le matériau LSF55 (tableau 35) ont été comparés à ceux mesurés pour le matériau LSFCo6482, qui correspond à un matériau de référence dans la littérature (largement utilisé dans la littérature comme matériau de cathode dans les applications SOFC).

Les matériaux LSF55 et LSFCo6482 présentent les mêmes évolutions de leurs coefficients de transport en fonction de la pression partielle d'oxygène. Comme attendu [52] [32], le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène augmente lorsque la pression partielle d'oxygène diminue, tandis que les coefficients d'incorporation et de désorption d'oxygène diminuent avec la pression partielle d'oxygène (figure 64).

Tableau 35 : Mesures des coefficients  $D_O$ ,  $k_i$  et  $k_d$  (à 900°C et évalués pour  $p_{O_2} \approx 0,1$  atm.) pour les matériaux LSF55 et LSFCo6482, obtenues sous un faible gradient et un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène

Matériaux	LSFCo6482		LSF55	
	Sous faible $\Delta\mu_{O_2}$ à 900°C	Sous $\Delta\mu_{O_2}$ élevé à 900°C	Sous faible $\Delta\mu_{O_2}$ à 900°C	Sous $\Delta\mu_{O_2}$ élevé à 900°C
<b><math>D_O</math> (<math>\text{cm}^2.\text{s}^{-1}</math>)</b>	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$
<b><math>k_i</math> (<math>\text{cm}.\text{s}^{-1}</math>)</b>	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
<b><math>K_d</math> (<math>\text{cm}.\text{s}^{-1}</math>)</b>	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Par contre, le matériau LSF55 présente des valeurs de coefficients d'incorporation et de désorption d'oxygène proches, alors que le coefficient d'incorporation d'oxygène est sensiblement plus élevé que le coefficient de désorption d'oxygène pour le matériau LSFCo6482. Le coefficient de diffusion volumique de l'oxygène du matériau LSF55 est plus élevé que celui du matériau LSFCo6482 à 900°C, comme observé précédemment dans la

section 4.2. de cette sous partie sous un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène. Il est important de noter que les coefficients  $D_0$ ,  $k_i$  et  $k_d$  obtenus ici sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène pour le matériau LSF55 sont relativement proches de ceux mesurés précédemment sous un gradient élevé de pressions partielles d'oxygène (tableau 35), bien que les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec le matériau soient très différentes entre les deux méthodes de mesures.

Ainsi, nous observons, sur la figure 64, une relation entre le coefficient d'incorporation ou de désorption d'oxygène et la pression partielle d'oxygène du type :

$$k_i \text{ ou } k_d = k^0 (pO_2)^n \quad (33)$$

avec :

$n$ , facteur exponentiel, qui dépend de la nature de l'étape limitant les cinétiques d'échanges avec la surface du matériau et les molécules de dioxygène dans le gaz.

$k^0$ , facteur pré-exponentiel, qui correspond au coefficient d'incorporation ou de désorption d'oxygène pour  $pO_2 = 1 \text{ atm.}$  (si la pression partielle d'oxygène est exprimée en atmosphère).

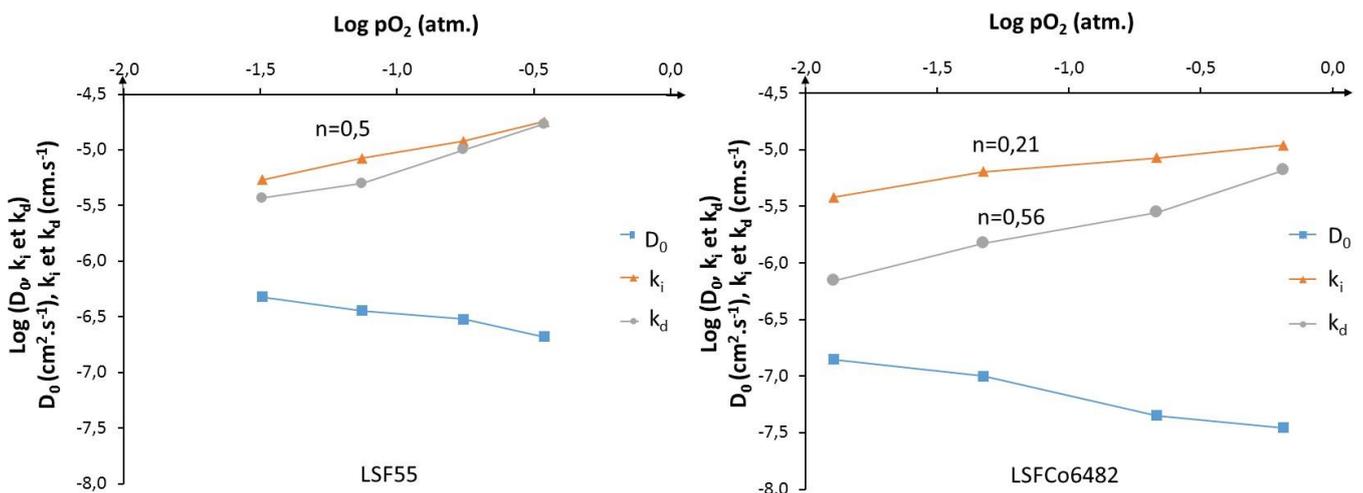


Figure 64 : Evolution des coefficients  $D_0$ ,  $k_i$  et  $k_d$  avec la pression partielle d'oxygène à 900°C pour les matériaux LSF55 et LSFCo6482

Nous pouvons remarquer que le coefficient  $n$  est proche de 0,5 pour les coefficients  $k_i$  et  $k_d$  (excepté pour le coefficient  $k_i$  du matériau LSFCo6482, où  $n = 0,21$ ). Ceci suppose que l'étape limitant les échanges à la surface du matériau LSF55 correspondrait à l'étape de dissociation ou recombinaison de la molécule de dioxygène adsorbée à la surface du matériau [53] [50].

La figure 65 montre les droites d'Arrhenius des coefficients  $D_0$ ,  $k_i$  et  $k_d$  en fonction de  $1/T$ . Le coefficient de désorption d'oxygène du matériau LSF55 diminue drastiquement avec la température, ce qui se traduit par une énergie d'activation importante ( $240 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) du mécanisme de désorption d'oxygène. De manière générale, l'énergie d'activation des mécanismes de diffusion volumique de l'oxygène ( $100 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le matériau LSF55) est plus faible que celles observées pour les mécanismes d'échanges de surface (incorporation et désorption d'oxygène, respectivement  $140 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $240 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour le matériau LSF55). Ceci confirme donc, comme observé dans la littérature, que le flux de semi-perméabilité à

l'oxygène est gouverné majoritairement par les échanges de surface à basse température et par la diffusion de l'oxygène à haute température [18].

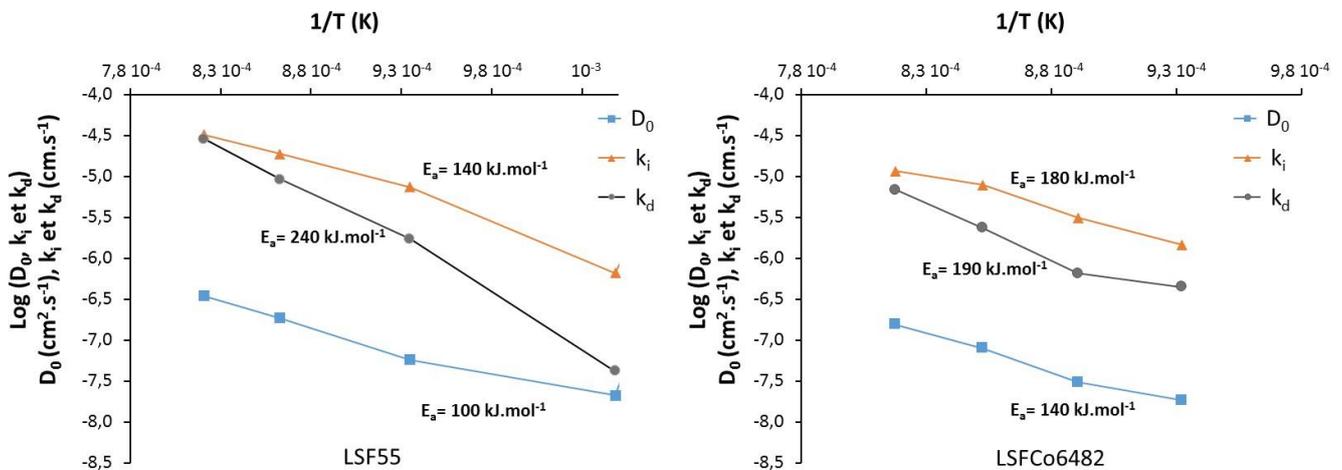


Figure 65 : Courbes d'Arrhenius des coefficients de transport  $D_0$ ,  $k_i$  et  $k_d$  en fonction de  $1/T$  à  $900^\circ\text{C}$  sous un gradient de pressions partielles d'oxygène = 0,21/0,48 atm. pour les matériaux LSF55 et LSFCo6482

### III.2.5.2. Vérification expérimentale des formalismes décrivant le transport de l'oxygène

L'intérêt de travailler sous un faible gradient de pressions partielles d'oxygène est d'avoir également un système proche de l'équilibre pour lequel nous pouvons en première approximation utiliser des relations linéaires entre le flux et le gradient de potentiels chimiques de l'oxygène (appelé force motrice ou *driving force* en anglais) [54]. Par exemple, la figure 66 montre clairement que ces relations linéaires entre le flux et le gradient de potentiels chimiques sont vérifiées expérimentalement pour les 3 étapes de transport (incorporation, diffusion, et désorption d'oxygène) tant que le gradient de potentiels chimiques est faible (c'est-à-dire  $\Delta\mu_{\text{O}_2} < RT$ ).

Ainsi, nous vérifions de manière expérimentale la relation de Wagner (34) et ce, pour de très faibles gradients de potentiels chimiques de l'oxygène :

$$J_{\text{O}_2} = \frac{D_0 C_{\text{O}}}{4RTL} \Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{bulk}} \quad (34)$$

avec

$J_{\text{O}_2}$ , le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane.

$\Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{bulk}}$ , le gradient de potentiels chimiques de l'oxygène à travers le volume de la membrane

$L$ , l'épaisseur de la membrane.

$C_{\text{O}}$ , la concentration molaire d'oxygène dans la membrane.

$R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température.

Par ailleurs, il est possible de simplifier les expressions suivantes (35) et (36), exprimées précédemment dans la partie II.

$$J_{O_2} = \frac{k_i C_O}{2} \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2}^{rich}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2}^{rich}}{RT}\right) \right) \quad (35)$$

$$J_{O_2} = \frac{k_d C_O}{2} \left( \exp\left(\frac{(1-n)\Delta\mu_{O_2}^{lean}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-n\Delta\mu_{O_2}^{lean}}{RT}\right) \right) \quad (36)$$

avec :

$J_{O_2}$ , le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane.

$\Delta\mu_{O_2}^{rich}$  est la différence de potentiels chimiques de l'oxygène à la surface de la membrane côté riche en oxygène.

$\Delta\mu_{O_2}^{lean}$  est la différence de potentiels chimiques à la surface de la membrane coté appauvri en oxygène.

$C_O$ , la concentration molaire d'oxygène dans la membrane proche de la surface.

$n$ , un coefficient constant entre 0 and 1 (avec  $n = 0,5$  pour le matériau LSF55, comme mesuré précédemment figure 64).

$R$ , la constante des gaz parfaits et  $T$ , la température.

Dans le cas où  $\Delta\mu_{O_2} < RT$ , les deux expressions (35) et (36) peuvent se simplifier à travers les relations linéaires suivantes, (37) et (38) :

$$J_{O_2} = \frac{k_i C_O}{4RT} \Delta\mu_{O_2}^{rich} \quad (37)$$

$$J_{O_2} = \frac{k_d C_O}{4RT} \Delta\mu_{O_2}^{lean} \quad (38)$$

Ainsi, la pente de la droite reliant le flux et la force motrice (figure 66) est directement proportionnelle au coefficient  $D_O$  à travers la relation (34),  $k_i$  à travers la relation (37), et  $k_d$  à travers la relation (38).

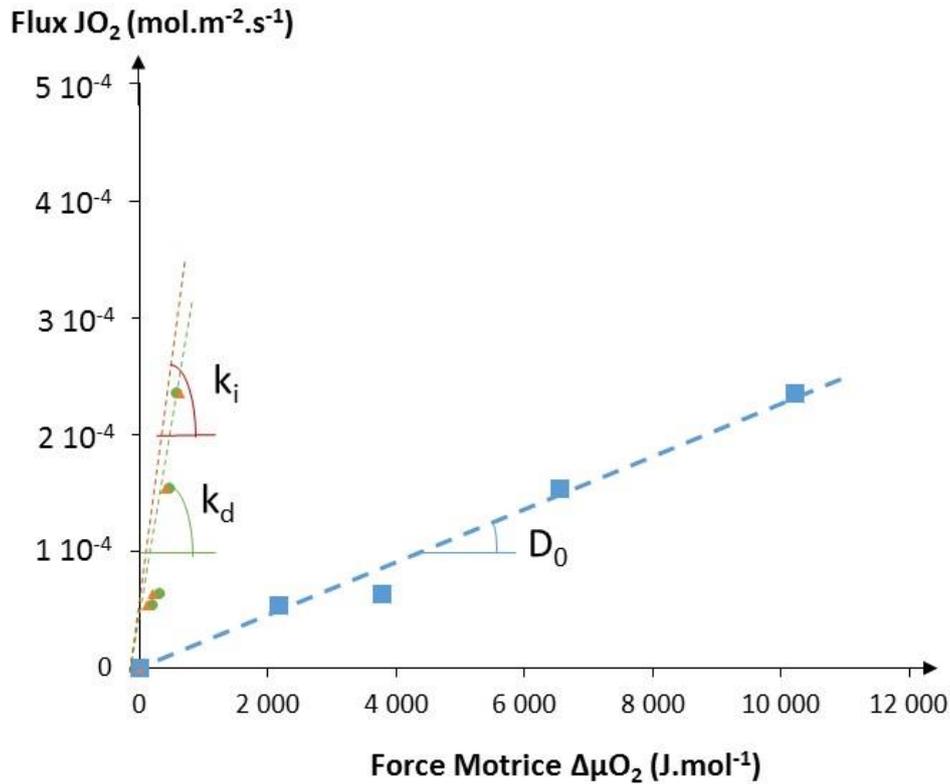


Figure 66 : Courbes expérimentales entre le flux d'oxygène et le gradient de potentiels chimiques de l'oxygène (force motrice :  $\Delta\mu_{O_2}$ ) pour les trois principales étapes de transport (incorporation, diffusion et désorption d'oxygène) à travers la membrane LSF55 à 900°C sous un gradient (0,21 / de 0,21 à 0,48 atm.) de pressions partielles d'oxygène

Cette approche permet donc de mesurer de manière plus rigoureuse les propriétés électrochimiques des matériaux en vue de mieux cerner les relations entre le flux et la force motrice liées aux phénomènes de transport de l'oxygène, en particulier pour les étapes d'incorporation et de désorption d'oxygène à la surface de conducteurs mixtes.

### III.2.6. Rappel des principaux résultats

Le flux de semi-perméabilité à l'oxygène le plus élevé est obtenu à travers le matériau LSF37 et est égal à  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à 900°C. Ce flux augmente avec le taux de strontium. En particulier, les coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et de désorption d'oxygène augmentent avec le taux de strontium. Cependant, la membrane LSF37 possède une tenue mécanique plus faible que la membrane LSF55 et les membranes possédant un taux de strontium très élevé, i.e. supérieur à 90% ( $x = 0,9$ ), présentent une cohésion mécanique trop faible pour être caractérisées. De plus, le flux d'oxygène à travers les membranes LSF (1 mm en épaisseur) est gouverné majoritairement par les cinétiques d'échanges de surface sur toute la gamme de températures de notre étude. Le matériau LSF55 apparaît alors comme le matériau de membrane le plus intéressant de notre étude à condition d'améliorer les cinétiques d'échanges à la surface de la membrane. En particulier, la membrane LSF55 présente un coefficient  $D_0$  égal ou supérieur à ceux des membranes de compositions  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  et un coefficient  $k_d$  similaire.

## Sous partie 3 : Etude des propriétés mécaniques des matériaux BSF(M) et LSF(M)

---

### III.3.1. Introduction

Au cours de ce travail de thèse, nous avons observé que les familles de matériaux BSF et BSFM présentaient une très faible cohésion mécanique. Ceci nous a amenés à étudier les propriétés mécaniques de ces matériaux, à travers des mesures de module de Young. L'objectif ici n'est pas de faire une étude exhaustive des propriétés mécaniques de ces matériaux. Cette étude vise uniquement à apporter des données comparatives en termes de propriétés mécaniques entre différentes compositions de matériaux. Pour des raisons purement pratiques, nous nous sommes limités au cours de cette étude à mesurer le module de Young de ces familles de matériaux de manière à identifier l'impact du dopage sur la résistance mécanique du matériau. Pour des matériaux céramiques (fragiles), ce module permet de donner des indications sur les performances mécaniques des matériaux ; plus le module de Young d'un matériau est élevé, plus le matériau présente des performances mécaniques élevées.

### III.3.2. Mesure de module de Young

Le module de Young de ces matériaux a été mesuré par technique d'échographie ultrasonore à contact en mode milieu infini en transmission à 0,5 MHz à partir de pastilles pressées d'environ 8 mm de diamètre après frittage. Pour chaque matériau, le module de Young de trois pastilles a été mesuré et la moyenne de ces trois mesures est donnée dans le tableau 36. Le module de Young sans correction correspond au module de Young de la pastille avec une porosité non nulle (mesurée après frittage) alors que le module de Young avec correction correspond au module de Young de la pastille dense à 100%.

Ces deux modules de Young sont pratiquement similaires dans le cas des matériaux sans cobalt contenant du lanthane mais cette différence de module peut aller jusqu'à 10 GPa dans le cas des matériaux contenant du cobalt ou du baryum. Par ailleurs, le module de Young du matériau  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  n'a pu être mesuré car les pastilles présentaient de trop nombreuses fissures. Le frittage est donc une étape critique à maîtriser pour obtenir un matériau ayant des performances mécaniques élevées.

Pour pouvoir comparer ces différents matériaux, le module de Young avec correction (c'est-à-dire sans porosité) doit être considéré. Pour les matériaux  $\text{LaFeO}_3$ , nous pouvons constater que l'ajout de strontium en site A et l'ajout de cobalt en site B dans la structure du matériau diminue le module de Young. En particulier, le module de Young du matériau LSF37 est plus faible d'environ 30% par rapport à celui de LSF55 et le module de Young du matériau  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  est plus faible d'environ 40% par rapport à celui de LSF55.

D'autre part, l'ajout de gallium en site B dans la composition du matériau ne semble pas améliorer les propriétés mécaniques. En effet, le matériau LSFGa5573 présente un module de Young plus faible (environ 20%) que celui de LSF55 et le même constat est observé pour les matériaux BSFGa5582 et BSF55. De plus, l'ajout d'yttrium dans la structure dégrade de 50% les propriétés mécaniques du matériau par rapport à celles du matériau sans yttrium, BSF55.

Comme observé lors des tests de semi-perméabilité à l'oxygène, la substitution du lanthane par du baryum diminue également les performances du matériau pérovskite. En effet, le matériau BSF55 présente un module de Young plus faible d'environ 15% par rapport à celui du matériau LSF55 et le matériau présentant le plus fort taux de baryum présente les propriétés mécaniques les plus faibles.

Ces résultats sont cependant à prendre avec précaution car la méthode d'élaboration des pastilles est différente de celle des membranes. En effet, la méthode de coulage en bande utilisée pour élaborer les membranes permet d'obtenir des pastilles plus homogènes et avec moins de contraintes. Le frittage de ces membranes est donc davantage maîtrisé que celui des pastilles pressées. Les membranes réalisées par coulage en bande présentent donc des propriétés mécaniques meilleures que celles élaborées par pressage.

Tableau 36 : Module de Young avec et sans correction des matériaux LSF, LSFM (M = Co, Ga), BSF et BSFM (M = Co, Ga, Y)

Matériau	Epaisseur des pastilles (mm)	Module de Young (GPa) sans correction	Module de Young (GPa) avec correction
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{FeO}_{3-\delta}$	5,0-5,4	66	66
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$	4,8-5,0	90	92
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	4,6-4,8	70	71
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	4,9-5,3	53	54
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	4,7-4,9	55	65
$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-\delta}$	4,9-5,3	20	25
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$	5,0-5,3	67	77
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	5,3-5,6	60	66
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	5,6-6,3	32	38
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	5,3-6,1	-	-

### III.3.3. Rappel des principaux résultats

Le module de Young a été mesuré sur les familles de matériaux LSF(M) et BSF(M). D'une manière générale, les matériaux sans cobalt à base de lanthane présentent des modules de Young plus élevés (65-90 GPa) que les matériaux sans cobalt à base de baryum (25-75 GPa), dont le frittage est difficilement maîtrisé. La substitution du fer par du gallium et de l'yttrium ne permet pas d'augmenter les propriétés mécaniques du matériau BSF55 et l'ajout de cobalt dans la structure du matériau dégrade les propriétés mécaniques des matériaux pérovskites. En particulier, le module de Young du matériau BSFCo5582 n'a pu être caractérisé à cause de la présence de nombreuses fissures dans les pastilles. Ainsi, la méthode d'élaboration et le frittage des pastilles constituent une étape critique pour garantir des propriétés mécaniques élevées.

## Conclusion

---

Les membranes doivent répondre à un cahier des charges très sélectif. Actuellement, aucun matériau de membrane ne permet de satisfaire l'ensemble des principaux critères de ce cahier des charges, en particulier, un flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevé et une tenue mécanique suffisante pour assurer à la membrane une durée de vie élevée. Deux catégories de matériaux de membranes répondant chacun à un de ces deux critères ont été identifiées :

- Les ferrites de baryum, qui présentent un flux d'oxygène élevé mais une faible tenue mécanique,
- Les ferrites de lanthane, qui présentent une tenue mécanique suffisante mais avec un faible flux d'oxygène.

Dans un premier temps, les performances électrochimiques des ferrites de baryum, i.e. les matériaux BSF et BSFM (avec  $M = Y, Ga$  et  $Co$ ), ont été étudiées. Les flux les plus importants ont été obtenus pour les membranes BSF91 et BSFCo5582 (respectivement  $4,12 \cdot 10^{-3}$  et  $4,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $850^\circ\text{C}$ ). Les matériaux BSF dopés et non dopés présentent des coefficients d'échanges de surface élevés et similaires à celui de BSFCo5528 ainsi qu'une tenue mécanique plus importante. En revanche, ils présentent un coefficient de diffusion volumique de l'oxygène inférieur à celui de BSFCo5528. De plus, ces ferrites de baryum ne peuvent être utilisés en tant que membranes denses car des transitions de phase générant d'importantes variations de volume ont lieu au sein du matériau lors de la montée en température. Les variations de volume du matériau fragilisent la membrane en cours d'utilisation, et peuvent provoquer la casse de la membrane. En revanche, le dépôt en couche mince d'un matériau de type BSF à la surface d'une membrane dense, permettrait d'augmenter les cinétiques d'échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane.

Par la suite, les performances électrochimiques des ferrites de lanthane ont également été étudiées.

Le flux le plus élevé a été obtenu pour la membrane LSF37 et est égal à  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ . Néanmoins, le taux de strontium élevé dans cette composition de membranes entraîne une faible cohésion mécanique qui reste toutefois supérieure ou similaire à celle des matériaux BSF. Ainsi, parmi les matériaux LSF de notre étude, le matériau LSF55 semble être le meilleur compromis. De plus, ce matériau présente des performances électrochimiques (flux =  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ ) similaires ou légèrement supérieures à celles des matériaux  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , matériaux de référence dans la littérature ( $8,5-9,5 \cdot 10^{-4}$  et  $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ , respectivement).

Ainsi, les matériaux LSF, présentant une meilleure cohésion mécanique que les matériaux BSF, ne permettent pas d'obtenir des flux de semi-perméabilité à l'oxygène proches de celui du cahier des charges pour une application industrielle potentielle ( $> 1 \text{ mL.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ , ou  $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ). Il faudrait donc travailler sur de nouvelles architectures de membranes. C'est ce que nous avons tenté d'explorer dans la prochaine partie.



## A retenir

### **Concernant les matériaux BSF et BSFM :**

- Ces matériaux présentent des transitions de phase lors du frittage menant à un gonflement important du matériau qui fragilise la membrane lors des tests de semi-perméabilité à l'oxygène. En effet, le module de Young de ces matériaux est faible par rapport à celui des matériaux à base de lanthane et les performances mécaniques du matériau  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  n'ont pu être mesurées à cause des fissures apparues lors du frittage des pastilles.
- Les membranes présentent des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés supérieurs à  $2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (excepté pour le matériau  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ ) à  $900^\circ\text{C}$ .
- Le flux d'oxygène est limité par la diffusion volumique de l'oxygène à haute température et par les cinétiques d'échanges de surface à basse température.
- Des coefficients d'échanges de surface élevés, similaires à ceux de la membrane de composition  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ , sont obtenus pour les matériaux BSF et BSFM.

### **Concernant les matériaux LSF :**

- Ces matériaux sans cobalt présentent un module de Young élevé et le frittage de ces matériaux est maîtrisé.
- Les membranes présentent des flux de semi-perméabilité à l'oxygène faibles inférieurs à  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ .
- Le flux d'oxygène est limité par les cinétiques d'échanges de surface sur toute la gamme de températures de notre étude.
- Les performances électrochimiques obtenues à travers la membrane LSF55 sont similaires ou légèrement supérieures à celles des matériaux  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ , qui sont des matériaux de référence dans la littérature.

## Références

---

- [1] L. Guironnet, P.-M. Geffroy, N. Tessier-Doyen, A. Boulle, N. Richet, T. Chartier, The surface roughness effect on electrochemical properties of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite for oxygen transport membranes, *Journal of Membrane Science*. 588 (2019) 117199. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117199>.
- [2] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, N. Richet, T. Chartier, Impact of microstructure on oxygen semi-permeation performance of perovskite membranes: Understanding of oxygen transport mechanisms, *Journal of Power Sources*. 324 (2016) 774–779. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.009>.
- [3] L. Guironnet, P.-M. Geffroy, N. Richet, T. Chartier, Improvement of oxygen flux through perovskite membranes using a coating of ultra-divided particles, *Chemical Engineering Science*. 156 (2016) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.09.019>.
- [4] M. Arnold, H. Wang, A. Feldhoff, Influence of  $\text{CO}_2$  on the oxygen permeation performance and the microstructure of perovskite-type  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Journal of Membrane Science*. 293 (2007) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.01.032>.
- [5] C. Buysse, A. Kovalevsky, F. Snijkers, A. Buekenhoudt, S. Mullens, J. Luyten, J. Kretzschmar, S. Lenaerts, Development, performance and stability of sulfur-free, macrovoid-free BSCF capillaries for high temperature oxygen separation from air, *Journal of Membrane Science*. 372 (2011) 239–248. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.02.011>.
- [6] S. Baumann, F. Schulze-Küppers, S. Roitsch, M. Betz, M. Zwick, E.M. Pfaff, W.A. Meulenbergh, J. Mayer, D. Stöver, Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) oxygen transport membranes, *Journal of Membrane Science*. 359 (2010) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.02.002>.
- [7] X. Zhu, H. Wang, W. Yang, Structural stability and oxygen permeability of cerium lightly doped  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$  ceramic membranes, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 2917–2921. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.08.027>.
- [8] S.K. Jaiswal, J. Kumar, Structural and optical absorption studies of barium substituted strontium ferrite powder, *Solid State Sciences*. 14 (2012) 1157–1168. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.011>.
- [9] P. Gravereau, Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres, lecture, *Sciences Chimiques*, 2011. <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00671294> (accessed March 23, 2020).
- [10] S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank, H.J.M. Bouwmeester, Structure and oxygen stoichiometry of  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1737–1742. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.03.041>.
- [11] H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, J. Caro, Investigation of phase structure, sintering, and permeability of perovskite-type  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Journal of Membrane Science*. 262 (2005) 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.03.046>.

- [12] J.F. Vente, S. McIntosh, W.G. Haije, H.J.M. Bouwmeester, Properties and performance of  $Ba_{x}Sr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  materials for oxygen transport membranes, *J SOLID STATE ELECTR.* 10 (2006) 581–588. <https://doi.org/10.1007/s10008-006-0130-2>.
- [13] S.K. Jaiswal, J. Kumar, Oxygen permeation characteristics of sol-gel derived barium-substituted strontium ferrite membranes, *Journal of the American Ceramic Society.* 100 (2017) 1306–1312. <https://doi.org/10.1111/jace.14632>.
- [14] B. Koo, K. Kim, J.K. Kim, H. Kwon, J.W. Han, W. Jung, Sr Segregation in Perovskite Oxides: Why It Happens and How It Exists, *Joule.* 2 (2018) 1476–1499. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.016>.
- [15] Y. Teraoka, H. Shimokawa, Ch.Y. Kang, H. Kusaba, K. Sasaki, Fe-based perovskite-type oxides as excellent oxygen-permeable and reduction-tolerant materials, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 2245–2248. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.05.037>.
- [16] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.11.023>.
- [17] M. Arnold, J. Martynczuk, K. Efimov, H. Wang, A. Feldhoff, Grain boundaries as barrier for oxygen transport in perovskite-type membranes, *Journal of Membrane Science.* 316 (2008) 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.002>.
- [18] P.-M. Geffroy, E. Blond, N. Richet, T. Chartier, Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane, *Chemical Engineering Science.* 162 (2017) 245–261. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.006>.
- [19] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.074>.
- [20] M. Reichmann, Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion, Thèse de doctorat, Limoges, 2014. <http://www.theses.fr/2014LIMO0029> (accessed March 4, 2020).
- [21] A. Berenov, A. Atkinson, J. Kilner, M. Ananyev, V. Eremin, N. Porotnikova, A. Farlenkov, E. Kurumchin, H.J.M. Bouwmeester, E. Bucher, W. Sitte, Oxygen tracer diffusion and surface exchange kinetics in  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics.* 268 (2014) 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.09.031>.
- [22] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, P.V. Hendriksen, F.W. Poulsen, Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides, *Solid State Ionics.* 174 (2004) 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.036>.
- [23] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong, Investigation of the permeation behavior and stability of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  oxygen membrane, *Journal of Membrane Science.* 172 (2000) 177–188. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)00337-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)00337-9).
- [24] 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. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.035>.

- [25] O. Ravkina, T. Klande, A. Feldhoff, Investigation of Zr-doped BSCF perovskite membrane for oxygen separation in the intermediate temperature range, *Journal of Solid State Chemistry*. 201 (2013) 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.02.023>.
- [26] S.M. Fang, C.-Y. Yoo, H.J.M. Bouwmeester, Performance and stability of niobium-substituted  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Solid State Ionics*. 195 (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2011.05.022>.
- [27] P. Haworth, S. Smart, J. Glasscock, J.C. Diniz da Costa, Yttrium doped BSCF membranes for oxygen separation, *Separation and Purification Technology*. 81 (2011) 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.007>.
- [28] L.-S. Unger, R. Ruhl, M. Meffert, C. Niedrig, W. Menesklou, S.F. Wagner, D. Gerthsen, H.J.M. Bouwmeester, E. Ivers-Tiffée, Yttrium doping of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  part II: Influence on oxygen transport and phase stability, *Journal of the European Ceramic Society*. 38 (2018) 2388–2395. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.042>.
- [29] M.P. Popov, I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry, Improvement of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten, *Journal of Membrane Science*. 469 (2014) 88–94. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.06.022>.
- [30] E.V. Shubnikova, O.A. Bragina, A.P. Nemudry, Mixed conducting molybdenum doped BSCF materials, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 59 (2018) 242–250. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.029>.
- [31] T. Roohandeh, E. Saievar, Ni- and Cu-doping effects on formation and migration energies of oxygen vacancies in  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}(\text{Cu/Ni})_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskites: a DFT + U study, *Applied Physics A*. 125 (2019). <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2842-z>.
- [32] J.A. Lane, S.J. Benson, D. Waller, J.A. Kilner, Oxygen transport in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*. 121 (1999) 201–208. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00014-4](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00014-4).
- [33] T. Li, T. Kamhangdatepon, B. Wang, U.W. Hartley, K. Li, New bio-inspired design for high-performance and highly robust  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  membranes for oxygen permeation, *Journal of Membrane Science*. 578 (2019) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.042>.
- [34] J. Gao, Y. Lun, N. Han, X. Tan, C. Fan, S. Liu, Influence of nitric oxide on the oxygen permeation behavior of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes, *Separation and Purification Technology*. 210 (2019) 900–906. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.001>.
- [35] L. Guironnet, P.-M. Geffroy, F. Jouay, C. Pagnoux, N. Richet, T. Chartier,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrophoretic coating for oxygen transport membranes, *Chemical Engineering Science: X*. 1 (2019) 100008. <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100008>.
- [36] V.V. Kharton, A.L. Shaulo, A.P. Viskup, M. Avdeev, A.A. Yaremchenko, M.V. Patrakeev, A.I. Kurbakov, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, Perovskite-like system  $(\text{Sr},\text{La})(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ : structure and ionic transport under oxidizing conditions, *Solid State Ionics*. 150 (2002) 229–243. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00456-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00456-3).

- [37] L. Guironnet, Compréhension de l'influence des paramètres micro et nano structuraux sur les performances électrochimiques de conducteurs mixtes, Thèse de doctorat, Limoges, 2017. <http://www.theses.fr/2017LIMO0077> (accessed March 4, 2020).
- [38] E. Bucher, W. Sitte, Defect chemical analysis of the electronic conductivity of strontium-substituted lanthanum ferrite, *Solid State Ionics*. 173 (2004) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.047>.
- [39] M.V. Patrakeev, J.A. Bahteeva, E.B. Mitberg, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, K.R. Poeppelmeier, Electron/hole and ion transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ , *Journal of Solid State Chemistry*. 172 (2003) 219–231. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00040-9](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00040-9).
- [40] E.V. Tsipis, M.V. Patrakeev, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, G.C. Mather, A.L. Shaula, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, J.R. Frade, Transport properties and thermal expansion of Ti-substituted  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.5-0.7$ ), *Solid State Sciences*. 7 (2005) 355–365. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.01.001>.
- [41] M. Søgaard, P. Vang Hendriksen, M. Mogensen, Oxygen nonstoichiometry and transport properties of strontium substituted lanthanum ferrite, *Journal of Solid State Chemistry*. 180 (2007) 1489–1503. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2007.02.012>.
- [42] J.E. ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, Oxygen transport through  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  membranes II. Permeation in air/ $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  gradients, *Solid State Ionics*. 89 (1996) 81–92. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00255-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00255-X).
- [43] S.E. Dann, D.B. Currie, M.T. Weller, M.F. Thomas, A.D. Al-Rawwas, The Effect of Oxygen Stoichiometry on Phase Relations and Structure in the System  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.5$ ), *Journal of Solid State Chemistry*. 109 (1994) 134–144. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1083>.
- [44] A. Fossdal, M. Menon, I. Wærnhus, K. Wiik, M.-A. Einarsrud, T. Grande, Crystal Structure and Thermal Expansion of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  Materials, *Journal of the American Ceramic Society*. 87 (2004) 1952–1958. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06346.x>.
- [45] V.V. Kharton, J.C. Waerenborgh, A.P. Viskup, S.O. Yakovlev, M.V. Patrakeev, P. Gaczyński, I.P. Marozau, A.A. Yaremchenko, A.L. Shaula, V.V. Samakhval, Mixed conductivity and Mössbauer spectra of  $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0-0.05$ ,  $y=0-0.30$ ), *Journal of Solid State Chemistry*. 179 (2006) 1273–1284. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.037>.
- [46] S. Diethelm, J. Van herle, J. Sfeir, P. Buffat, Correlation between oxygen transport properties and microstructure in  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ , *Journal of the European Ceramic Society*. 25 (2005) 2191–2196. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.028>.
- [47] J.E. ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, Oxygen transport through  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  membranes. I. Permeation in air/He gradients, *Solid State Ionics*. 81 (1995) 97–109. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00177-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00177-8).
- [48] V.V. Kharton, A.L. Shaula, F.M.M. Snijkers, J.F.C. Coymans, J.J. Luyten, I.P. Marozau, A.P. Viskup, F.M.B. Marques, J.R. Frade, Oxygen transport in ferrite-based ceramic membranes: Effects of alumina sintering aid, *Journal of the European Ceramic Society*. 26 (2006) 3695–3704. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.10.013>.
- [49] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides, *Journal of Solid State Chemistry*. 73 (1988) 179–187. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90067-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90067-9).

- [50] R.A. De Souza, A universal empirical expression for the isotope surface exchange coefficients ( $k^*$ ) of acceptor-doped perovskite and fluorite oxides, *Phys Chem Chem Phys*. 8 (2006) 890–897. <https://doi.org/10.1039/b511702j>.
- [51] P.-M. Geffroy, E. Deronzier, J. Gillibert, P. Munch, T. Chartier, J. Fouletier, Determination of Oxygen Diffusion and Surface Exchange Coefficients of Mixed Ionic-Electronic Conductors by Oxygen Semi-Permeation Methods, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 064503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7b84>.
- [52] R.A. De Souza, J.A. Kilner, Oxygen transport in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  perovskites: Part I. Oxygen tracer diffusion, *Solid State Ionics*. 106 (1998) 175–187. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00499-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00499-2).
- [53] T. Ishihara, J.A. Kilner, M. Honda, N. Sakai, H. Yokokawa, Y. Takita, Oxygen surface exchange and diffusion in  $\text{LaGaO}_3$  based perovskite type oxides, *Solid State Ionics*. 113–115 (1998) 593–600. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00390-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00390-7).
- [54] P.-M. Geffroy, L. Guironnet, H.J.M. Bouwmeester, T. Chartier, J.-C. Grenier, J.-M. Bassat, Influence of oxygen partial pressure on the oxygen diffusion and surface exchange coefficients in mixed conductors, *Journal of the European Ceramic Society*. 39 (2019) 59–65. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.034>.

# Partie IV

## Semi-perméabilité des architectures de membranes

**Partie IV. Semi-perméabilité des architectures de membranes ..... 142**

IV.1. Introduction.....	142
IV.2. Caractérisations des membranes symétriques .....	143
IV.2.1. Caractérisations microstructurales de la membrane.....	143
IV.2.2. Performances électrochimiques de la membrane.....	144
IV.2.2.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène .....	144
IV.2.2.2. Energies d'activation des mécanismes limitants .....	146
IV.3. Caractérisations des membranes asymétriques .....	147
IV.3.1. Caractérisations microstructurales des membranes .....	148
IV.3.2. Performances électrochimiques des membranes asymétriques (type 2) .....	149
IV.3.2.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène .....	149
IV.3.2.1.1. Support poreux côté riche en oxygène .....	149
IV.3.2.1.2. Support poreux côté pauvre en oxygène .....	152
IV.3.2.2. Energies d'activation des mécanismes limitants .....	154
IV.3.3. Performances électrochimiques de la membrane asymétrique (type 3).....	156
IV.3.3.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène .....	157
IV.3.3.2. Energies d'activation des mécanismes limitants .....	159
IV.4. Conclusion.....	160
IV.5. Références .....	162

## Partie IV. Semi-perméabilité des architectures de membranes

---

### IV.1. Introduction

Les membranes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFGa5573) répondent aux critères du cahier des charges, définis dans la partie I, concernant les stabilités chimique et dimensionnelle ainsi que la tenue mécanique. Néanmoins, les membranes denses pour ces compositions de matériaux ne permettent pas d'obtenir des flux élevés de semi-perméabilité à l'oxygène. Pour améliorer les flux de semi-perméabilité à l'oxygène, différentes architectures de membranes, présentées dans la section 5 de la partie I, ont été développées. Par exemple, Baumann et coll. [1] ont étudié les performances électrochimiques d'une architecture de membrane composée d'une membrane dense de composition  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (noté BSFCo5528) et d'un support poreux de même composition.

Rappelons que la stratégie initiale est d'associer un matériau qui présente des coefficients d'échanges de surface élevés, notamment du côté pauvre en oxygène, à la surface d'un cœur de membrane qui présente une forte conductivité ionique afin d'améliorer les cinétiques d'échanges entre le gaz et la surface de la membrane. Ainsi, dans cette partie, nous avons élaboré une première architecture de membrane (architecture de type 1), présentée en figure 67, appelée architecture de membrane symétrique et constituée d'une membrane dense et d'un dépôt mince de chaque côté de la membrane.

Au cours de ces travaux, nous avons élaboré, par la suite, deux autres architectures de membranes présentées dans la figure 67 :

- La deuxième architecture de membrane (architecture de type 2), appelée architecture de membrane supportée, est constituée d'une membrane dense fine et d'un support poreux.
- La troisième architecture de membrane (architecture de type 3) est similaire à la deuxième. Cependant, afin d'améliorer encore davantage les flux de semi-perméabilité à l'oxygène, la membrane dense a été recouverte d'une fine couche poreuse.

Les performances de semi-perméabilité à l'oxygène de ces différentes architectures de membranes ont donc été étudiées. Le matériau de membrane a été choisi afin de pouvoir comparer les performances électrochimiques de ces architectures à celles d'une membrane dense de même composition et à celles d'une architecture de même nature, étudiées dans la thèse de Laure Guironnet [2]. Ainsi, le matériau LSFGa5573, synthétisé par voie solide, est le matériau utilisé dans la conception de la membrane dense et du support poreux ainsi que de la fine couche poreuse dans l'architecture de type 3; celui-ci a été choisi car il possède un coefficient de diffusion volumique de l'oxygène élevé [2]. Le dépôt mince à la surface de la membrane dense a été élaboré à partir du matériau  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  (noté BSF55) synthétisé par voie citrate; celui-ci a été choisi car il possède des coefficients d'échanges de surface élevés (voir sous partie 1 de la partie III).

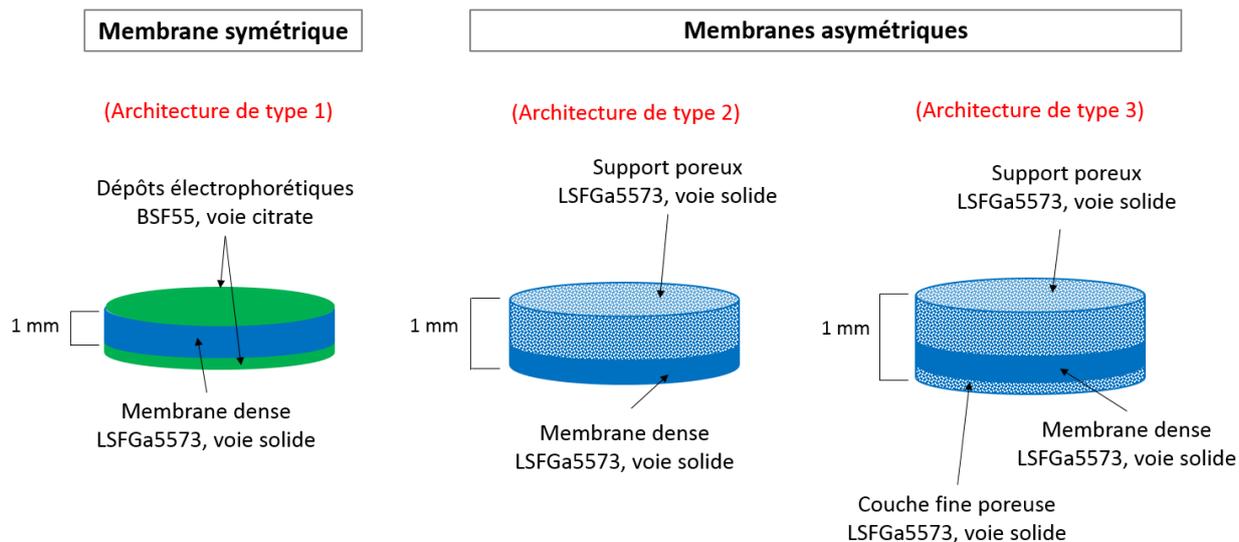


Figure 67 : Schéma des architectures élaborées

## IV.2. Caractérisations des membranes symétriques

Cette architecture (correspondant à l'architecture de type 1, figure 67) présente une membrane dense réalisée par coulage en bande recouverte sur les deux faces par un dépôt obtenu par le procédé d'électrophorèse. Nous avons développé cette architecture de membrane afin d'améliorer les cinétiques d'échanges entre le gaz et la surface de la membrane de composition LSFGa5573.

### IV.2.1. Caractérisations microstructurales de la membrane

L'architecture réalisée par coulage en bande et par électrophorèse a été observée au microscope électronique à balayage (figure 68), afin d'estimer l'épaisseur et la microstructure du dépôt réalisé à partir du matériau BSF55. Le dépôt présente une épaisseur homogène d'environ 15  $\mu\text{m}$  (figure 68 c) et est composé de grains inférieurs à 2  $\mu\text{m}$  (figure 68 b).

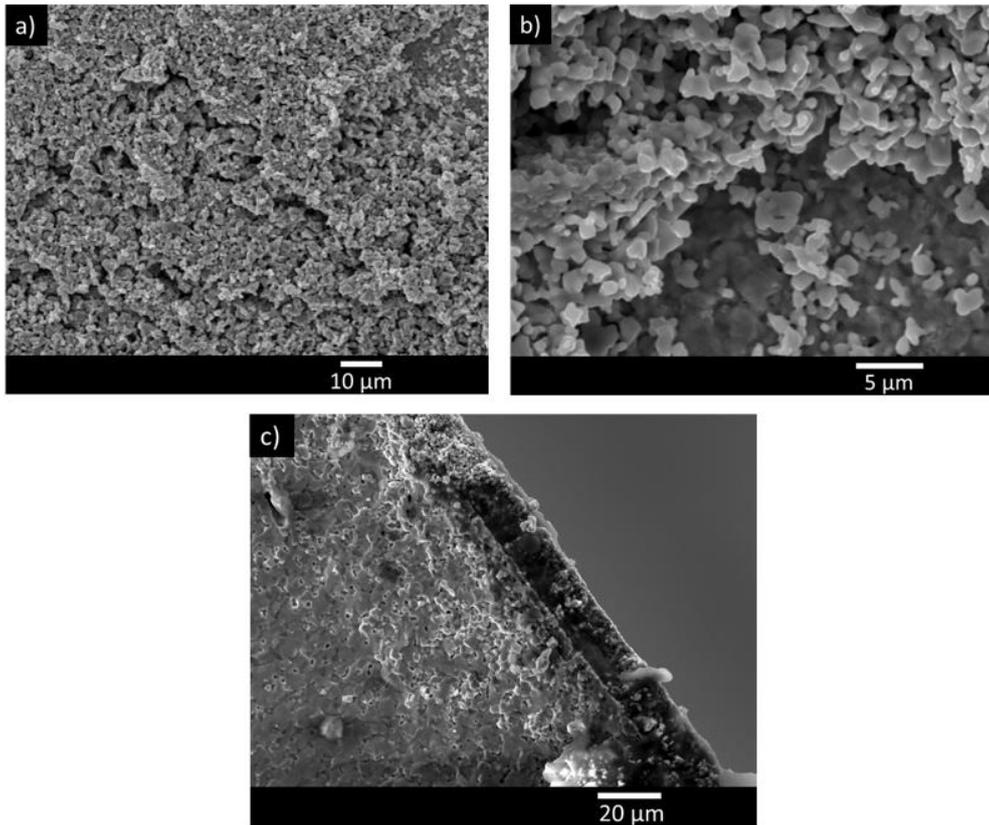


Figure 68 : Microstructure de la surface a) et b) et de la tranche de l'architecture c)

## IV.2.2. Performances électrochimiques de la membrane

### IV.2.2.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène

La figure 69 présente le flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température pour l'architecture de type 1 élaborée à partir des matériaux LSFGa5573 et BSF55. Ce flux, égal à  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ , est environ 4 fois plus élevé que le flux obtenu à partir d'une membrane dense LSFGa5573 (tableau 37).

D'autre part, le flux obtenu à partir de l'architecture élaborée dans ce travail est environ 1,3 fois plus élevé que l'architecture élaborée dans l'étude de L. Guironnet [2] [3] et égal à celui obtenu à travers l'architecture étudiée par Vivet et coll. [4]. Ces trois architectures de membranes (constituées d'un cœur de membrane élaboré à partir de la pérovskite  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  et d'un dépôt mis en forme à partir des matériaux  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  ou  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$ ) présentent un flux environ 2 à 3 fois plus élevé que l'architecture entièrement élaborée à partir du matériau LSFGa5573 étudiée par Reichmann et coll. [5]. En effet, les matériaux  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFGa6464), BSF55 et  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFCo6482) présentent des coefficients d'échanges de surface élevés par rapport au matériau LSFGa5573.

Cependant, les dépôts n'ont pas les mêmes épaisseurs suivant les architectures citées ; en particulier, le dépôt obtenu par L. Guironnet [3] à partir de la poudre LSFCo6482 est 8 fois plus épais que celui obtenu à partir du matériau BSF55 dans ce travail. Or, une épaisseur de dépôt plus importante permet de développer de la surface d'échange entre la membrane et le gaz,

et ainsi, d'augmenter le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane [3]. Par conséquent, un dépôt plus épais de BSF55 élaboré par électrophorèse permettrait vraisemblablement d'obtenir un flux encore plus élevé.

Pan et coll. [6] ou Tan et coll. [7] ont, en effet, étudié la même architecture de membrane composée d'une membrane dense LSFCo6482 sous forme de fibre recouverte d'un dépôt élaboré à partir du même matériau mais avec des épaisseurs de dépôt différentes suivant les auteurs. Tan et coll. [7] ont trouvé que le flux obtenu à travers l'architecture élaborée à partir d'un dépôt de 20  $\mu\text{m}$  est 3 fois plus élevé que le flux obtenu à partir d'une fibre sans modification de surface tandis que Pan et coll. [6] ont rapporté que le flux obtenu à travers l'architecture élaborée à partir d'un dépôt de 10  $\mu\text{m}$  est seulement 2 fois plus élevé que le flux obtenu à partir d'une fibre sans modification de surface. Ainsi, une augmentation de l'épaisseur de dépôt permet d'augmenter les cinétiques d'échanges entre le gaz et la surface de la membrane.

D'autre part, Pan et coll. [6] ont également rapporté que le flux d'oxygène à partir d'une architecture composée d'une fibre recouverte d'un dépôt de 10  $\mu\text{m}$  est 2 fois plus élevé que le flux obtenu à partir d'une fibre sans modification de surface lorsque le dépôt est élaboré à partir du matériau LSFCo6482 et 3 fois plus élevé lorsque le dépôt est élaboré à partir du matériau BSFCo5528. Ainsi les matériaux à base de baryum permettent d'améliorer davantage les cinétiques d'échanges de l'oxygène à la surface de la membrane que les matériaux à base de lanthane, comme observé par les résultats obtenus dans ce travail.

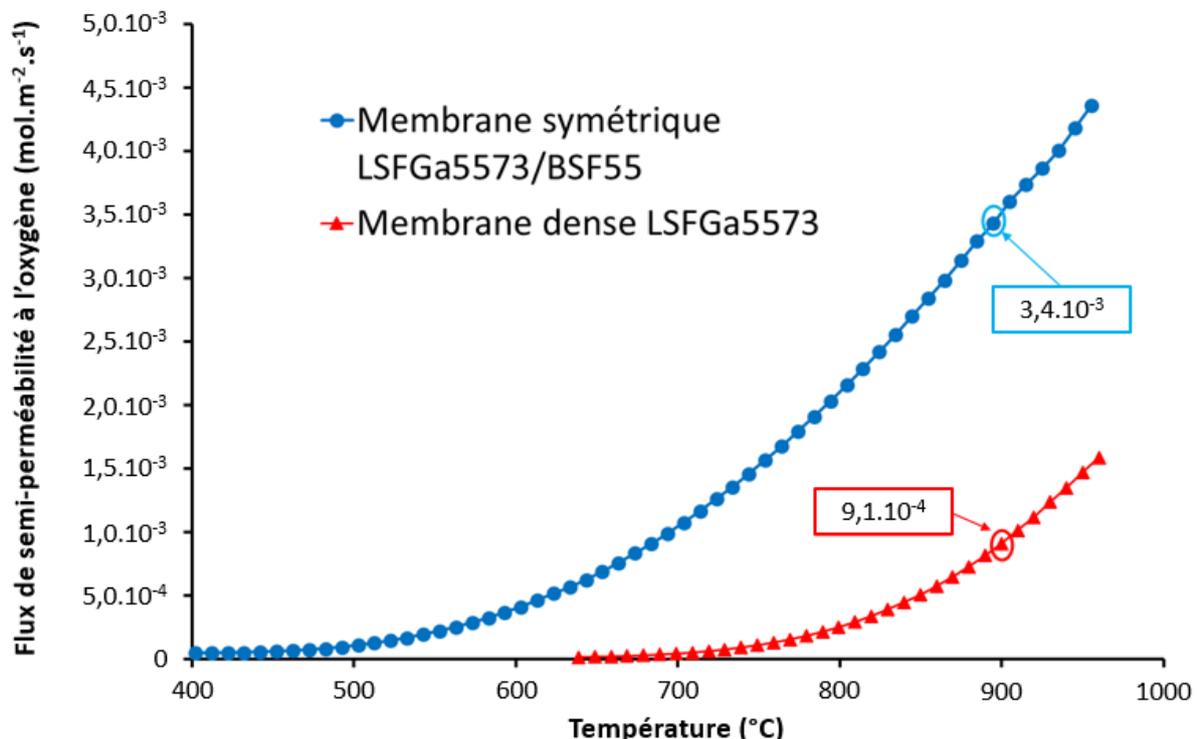


Figure 69 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers l'architecture de type 1 et la membrane dense LSFGa5573 sous un gradient air ( $100 \text{ mL.min}^{-1}$ )/argon ( $200 \text{ mL.min}^{-1}$ )

Tableau 37 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers des architectures de membranes de type 1 et des membranes denses sans dépôt à 900°C

Matériau de membrane dense/ Epaisseur	Matériau de dépôt/ Méthode d'élaboration/ Epaisseur	Référence	pO <sub>2</sub> dans la chambre riche/ pauvre en oxygène (atm.)	Flux de semi- perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3-δ</sub> / Electrophorèse/ 15 μm	Ce travail	0,21/ 6,9.10 <sup>-3</sup>	3,4.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / Electrophorèse/ 115 μm	Guironnet et coll. [2] [3]	Air/Argon	2,6.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	-		Air/Argon	8,5-9,5.10 <sup>-4</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / Dip-coating/ -	Reichmann et coll. [5]	Air/Argon	1,2.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub> O <sub>3-δ</sub> / Dip-coating/ -	Vivet et coll. [4]	Air/Argon	3,6.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	-		Air/Argon	1,7.10 <sup>-3</sup>

#### IV.2.2.2. Energies d'activation des mécanismes limitants

La courbe d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène a été tracée en fonction de 1/T (T est la température en K) dans la figure 70 pour l'architecture de type 1. La courbe d'Arrhenius présente un changement de pente aux alentours de 750°C et nous permet ainsi de déterminer les deux énergies d'activation des mécanismes limitant le flux de semi-perméabilité à l'oxygène. L'énergie d'activation à haute température de l'architecture obtenue dans ce travail est très proche de celle obtenue à partir d'un dépôt de LSCo6482 élaborée dans l'étude de L. Guironnet (tableau 38) et correspond à des mécanismes de diffusion volumique de l'oxygène.

A basse température, l'énergie d'activation évolue et est légèrement plus élevée qu'à haute température ; celle-ci pourrait éventuellement correspondre à un mécanisme mixte (le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est gouverné à la fois par les échanges de surface et par la diffusion volumique de l'oxygène). Cependant, cette valeur d'énergie d'activation à basse température est proche de celle obtenue à haute température. Cela est probablement dû au fait qu'il n'y a pas de changement du mécanisme limitant sur la plage de température étudiée. Contrairement à ces architectures, le flux obtenu à travers une membrane dense LSFGa5573 sans modification de surface est gouverné majoritairement par les mécanismes liés aux échanges de surface.

Ainsi, un dépôt en surface de la membrane dense permet d'améliorer significativement les cinétiques d'échanges de surface à haute température puisque le flux à travers l'architecture est alors gouverné par la diffusion de l'oxygène à travers la membrane.

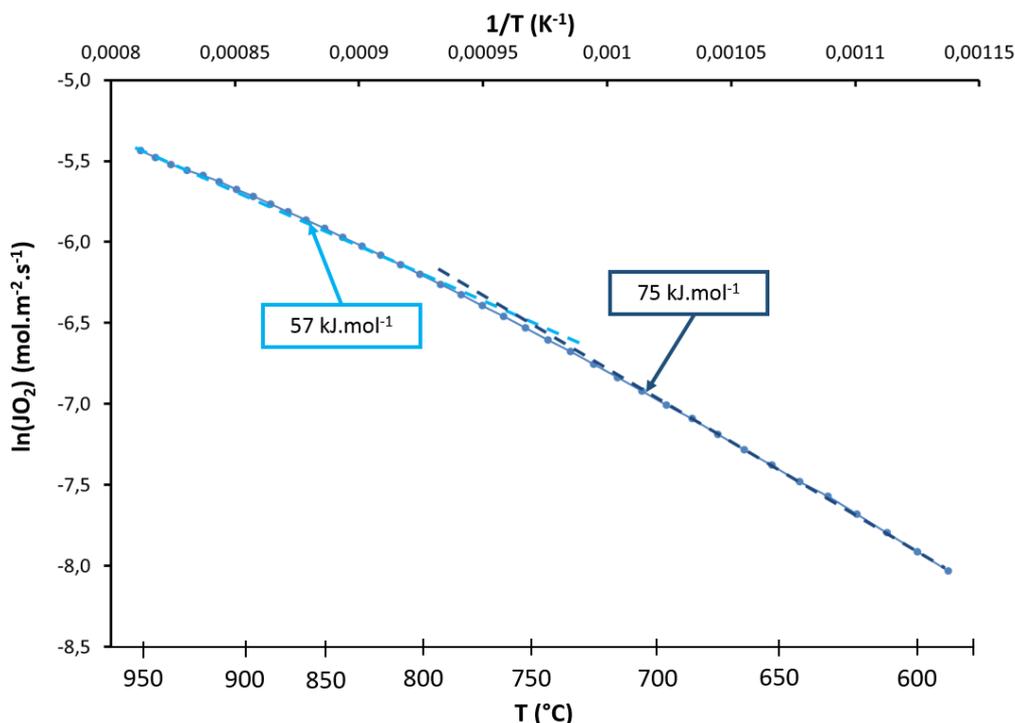


Figure 70 : Courbe d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T pour l'architecture de type 1

Tableau 38 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour la membrane dense LSGa5573 et pour des architectures constituées d'une membrane dense LSGa5573 et d'un dépôt

Matériau de membrane dense/Epaisseur	Matériau de dépôt/Méthode d'élaboration/ Epaisseur	Référence	Energie d'activation à haute température Energie d'activation à basse température [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3-δ</sub> / Electrophorèse/ 15 μm	Ce travail	57 (760-960°C) 75 (600-760°C)
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / Electrophorèse/ 115 μm	Guironnet et coll. [2] [3]	51 (800-960°C) 60 (620-800°C)
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	-		123 (825-970°C) 148 (500-825°C)

### IV.3. Caractérisations des membranes asymétriques

Le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les architectures de membranes symétriques est limité par la diffusion volumique de l'oxygène à travers la membrane. Il est alors nécessaire de diminuer l'épaisseur de la membrane dense afin de réduire la « résistance » liée à la diffusion volumique de l'oxygène à travers la membrane. Des architectures de membranes « denses-poreuses » ont ainsi été développées.

### IV.3.1. Caractérisations microstructurales des membranes

Quatre architectures de type 2 et une architecture de type 3 ont été élaborées, dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 39. Les architectures de membranes ont une épaisseur totale d'1 mm.

Tableau 39 : Caractéristiques des membranes asymétriques étudiées dans ce travail

Agent porogène du support poreux	Epaisseur de la membrane dense (nombre de pastilles)	Epaisseur du support/couche fine	Type d'architecture	Notation
Amidon de maïs	170-230 $\mu\text{m}$ (2)	750-800 $\mu\text{m}/0 \mu\text{m}$	2	AM-2
	450-500 $\mu\text{m}$ (4)	500-550 $\mu\text{m}/0 \mu\text{m}$	2	AM-4
Farine de bois	170-230 $\mu\text{m}$ (2)	750-800 $\mu\text{m}/0 \mu\text{m}$	2	FB-2
	450-500 $\mu\text{m}$ (4)	500-550 $\mu\text{m}/0 \mu\text{m}$	2	FB-4
	170-230 $\mu\text{m}$ (2)	500-550 $\mu\text{m}/150-200 \mu\text{m}$	3	FB-2-FB

La figure 71 montre les micrographies des architectures AM-2, FB-2 et FB-2-FB. Dans l'architecture AM-2 (similaire à celle de AM-4), le support poreux réalisé à partir d'amidon de maïs présente des pores sphériques d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  (correspondant à la taille des grains d'amidon) et une porosité de 30-35%. Entre les pores sphériques, les grains du matériau LSFGa5573 forment une matrice dense (figure 71 b). Dans les architectures de membranes réalisées à partir de la farine de bois, le support poreux et la couche fine sont constitués de pores très fins et la porosité, d'environ 25-30%, est interconnectée et homogène dans tout le volume du support ou de la couche fine (figure 71 d).

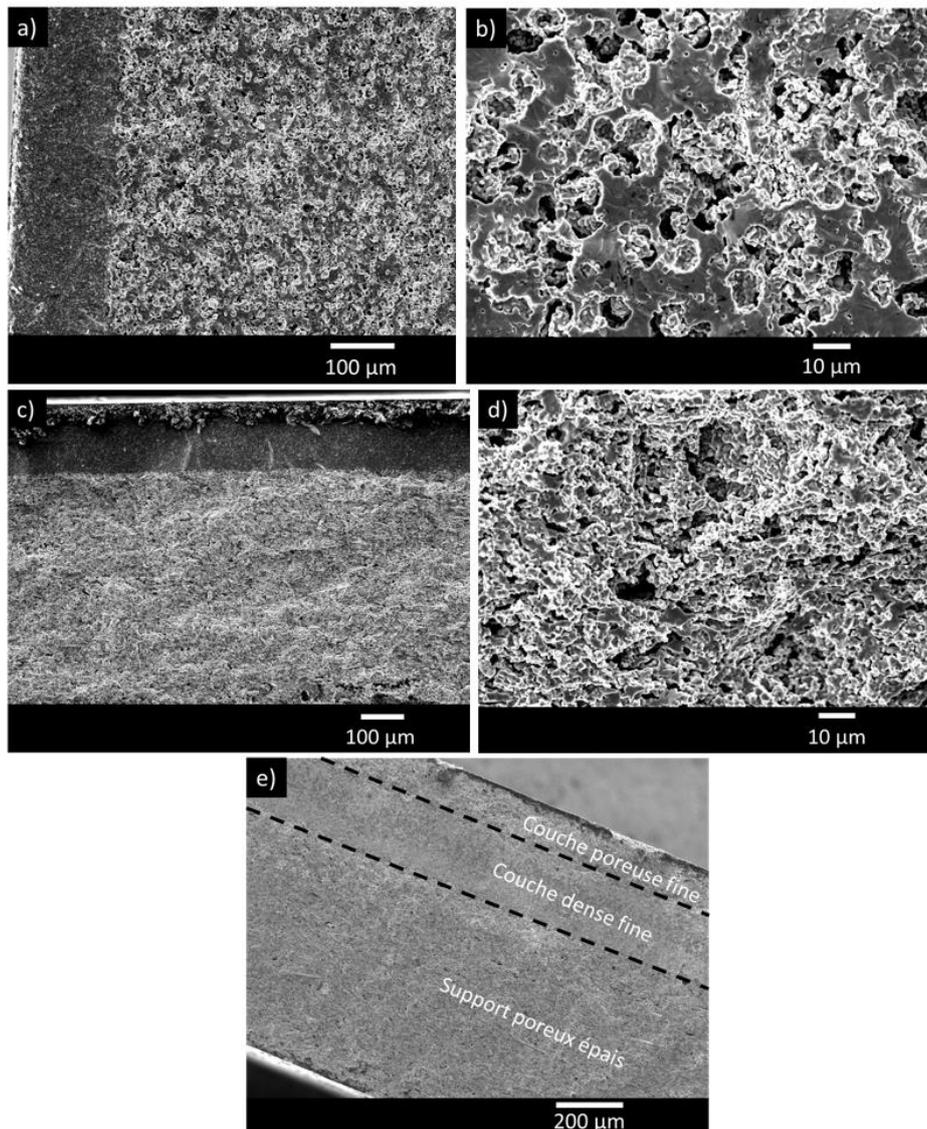


Figure 71 : Microstructures vues en coupe des architectures AM-2 a) et b), FB-2 c) et d) et FB-2-FB e)

## IV.3.2. Performances électrochimiques des membranes asymétriques (type 2)

### IV.3.2.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène

Le support poreux étant d'un seul côté de la membrane, les performances électrochimiques de cette architecture de membrane dite « supportée » ont été étudiées suivant deux configurations : le support poreux côté air ou côté argon.

#### IV.3.2.1.1. Support poreux côté riche en oxygène

La figure 72 montre les flux de semi-perméabilité à l'oxygène obtenus à travers les architectures de membranes supportées. Le flux le plus important de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  est obtenu à travers l'architecture de membrane FB-2. Cependant, les valeurs de flux de semi-perméabilité à l'oxygène sont très proches pour ces quatre architectures de membranes supportées.

Deux observations peuvent alors être faites. D'une part, la diminution de l'épaisseur de la membrane dans les architectures ne semble pas améliorer le flux d'oxygène. En effet, la

membrane AM-2 présente un flux similaire à celui de la membrane AM-4 et le même résultat est observé pour les membranes FB-2 et FB-4 (tableau 40). Ce résultat peut être expliqué par le fait que le matériau LSFGa5573 présente un coefficient de diffusion volumique de l'oxygène élevé et que le flux à travers une membrane dense LSFGa5573 est limité majoritairement par les cinétiques d'échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane [2].

D'autre part, lorsque le support poreux est du côté riche en oxygène, la nature de l'agent porogène ne semble pas avoir d'influence sur la semi-perméabilité à l'oxygène. Les valeurs du flux de semi-perméabilité à l'oxygène sont environ 2 fois plus élevées que celles obtenues pour la membrane dense LSFGa5573.

Le tableau 41 présente les flux obtenus dans la littérature à travers une architecture de type 2 élaborée à partir de ferrites de lanthane. Le support poreux de l'architecture est en contact avec le côté riche en oxygène. Pour le matériau  $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Fe}_{0,8}\text{Ta}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFTa2882), Gorauskis et coll. [8] réduisent l'épaisseur de la membrane dense de l'architecture de 25 fois par rapport à l'épaisseur de la membrane dense sans support poreux et obtiennent à travers l'architecture un flux 7,5 fois plus élevé que celui obtenu à travers la membrane dense sans modification de surface. Les études de Serra et coll. [9] et Garcia-Torregrosa et coll. [10] montrent des résultats similaires pour le matériau LSCo6482. Ces résultats suggèrent que les matériaux LSFTa2882 et LSCo6482 présentent des performances en termes de diffusion volumique de l'oxygène probablement plus faibles que celles du matériau LSFGa5573.

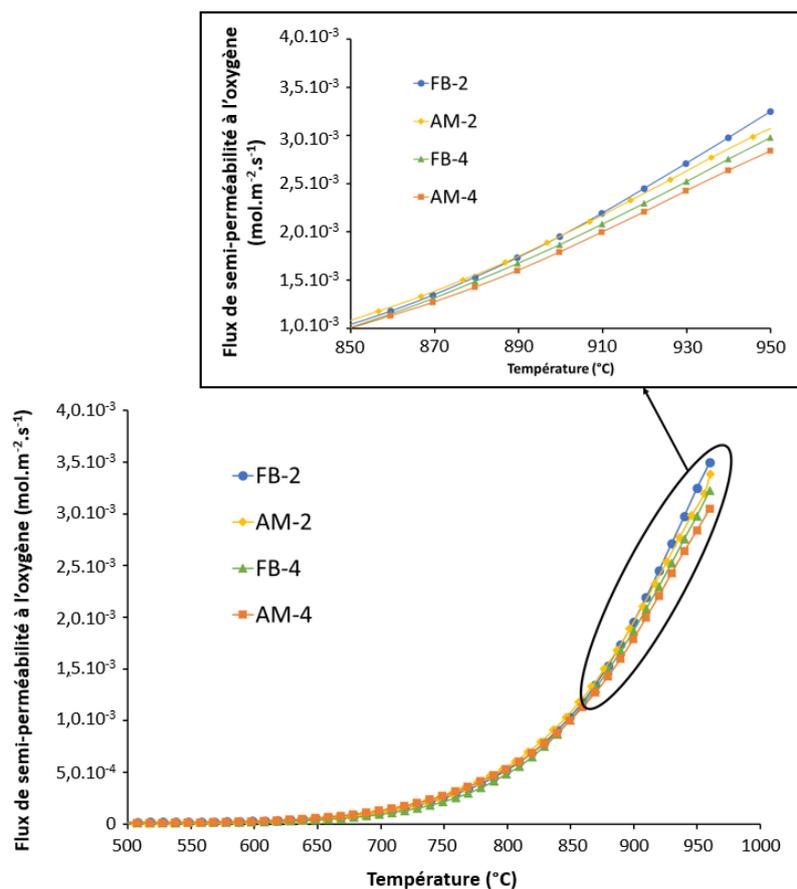


Figure 72 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les architectures de type 2 sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>) lorsque le support poreux est en contact avec le côté riche en oxygène

Tableau 40 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les architectures de type 2 à 900°C élaborées dans ce travail sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Agent porogène du support poreux	Epaisseur de la membrane (nombre de pastilles)	Notation	Référence	pO <sub>2</sub> dans la chambre riche/pauvre en oxygène (atm.)	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Farine de bois	170-230 µm (2)	FB-2	Ce travail	0,21/3,9.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>
	450-500 µm (4)	FB-4		0,21/3,8.10 <sup>-3</sup>	1,9.10 <sup>-3</sup>
Amidon de maïs	170-230 µm (2)	AM-2		0,21/3,8.10 <sup>-3</sup>	1,9.10 <sup>-3</sup>
	450-500 µm (4)	AM-4		0,21/3,6.10 <sup>-3</sup>	1,8.10 <sup>-3</sup>

Tableau 41 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers des architectures de type 2 et des membranes denses à 900°C lorsque le support poreux est en contact avec le côté riche en oxygène

Matériau de membrane dense/Epaisseur	Matériau de support/Taux de porosité/ Epaisseur	Référence	pO <sub>2</sub> dans la chambre riche/pauvre en oxygène (atm.)	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 80 µm	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeO <sub>δ</sub> / 34%/920 µm	Julian et coll. [11]	Air/Argon	9,5.10 <sup>-5</sup>
La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	-		Air/Argon	2,2.10 <sup>-5</sup>
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	-	Guironnet et coll. [2]	Air/Argon	8,5-9,5.10 <sup>-4</sup>
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 20 µm	La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 34%/3 mm	Gurauskis et coll. [8]	O <sub>2</sub> /0,01	2,7.10 <sup>-2</sup>
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 500 µm	-		O <sub>2</sub> /0,01	3,7.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,1</sub> Sr <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> / 0,012 mm	La <sub>0,1</sub> Sr <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> / 28,52%/1 mm	Jeon et coll. [12]	0,21/0,01	2,3.10 <sup>-2</sup>
La <sub>0,1</sub> Sr <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> / 0,27 mm	-		0,21/0,01	1,3.10 <sup>-2</sup>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 30 µm	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 39%/630 µm	Serra et coll. [9]	Air/Argon	1,8.10 <sup>-2</sup>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 800 µm	-	Garcia-Torregrosa et coll. [10]	Air/Argon	2,6.10 <sup>-3</sup>

#### IV.3.2.1.2. Support poreux côté pauvre en oxygène

Le flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température pour les architectures FB-2 et AM-2 est présenté en figure 73. La valeur de flux à travers l'architecture FB-2-Ar est proche de celle obtenue pour l'architecture FB-2-air à 900°C (tableau 42). Ce résultat est surprenant car le flux d'oxygène est gouverné par les cinétiques d'échanges de surface du côté pauvre en oxygène dans le cas du matériau LSFGa5573 [2].

En effet, Vivet et coll. [13] ont étudié une architecture de membrane constituée d'une membrane dense LSFGa5573 supportée par une couche très poreuse (mousse) développée du côté pauvre en oxygène et élaborée à partir du matériau LSFGa6464 et ont trouvé que le flux à travers l'architecture de membrane supportée est 4 fois supérieur à celui de la membrane dense à 900°C (tableau 43). Cependant, la porosité du support poreux élaboré dans ce travail de thèse reste faible par rapport à celle de la mousse et les matériaux constituant le support poreux dans les deux architectures présentent des propriétés différentes. En particulier, le matériau LSFGa6464 présente des propriétés d'échanges de surface plus élevées que celles du matériau LSFGa5573.

Les courbes représentant les flux des architectures FB-2-Ar et FB-2-air, sur la figure 73, ne présentent, cependant, pas la même allure et les mécanismes limitant le flux d'oxygène de ces deux architectures sont probablement différents. Cette hypothèse est vérifiée dans la section suivante 3.2.2.

D'autre part, le flux le plus élevé, obtenu à travers l'architecture FB-2-Ar, est 1,3 fois supérieur à celui observé à partir de l'architecture AM-2-Ar, bien que le taux de porosité obtenu soit plus faible dans le cas de la farine de bois. En effet, la farine de bois permet de générer une porosité qui présente une meilleure interconnexion des pores que dans le cas de l'amidon de maïs et qui permettrait d'améliorer la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche poreuse. Ainsi, la nature de l'agent porogène utilisé dans l'élaboration du support poreux, et donc la structure poreuse du support, a un impact sur la valeur de flux lorsque le support est en contact avec le côté pauvre en oxygène. Nous pouvons alors supposer que la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la structure poreuse peut constituer le mécanisme limitant les flux d'oxygène.

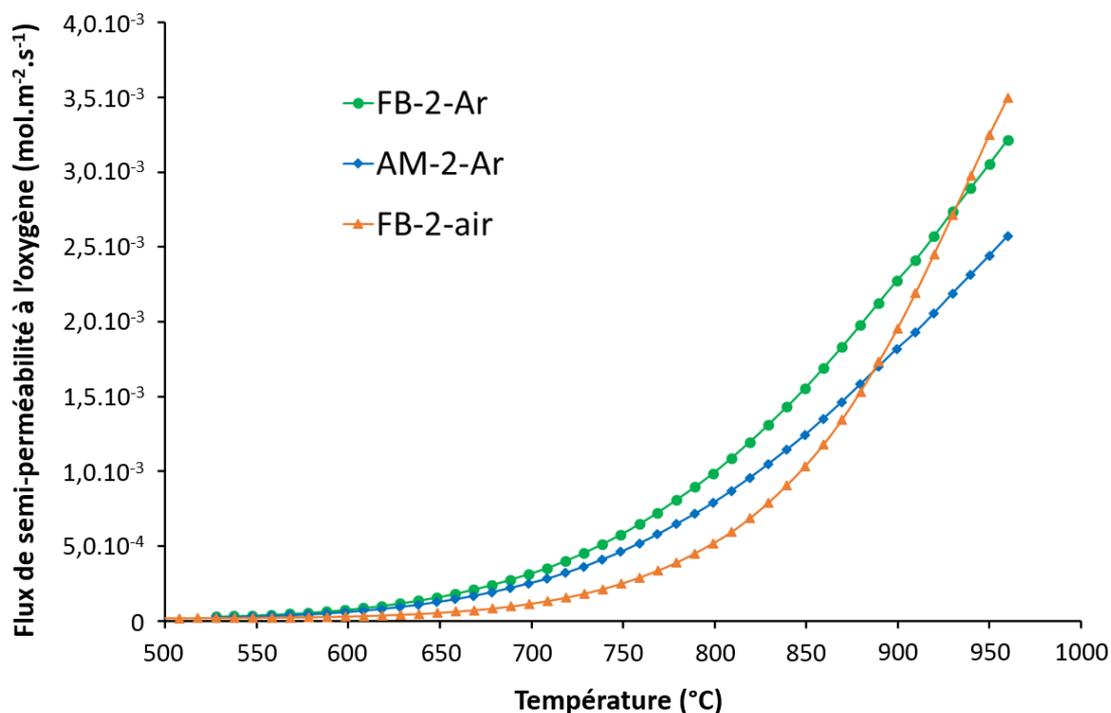


Figure 73 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers les architectures de type 2 sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Tableau 42 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les architectures de type 2 élaborées dans ce travail à 900°C sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Agent porogène du support poreux	Epaisseur de la membrane (nombre de pastilles)	Gaz en contact avec le support poreux	Notation	Référence	pO <sub>2</sub> dans la chambre riche/pauvre en oxygène (atm.)	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
Farine de bois	170-230 μm (2)	Air	FB-2-air	Ce travail	0,21/ 3,9.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-3</sup>
	170-230 μm (2)	Argon	FB-2-Ar		0,21/ 4,6.10 <sup>-3</sup>	2,3.10 <sup>-3</sup>
Amidon de maïs	170-230 μm (2)	Argon	AM-2-Ar		0,21/ 3,6.10 <sup>-3</sup>	1,8.10 <sup>-3</sup>

Tableau 43 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène pour une architecture de type 2 élaborée à partir d'une membrane dense LSGa5573 et pour la membrane dense LSGa5573 à 900°C sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Matériau de membrane dense/Epaisseur	Matériau de support/Taux de porosité/Epaisseur	Référence	Atmosphère côté riche/côté pauvre en oxygène	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> /50-100 μm	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub> O <sub>3-δ</sub> /90%/10 mm	Vivet et coll. [13]	Air/Argon	3,8.10 <sup>-3</sup>
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> /1 mm	-			1.10 <sup>-3</sup>

#### IV.3.2.2. Energies d'activation des mécanismes limitants

La figure 74 présente les droites d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T (T est la température en K) pour les architectures AM-2 et FB-2. Les énergies d'activation des mécanismes limitant le transport de l'oxygène à travers l'architecture de membrane à haute et à basse températures, déterminées à partir des droites d'Arrhenius, sont regroupées dans le tableau 44.

Dans le cas des architectures FB-2-air et AM-2-air, une seule énergie d'activation a été identifiée sur toute la gamme de températures de notre étude, ce qui signifie que le mécanisme limitant le transport de l'oxygène est le même à haute et basse températures. Les énergies d'activation de ces deux architectures de membranes supportées sont similaires et sont proches de celles de la membrane dense LSGa5573 (tableaux 44 et 45). Ces énergies d'activation correspondent à des mécanismes d'échanges de surface.

Lorsque le support poreux est en contact avec le côté riche en oxygène, il y a une augmentation du flux de semi-perméabilité à l'oxygène mais celle-ci reste très limitée, car le flux est gouverné par les échanges de surface du côté pauvre en oxygène. Ceci n'est pas en accord avec certains résultats présentés dans la littérature [8] [9] [10]. En effet, ces travaux montrent une augmentation significative du flux lorsque le support poreux est en contact avec le côté riche en oxygène (généralement l'air). En réalité, nous supposons, à la vue de la forme des courbes  $J_{O_2} = f(T)$  présentées dans la littérature, par exemple dans la référence [9], que cette augmentation est davantage liée à des fuites à travers la membrane qu'à une augmentation du flux. Par ailleurs, notre montage se distingue par sa configuration avec 3 chambres, dont une chambre latérale. La chambre latérale dans notre montage limite fortement les fuites de gaz à travers le scellement en or et donc d'éventuelles perturbations sur la mesure du flux de semi-perméabilité à l'oxygène.

Pour les architectures FB-2-Ar et AM-2-Ar, deux énergies d'activation ont été observées à partir des droites d'Arrhenius, une à haute température (supérieure à 860°C) et une autre à basse température (inférieure à 860°C). Cependant, les valeurs des deux énergies d'activation sont proches. Ceci peut être dû au fait qu'il n'y a pas de changement du mécanisme limitant sur la plage de température étudiée. L'énergie d'activation à haute température, d'environ 80 kJ.mol<sup>-1</sup>, est plus faible que celle obtenue pour les architectures FB-2-air et AM-2-air (tableau 44). Ainsi, le support poreux permet d'améliorer légèrement les cinétiques d'échanges de

l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane en particulier du côté pauvre en oxygène (qui est souvent le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane). Nous supposons donc que l'étape de transport associée à la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers le support poreux correspondrait alors à l'étape limitant le flux d'oxygène pour ce type d'architecture de membrane.

Un résultat similaire à haute température a été obtenu pour l'architecture élaborée à partir du matériau LSCo6482 étudiée par Serra et coll. [9], bien que le support poreux soit en contact avec le côté riche en oxygène et non avec le côté pauvre en oxygène (tableau 45). De la même façon, Gurauskis et coll. [8] observe un changement de mécanisme limitant à 900°C pour l'architecture réalisée à partir du matériau LSFTa2882 : l'énergie à haute température, très faible est associée à des mécanismes de diffusion volumique de l'oxygène alors que l'énergie à basse température, plus élevée, serait associée à des mécanismes d'échanges de surface. Ces mêmes auteurs constatent qu'il n'y a pas de changement de mécanisme limitant pour la membrane dense LSFTa2882 sans modification de surface et que l'énergie d'activation obtenue à travers cette membrane correspondrait à un régime mixte (tableau 45). Julian et coll. [11] rapportent également que l'énergie d'activation à haute température est plus basse pour l'architecture supportée que pour la membrane dense sans modification de surface et aboutissent donc à la conclusion qu'un support poreux permet d'améliorer les échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane.

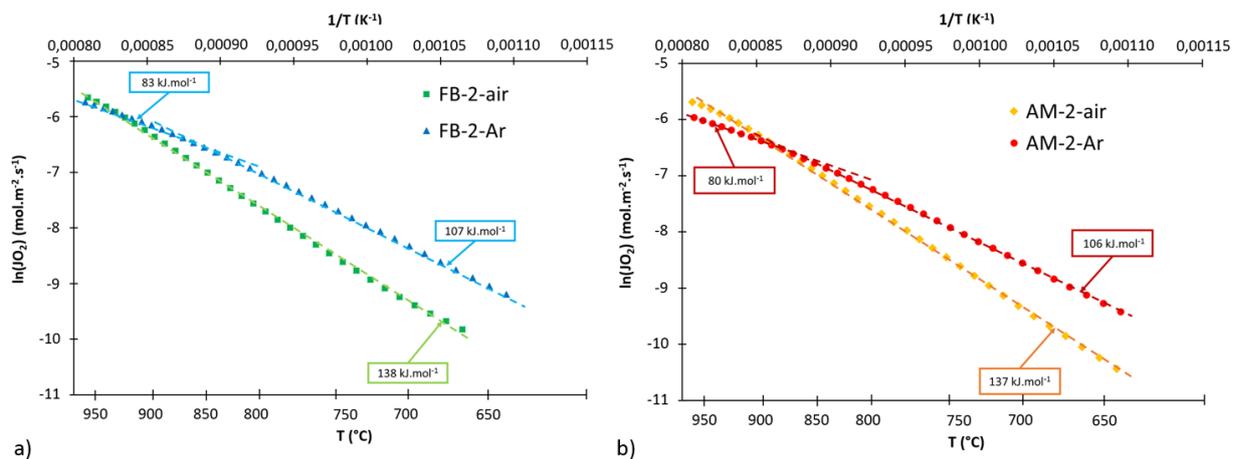


Figure 74 : Courbes d'Arrhenius des flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de 1/T pour les architectures de type 2

Tableau 44 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour les architectures de membranes supportées étudiées dans ce travail

Agent porogène du support poreux	Epaisseur de la membrane (nombre de pastilles)	Atmosphère de contact avec le support poreux	Notation	Référence	Energie d'activation à HT° Energie d'activation à BT° [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
Farine de bois	170-230 μm (2)	Air	FB-2-air	Ce travail	138 (675-960°C)
	170-230 μm (2)	Argon	FB-2-Ar		83 (860-960°C) 107 (675-860°C)

<b>Amidon de maïs</b>	170-230 $\mu\text{m}$ (2)	Air	AM-2-Ar	Ce travail	137 (675-960°C)
	170-230 $\mu\text{m}$ (2)	Argon	AM-2-Ar		80 (860-960°C) 106 (675-860°C)

Tableau 45 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour des architectures de membranes supportées et des membranes denses

Matériau de membrane dense/ Epaisseur	Matériau de support /Taux de porosité/ Epaisseur	Atmosphère de contact avec le support poreux	Référence	Energie d'activation à HT° Energie d'activation à BT° [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
<b>La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>80 <math>\mu\text{m}</math></b>	La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> FeO <sub>3-<math>\delta</math></sub> /34%/920 $\mu\text{m}$	Air	Julian et coll. [11]	120 (875-960°C) 47 (500-875°C)
<b>La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>1 mm</b>	-	-		169 (875-960°C) 45 (500-875°C)
<b>La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>1 mm</b>	-	-	Guironnet et coll. [2]	123 (825-970°C) 148 (500-825°C)
<b>La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,8</sub>Ta<sub>0,2</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>20 <math>\mu\text{m}</math></b>	La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> /34%/3 mm	Air	Gurauskis et coll. [8]	34 (900-1000°C) 105 (800-900°C)
<b>La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,8</sub>Ta<sub>0,2</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>500 <math>\mu\text{m}</math></b>	-	-		77 (800-1000°C)
<b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>30 <math>\mu\text{m}</math></b>	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,8</sub> Co <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> /39%/630 $\mu\text{m}$	Air	Serra et coll. [9]	72 (850-1000°C) 123 (750-850°C)
<b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>800 <math>\mu\text{m}</math></b>	-	-	Garcia-Torregrosa et coll. [10]	89 (850-1000°C) 119 (750-850°C)
<b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>50-100 <math>\mu\text{m}</math></b>	La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub> /90%/10 mm	Argon	Vivet et coll. [13]	64 (500-960°C)
<b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>O<sub>3-<math>\delta</math></sub>/</b> <b>1 mm</b>	-	-		75 (500-960°C)

Le tableau 45 présente les valeurs d'énergies d'activation à haute et basse températures. Deux gammes de valeurs d'énergies d'activation peuvent être distinguées en fonction de la nature du mécanisme limitant. En effet, si le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est majoritairement gouverné par la diffusion de l'oxygène à travers la membrane, alors l'énergie d'activation est comprise entre environ 45 et 75 kJ.mol<sup>-1</sup> ; si le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est majoritairement gouverné par les échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane, alors l'énergie d'activation est comprise entre environ 105 et 170 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ainsi, la composition de la membrane a finalement peu d'influence sur les valeurs d'énergies d'activation du flux de semi-perméabilité à l'oxygène, en particulier lorsque celui-ci est gouverné par la diffusion de l'oxygène dans le volume de la membrane.

#### IV.3.3. Performances électrochimiques de la membrane asymétrique (type 3)

Le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers les architectures de membranes supportées est limité par l'étape de transport associée à la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la

couche poreuse lorsque le support poreux est du côté pauvre en oxygène. Il est alors nécessaire de diminuer l'épaisseur de cette couche poreuse du côté argon afin de réduire la « résistance » liée à l'étape de transport de l'oxygène associée à la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche poreuse. Ainsi, l'architecture « poreuse-dense-poreuse » étudiée dans cette section est constituée d'un support poreux épais en contact avec le côté riche en oxygène, d'une membrane dense de faible épaisseur et d'une fine couche poreuse en contact avec le côté pauvre en oxygène (figure 67, architecture de type 3).

D'autre part, dans la littérature, le support poreux n'est quasiment jamais mis en contact avec le côté pauvre en oxygène. Cependant, plusieurs auteurs ont recouvert la membrane dense supportée d'une couche poreuse de faible épaisseur du côté pauvre en oxygène.

#### IV.3.3.1. Flux de semi-perméabilité à l'oxygène

La figure 75 présente le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers l'architecture FB-2-FB. Le flux atteint une valeur de  $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ , soit une valeur de flux environ 7 fois plus élevée que celle du flux obtenu à travers la membrane dense LSFGa5573 (tableau 46).

Gorauskis et coll. [8] ont également rapporté que l'architecture « poreuse-dense-poreuse » élaborée à partir du matériau LSFTa2882 présente un flux environ 8,5 fois plus élevé que celui de la membrane dense sans modification de surface. Figueiredo et coll. [14] ainsi que Jeon et coll. [12] observent que le flux à travers une architecture « poreuse-dense-poreuse » est multiplié par 2 environ par rapport à celui de la membrane dense sans modification de surface pour les matériaux  $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{Fe}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFCo1928) et  $\text{CaTi}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ . Contrairement aux résultats observés dans ces travaux de thèse, ces auteurs ont trouvé que les flux obtenus à travers une membrane asymétrique de type 3 sont légèrement supérieurs (environ 1,2 fois) à ceux obtenus à travers une architecture supportée (architecture de type 2).

D'autre part, les flux rapportés par Jeon et coll. [12] sont très élevés (supérieurs à  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Cependant, nous supposons, à partir des microstructures des membranes et de la configuration du montage présentés dans l'article, que ces flux ne correspondent pas uniquement à un flux de semi-perméabilité à l'oxygène, mais également à des fuites de gaz.

Dans notre cas, la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers l'épaisseur du support poreux en contact avec l'argon pourrait très probablement être le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane et réduirait ainsi le flux de semi-perméabilité à l'oxygène qui traverse la membrane. En effet, Guironnet et coll. [3] ont décrit le phénomène de diffusion gazeuse de l'oxygène à travers une architecture de membrane et ont conclu qu'une couche poreuse épaisse pouvait limiter le flux de semi-perméabilité à l'oxygène. Une diminution de l'épaisseur de la couche ou une meilleure interconnexion entre les pores (par exemple par l'utilisation de la farine de bois) permettrait alors d'améliorer le flux de semi-perméabilité à l'oxygène et la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche poreuse, comme observé par les valeurs de flux obtenues à travers la membrane asymétrique de type 3.

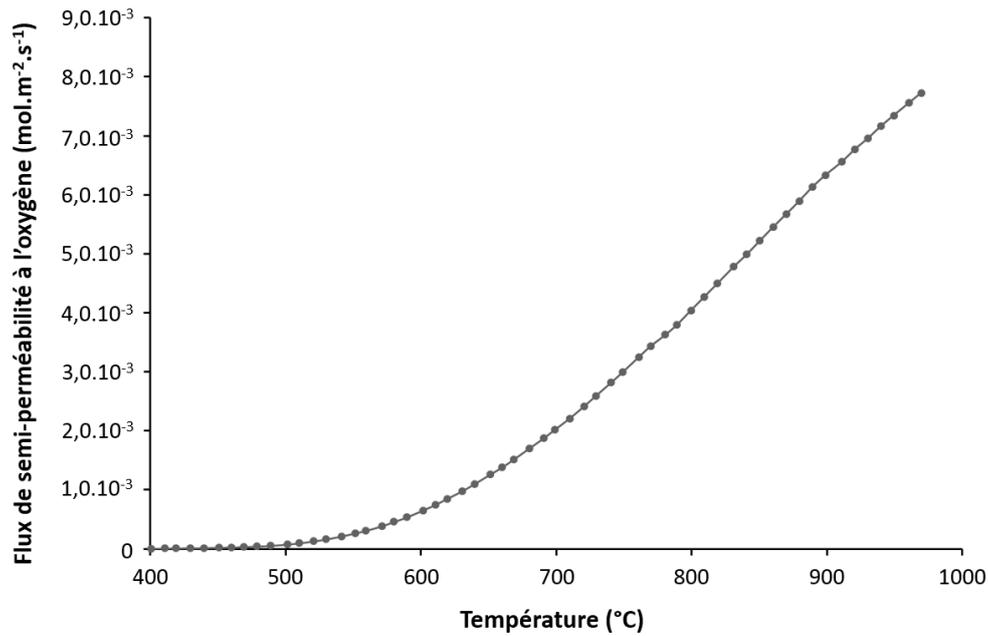


Figure 75 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de la température à travers l'architecture de type 3 sous un gradient air (100 mL.min<sup>-1</sup>)/argon (200 mL.min<sup>-1</sup>)

Tableau 46 : Flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers des architectures de type 3 et des membranes denses

Matériau de membrane dense/ Epaisseur	Matériau de la couche poreuse/Taux de porosité/ Epaisseur	Référence	pO <sub>2</sub> dans la chambre riche/pauvre en oxygène (atm.) Température	Flux de semi-perméabilité à l'oxygène (mol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )
<b>La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>170-230 μm</b>	La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> /	FB-2-FB (ce travail)	0,21/1,30.10 <sup>-2</sup> 900°C	6,3.10 <sup>-3</sup>
<b>La<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,7</sub>Ga<sub>0,3</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>1 mm</b>	-	Guironnet et coll. [2]	Air/Argon 900°C	8,5-9,5.10 <sup>-4</sup>
<b>CaTi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>80 μm</b>	CaTi <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> /	Figueiredo et coll. [14]	0,21/0,021 950°C	7,1.10 <sup>-4</sup>
<b>CaTi<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>1 mm</b>	-		0,21/0,021 950°C	4,2.10 <sup>-4</sup>
<b>La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,8</sub>Ta<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>20 μm</b>	La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> /	Gurauskis et coll. [8]	O <sub>2</sub> /0,01 900°C	3,1.10 <sup>-2</sup>
<b>La<sub>0,2</sub>Sr<sub>0,8</sub>Fe<sub>0,8</sub>Ta<sub>0,2</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>500 μm</b>	-		O <sub>2</sub> /0,01 900°C	3,7.10 <sup>-3</sup>
<b>La<sub>0,1</sub>Sr<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>0,012 mm</b>	La <sub>0,1</sub> Sr <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,2</sub> Co <sub>0,8</sub> O <sub>3-δ</sub> /	Jeon et coll. [12]	0,21/0,01 900°C	2,7.10 <sup>-2</sup>
<b>La<sub>0,1</sub>Sr<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,2</sub>Co<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub>/</b> <b>0,27 mm</b>	-		0,21/0,01 900°C	1,3.10 <sup>-2</sup>

#### IV.3.3.2. Energies d'activation des mécanismes limitants

Pour l'architecture FB-2-FB, les énergies d'activation des mécanismes limitant le flux de semi-perméabilité à l'oxygène sont déterminées à partir de la courbe d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  ( $T$  est la température en K) présentée en figure 76. Deux énergies d'activation peuvent être calculées (tableau 47), une à haute température (supérieure à  $790^{\circ}\text{C}$ ) correspondant à des mécanismes de diffusion volumique de l'oxygène et une autre à basse température (inférieure à  $790^{\circ}\text{C}$ ) correspondant probablement à un régime mixte (à la fois à des mécanismes de diffusion volumique de l'oxygène et à des mécanismes d'échanges de surface). A haute température, l'énergie d'activation de l'architecture FB-2-FB, égale à  $39\text{ kJ.mol}^{-1}$ , est très inférieure à celle de la membrane dense LSFGa5573 sans modification de surface et similaire à celle rapportée par Gurauskis et coll. [8] pour une architecture de même type réalisée à partir du matériau LSFTa2882. Ainsi, une diminution de l'épaisseur de la couche poreuse permet d'améliorer significativement le flux d'oxygène limité par l'influence (ou la « résistance ») de l'étape de transport associée à la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche poreuse.

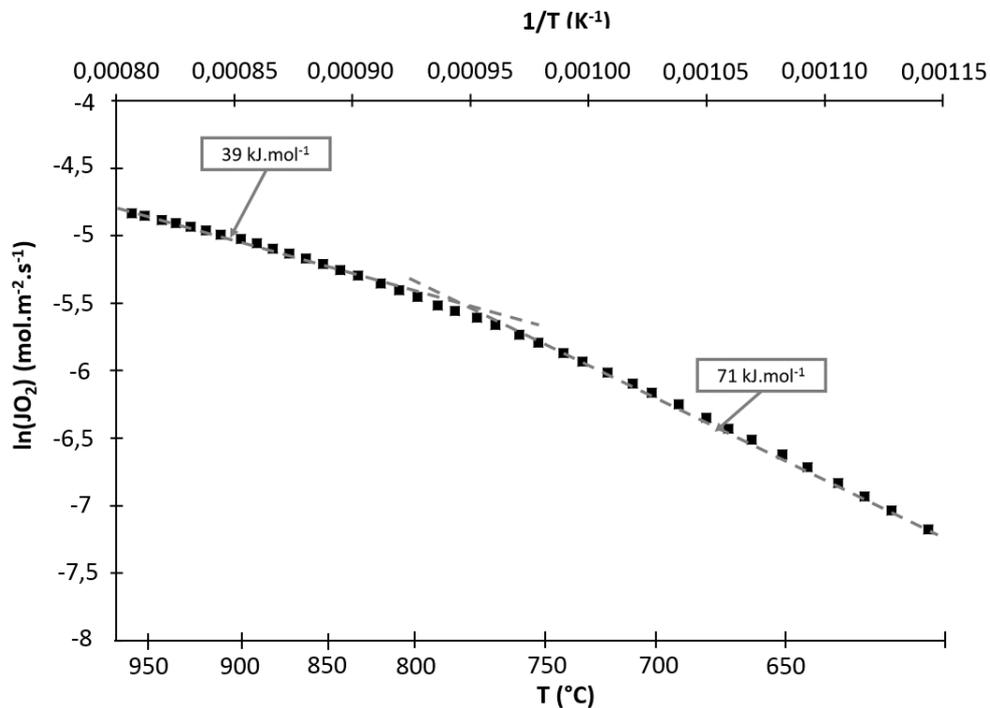


Figure 76 : Courbe d'Arrhenius du flux de semi-perméabilité à l'oxygène en fonction de  $1/T$  pour l'architecture de type 3

Tableau 47 : Energies d'activation des mécanismes de transport de l'oxygène pour des architectures de type 3 et des membranes denses

Matériau de membrane dense/Épaisseur	Matériau de la couche poreuse/Taux de porosité/ Épaisseur	Référence	Energie d'activation à HT° Energie d'activation à BT° [kJ.mol <sup>-1</sup> ]
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 170-230 μm	La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 25-30%/150-200	FB-2-FB (ce travail)	39 (790-970°C) 71 (600-790°C)
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> O <sub>3-δ</sub> / 1 mm	-	Guironnet et coll. [2]	123 (825-970°C) 148 (500-825°C)
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 20 μm	La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / -/-	Gorauskis et coll. [8]	37 (800-1000°C)
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ta <sub>0,2</sub> O <sub>3-δ</sub> / 500 μm	-		77 (800-1000°C)

#### IV.4. Conclusion

Plusieurs architectures de membranes ont été étudiées au cours de ces travaux de thèse. L'architecture de type 1, présentant un dépôt réalisé à partir du matériau BSF55, possède un flux de semi-perméabilité à l'oxygène égal à  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , environ 4 fois plus élevé que celui de la membrane dense LSGa5573 sans modification de surface. Le matériau BSF55, déposé en surface de la membrane dense LSGa5573, permet alors d'améliorer les cinétiques d'échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane. A haute température, le flux d'oxygène à travers l'architecture est gouverné par la diffusion volumique de l'oxygène, contrairement à celui obtenu à travers la membrane dense LSGa5573 non recouverte d'un dépôt.

Cependant, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène le plus élevé, égal à  $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , a été obtenu pour une architecture de type 3 élaborée à partir d'une fine couche poreuse et d'une membrane dense supportée. Une fine couche poreuse mise en contact avec le côté pauvre en oxygène permet ainsi d'améliorer de façon significative la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche poreuse, qui correspondrait alors au mécanisme limitant le flux d'oxygène mis en évidence lors de l'étude des architectures de membranes supportées (type 2). A haute température, le flux d'oxygène à travers cette membrane asymétrique (type 3) est également limité par la diffusion volumique de l'oxygène. En revanche, l'architecture de type 2 composée d'une membrane dense supportée présente des performances de semi-perméabilité à l'oxygène moins élevées que les architectures de type 1 et 3.

Les résultats obtenus à travers cette étude nous ont ainsi permis de mieux comprendre la nature des mécanismes limitant le flux de semi-perméabilité à l'oxygène et d'identifier un autre mécanisme limitant qui n'est pas considéré dans la littérature, la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers le support poreux. Afin de s'affranchir de l'utilisation de gallium, très coûteux, des architectures similaires pourraient être développées à partir du matériau LSF55.

Pour les membranes asymétriques, le flux de semi-perméabilité à l'oxygène est souvent gouverné par la diffusion volumique de l'oxygène à travers la membrane dense ou la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers le support poreux, lorsque le support poreux est en contact avec le côté pauvre en oxygène. L'épaisseur de la couche dense et de la couche poreuse du côté pauvre en oxygène ont ainsi été diminuées afin d'améliorer la diffusion de l'oxygène à

travers les couches dense et poreuse. Néanmoins, la tenue mécanique de la couche dense nécessite une épaisseur minimale de 100-150  $\mu\text{m}$ . En dessous de cette épaisseur, les risques de fissuration de la couche dense sont très élevés pour ce type de matériaux. Par exemple, le coulage en bande permet d'obtenir des couches très fines de 10-30  $\mu\text{m}$ , mais les matériaux utilisés actuellement pour l'élaboration de la couche dense ne présentent pas une tenue mécanique suffisante pour atteindre des couches denses aussi fines.

Ainsi, les meilleurs flux obtenus par les membranes asymétriques correspondent donc à une limite technologique liée à la difficulté d'obtenir des couches denses moins épaisses avec une tenue mécanique suffisante. Il serait alors intéressant de développer de nouveaux conducteurs mixtes présentant une meilleure tenue mécanique ou une conductivité ionique plus élevée que ceux utilisés actuellement pour améliorer significativement les flux de semi-perméabilité à l'oxygène.



#### **Concernant les membranes symétriques :**

- Un dépôt élaboré à partir du matériau BSF55 associé à un cœur de membrane mis en forme à partir du matériau LSFGa5573 permet d'augmenter les flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane, qui sont environ 4 fois supérieurs à ceux obtenus pour la membrane dense sans modification de surface.
- Les flux d'oxygène sont limités par la diffusion volumique de l'oxygène à haute température.

#### **Concernant les membranes asymétriques LSFGa5573 :**

- La présence d'un support poreux épais côté air ou côté argon ne permet pas d'améliorer significativement les cinétiques d'échanges entre le gaz et la surface de la membrane. Les flux de semi-perméabilité à l'oxygène restent limités par les échanges de surface du côté pauvre en oxygène ou par la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche poreuse.
- En revanche, l'architecture de membrane élaborée à partir d'une couche poreuse de faible épaisseur en contact avec l'argon présente des flux de semi-perméabilité à l'oxygène très élevés, environ 7 fois plus élevés que ceux obtenus à travers la membrane dense sans modification de surface. Les flux d'oxygène sont limités par la diffusion volumique de l'oxygène à haute température.
- Pour améliorer encore davantage les flux, il faudrait diminuer l'épaisseur de la membrane dense composant les architectures. Cependant, les matériaux utilisés actuellement pour élaborer la couche dense ne présentent pas une tenue mécanique suffisante pour atteindre des couches denses d'épaisseurs inférieures à 100-150  $\mu\text{m}$ .

## IV.5. Références

- [1] S. Baumann, J.M. Serra, M.P. Lobera, S. Escolástico, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenbergh, Ultrahigh oxygen permeation flux through supported  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Journal of Membrane Science*. 377 (2011) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.050>.
- [2] L. Guironnet, Compréhension de l'influence des paramètres micro et nano structuraux sur les performances électrochimiques de conducteurs mixtes, Thèse de doctorat, Limoges, 2017. <http://www.theses.fr/2017LIMO0077> (accessed March 4, 2020).
- [3] L. Guironnet, P.-M. Geffroy, F. Jouay, C. Pagnoux, N. Richet, T. Chartier,  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrophoretic coating for oxygen transport membranes, *Chemical Engineering Science*: X. 1 (2019) 100008. <https://doi.org/10.1016/j.cesx.2019.100008>.
- [4] 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  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes, *Journal of Membrane Science*. 454 (2014) 97–108. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.11.038>.
- [5] M. Reichmann, P.-M. Geffroy, N. Richet, T. Chartier, Impact of microstructure on oxygen semi-permeation performance of perovskite membranes: Understanding of oxygen transport mechanisms, *Journal of Power Sources*. 324 (2016) 774–779. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.009>.
- [6] H. Pan, L. Li, X. Deng, B. Meng, X. Tan, K. Li, Improvement of oxygen permeation in perovskite hollow fibre membranes by the enhanced surface exchange kinetics, *Journal of Membrane Science*. 428 (2013) 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.10.020>.
- [7] X. Tan, Z. Wang, H. Liu, S. Liu, Enhancement of oxygen permeation through  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  hollow fibre membranes by surface modifications, *Journal of Membrane Science*. 324 (2008) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.008>.
- [8] J. Gorauski, Ø.F. Lohne, D.S. Lagergren, E.T. Wefring, K. Wiik, Oxygen permeation in symmetric and asymmetric  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Journal of the European Ceramic Society*. 36 (2016) 1427–1434. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.004>.
- [9] J.M. Serra, J. Garcia-Fayos, S. Baumann, F. Schulze-Küppers, W.A. Meulenbergh, Oxygen permeation through tape-cast asymmetric all- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  membranes, *Journal of Membrane Science*. 447 (2013) 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.030>.
- [10] I. García-Torregrosa, M.P. Lobera, C. Solís, P. Atienzar, J.M. Serra, Development of  $\text{CO}_2$  Protective Layers by Spray Pyrolysis for Ceramic Oxygen Transport Membranes, *Advanced Energy Materials*. 1 (2011) 618–625. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100169>.
- [11] A. Julian, E. Juste, P.M. Geffroy, V. Coudert, S. Degot, P. Del Gallo, N. Richet, T. Chartier, Elaboration of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$  (M=Ca, Sr and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing, *Journal of Membrane Science*. 333 (2009) 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.02.002>.
- [12] S.-Y. Jeon, H.-N. Im, B. Singh, M. Choi, Y.-S. Yoo, J.-H. Hwang, S.-J. Song, Oxygen permeation through dense  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite membranes: Catalytic

effect of porous  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  layers, *Ceramics International*. 41 (2015) 7446–7452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.064>.

[13] P.-M. Geffroy, A. Vivet, L. Guironnet, N. Richet, F. Rossignol, T. Chartier, Perovskite foams used in combination with dense ceramic membranes for oxygen transport membrane applications, *Ceramics International*. 44 (2018) 19831–19835. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.241>.

[14] F.M. Figueiredo, V.V. Kharton, A.P. Viskup, J.R. Frade, Surface enhanced oxygen permeation in  $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ceramic membranes, *Journal of Membrane Science*. 236 (2004) 73–80. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.02.008>.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Ce travail de thèse visait à mieux comprendre les propriétés de transport de l'oxygène à travers des membranes céramiques afin de développer des architectures de membranes présentant des flux de semi-perméabilité à l'oxygène élevés avec une bonne tenue mécanique à haute température. Pour répondre à cet objectif, ces travaux se sont articulés en deux parties. Nous avons tout d'abord étudié les propriétés de transport de l'oxygène pour deux familles de matériaux sans cobalt largement utilisés dans la littérature pour l'élaboration des membranes : les ferrites de lanthane et les ferrites de baryum. Puis, à partir des résultats obtenus, nous avons proposé et élaboré des architectures de membranes (figure 77).

Les ferrites de baryum contenant du strontium et du cobalt présentent des flux de semi-perméabilité à l'oxygène très élevés et sont ainsi très utilisées dans la littérature. Néanmoins, ces matériaux possèdent une résistance mécanique et des stabilités chimique et dimensionnelle très modestes à haute température. Cette faible stabilité chimique sous faible pression partielle d'oxygène est induite par la présence de cobalt.

Au cours de ces travaux de thèse, nous avons donc étudié la famille de matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ , en particulier les matériaux de membranes  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$ ,  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  et  $Ba_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$ . Les flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers ces membranes, supérieurs à  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ , sont élevés par rapport à ceux obtenus à partir de ferrites de lanthane, mais ces flux restent toutefois plus faibles que les flux obtenus pour une membrane  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$ . De plus, les flux obtenus à partir des membranes  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  et  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,2}Co_{0,8}O_{3-\delta}$  sont limités par la diffusion de l'oxygène à travers la membrane à haute température. Une étude de frittage a, en outre, montré que des transitions de phase avaient lieu au sein du matériau et pouvaient provoquer la fissuration de la membrane. Le module de Young trouvé pour ces matériaux  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  confirme la faible résistance mécanique de cette famille de matériaux de membranes.

Par la suite, des substitutions en site B par des cations (Y, Ga, ...) ont été réalisées pour la famille de matériaux  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ . Le dopage par de l'yttrium ou du gallium n'a cependant pas permis d'améliorer ni les flux de semi-perméabilité à l'oxygène ni la tenue mécanique de la membrane dans les conditions d'utilisation. En raison d'une tenue mécanique très modeste, cette famille de matériaux ne peut être utilisée en tant que matériaux de membranes. Toutefois, ces matériaux, en particulier  $Ba_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$  et  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ , présentent des cinétiques d'échanges de surface élevées et pourraient donc être utilisés en tant que matériaux de dépôt à la surface de la membrane dense.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la famille de matériaux  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ , en particulier les matériaux de membranes  $La_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ ,  $La_{0,7}Sr_{0,3}FeO_{3-\delta}$  et  $La_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{3-\delta}$ . Ces matériaux de membranes présentent un flux de semi-perméabilité à l'oxygène plus modeste, inférieur à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ . De plus, le flux à travers les membranes est gouverné par les échanges de surface du côté pauvre en oxygène. Par ailleurs, les modules de Young de cette famille de matériaux de membranes indiquent que ces matériaux, en particulier  $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  et  $La_{0,5}Sr_{0,5}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_{3-\delta}$ , présentent a priori une résistance mécanique plus élevée et peuvent donc être utilisés en tant que membrane dense.

Afin d'augmenter les flux de semi-perméabilité à l'oxygène des membranes  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ , nous avons travaillé sur deux catégories de membranes différentes :

- Les membranes symétriques constituées d'une membrane dense et d'un dépôt poreux de faible épaisseur en surface (un type d'architecture)
- Les membranes asymétriques constituées d'une membrane dense de faible épaisseur et d'une couche poreuse épaisse et/ou fine (deux types d'architectures)

Pour les membranes symétriques, nous avons constaté qu'un dépôt de  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$  élaboré par électrophorèse à la surface de la membrane permettait effectivement d'augmenter de façon significative les cinétiques d'échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane et ainsi le flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane.

Pour les membranes asymétriques, plusieurs résultats ont pu être observés. D'une part, la nature de l'agent porogène, et donc la microstructure poreuse, peut avoir une influence sur les performances de semi-perméabilité à l'oxygène de la membrane. Dans notre cas, la farine de bois, comme agent porogène, améliore l'homogénéité de la couche poreuse et l'interconnexion des pores par rapport à l'utilisation d'amidon de maïs comme agent porogène. D'autre part, nous avons constaté dans ces travaux de thèse qu'une couche poreuse de faible épaisseur en contact avec le côté pauvre en oxygène améliorerait significativement les échanges de l'oxygène entre le gaz et la surface de la membrane. En revanche, contrairement à ce qui est observé dans la littérature, les flux de semi-perméabilité à l'oxygène obtenus n'augmentent pas ou peu si la couche poreuse est en contact avec le côté riche en oxygène, car ceux-ci sont limités par les échanges de surface du côté pauvre en oxygène.

### *Limites technologiques des membranes céramiques et perspectives :*

Afin d'améliorer davantage la diffusion gazeuse à travers la couche poreuse développée dans les architectures de membranes « denses-poreuses », plusieurs voies d'amélioration peuvent être envisagées :

- Etude de l'impact de la taille, de la forme et de l'agencement des pores dans la couche poreuse sur le flux d'oxygène à travers l'architecture de membrane.
- Orientation de la farine de bois ou des fibres de carbone afin d'obtenir des canaux de porosité parallèle.
- Structuration de la couche poreuse à la sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam, en anglais*).

Par ailleurs, l'architecture de membrane présentant les meilleurs flux de semi-perméabilité à l'oxygène contient actuellement une couche dense dont l'épaisseur est de 150-250  $\mu\text{m}$ . Le flux d'oxygène à travers cette architecture est limité par la diffusion de l'oxygène à travers la membrane (et non les cinétiques d'échanges de surface). Par conséquent, en vue d'améliorer davantage le flux, l'épaisseur de la membrane doit être encore diminuée. Actuellement, plusieurs méthodes de mise en forme, dont le coulage en bande, peuvent être utilisées pour obtenir des couches très fines de 10-30  $\mu\text{m}$ . Cependant, les matériaux utilisés dans la conception des membranes denses nécessitent une épaisseur minimale de 100-150  $\mu\text{m}$  afin de garantir la tenue mécanique de la couche dense après la montée ou la descente éventuelle en température. En-dessous de cette épaisseur, la tenue mécanique de la membrane reste très faible et la couche dense risque de se fissurer.

Ainsi, il serait intéressant de développer des membranes denses « dual-phase » (association d'un conducteur mixte et d'un conducteur ionique) de faibles épaisseurs, qui possèdent des performances mécaniques et électrochimiques élevées, ou de nouveaux conducteurs mixtes présentant une tenue mécanique plus importante et/ou une conductivité ionique plus élevée si l'on souhaite augmenter significativement les flux de semi-perméabilité à l'oxygène à travers la membrane. Par exemple, les nickelates, comme le matériau  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , présentent une tenue mécanique élevée et une conductivité ionique élevée dans certaines directions de l'espace.

Bilan des résultats et des flux de semi-perméabilité à l'oxygène à 900°C obtenus lors de ces travaux de thèse :

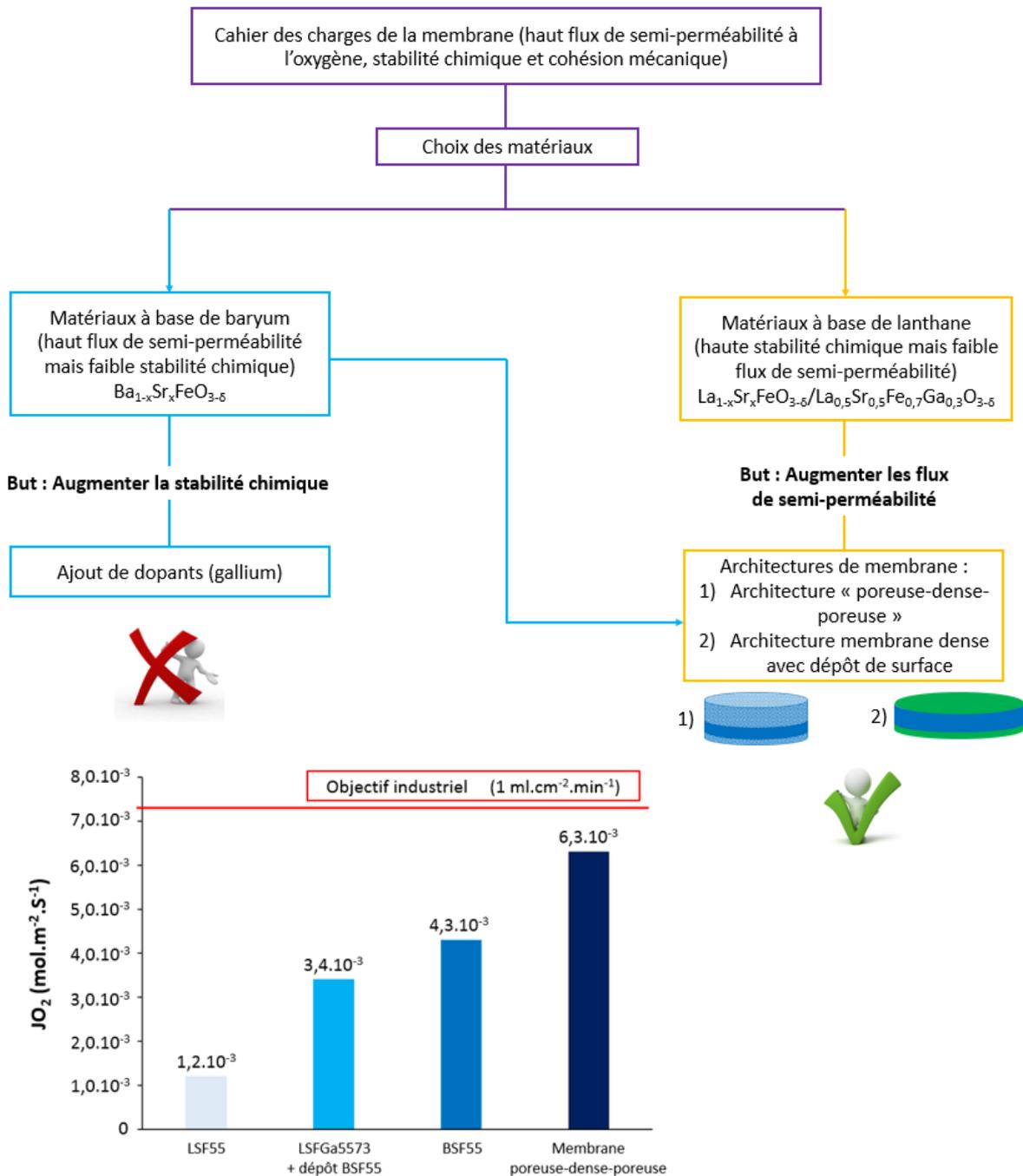


Figure 77 : Bilan de la démarche et des résultats obtenus lors de ces travaux de thèse

La figure 77 illustre la démarche utilisée au cours de cette thèse et les principaux résultats obtenus. Les flux de semi-perméabilité à l'oxygène à 900°C obtenus dans ce travail sont également présentés. Le flux d'oxygène le plus élevé est obtenu pour l'architecture poreuse-dense-poreuse élaborée dans la partie IV. La valeur de flux d'oxygène obtenue est proche de celle fixée par le cahier des charges industriel mais reste toutefois inférieure.

## Publications

---

- E. Deronzier, T. Chartier, P-M. Geffroy, *Oxygen semi-permeation properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskite membranes under high oxygen gradient*, Published online by Cambridge University Press: 28 August 2020
- E. Deronzier, T. Chartier, P-M. Geffroy, *Oxygen semi-permeation properties of  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskite membranes*, (en cours de soumission)
- E. Deronzier, T. Chartier, P-M. Geffroy, *Impact of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  membrane design on oxygen semi-permeation flux*, (en preparation)
- P-M. Geffroy, E. Deronzier, J. Gillibert, P. Munch, T. Chartier, J. Fouletier, *Determination of Oxygen Diffusion and Surface Exchange Coefficients of Mixed Ionic-Electronic Conductors by Oxygen Semi-Permeation Methods*, Journal of The Electrochemical Society 167(6):064503, 2020

## Communications orales

---

- E. Deronzier, L. Guironnet, P-M. Geffroy, N. Tessier-Doyen, A. Boulle, N. Richet, T. Chartier, *IMPACT DE LA RUGOSITE DE SURFACE SUR LES PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DE  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$* , GFC, Bordeaux, France, 21-23 Mars 2018, Communication orale
- E. Deronzier, L. Guironnet, P-M. Geffroy, N. Tessier-Doyen, A. Boulle, N. Richet, T. Chartier, *IMPACT OF THE SURFACE ROUGHNESS ON THE OXYGEN SEMI-PERMEATION PERFORMANCES OF  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$  PEROVSKITE MEMBRANES*, Electroceramics XVI, Hasselt, Belgique, 9-12 Juillet 2018
- E. Deronzier, P-M. Geffroy, N. Richet, T. Chartier, *COMPREHENSION DES MECANISMES DE TRANSPORT DE L'OXYGENE A TRAVERS DES CONDUCTEURS MIXTES*, PLUMEE 2019, Limoges, France, 10-12 Avril 2019
- E. Deronzier, P-M. Geffroy, N. Richet, T. Chartier, *Understanding the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane*, ECerS, Turin, Italie, 16-20 Juin 2019

## Nomenclature des symboles

### Conductivité

$\sigma_{\text{él}}$  : Conductivité électronique  $\text{S.cm}^{-1}$

$\sigma_{\text{ion}}$  : Conductivité ionique  $\text{S.cm}^{-1}$

### Constante physique

F : Constante de Faraday  $\text{C.mol}^{-1}$

R : Constante des gaz parfaits  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

L : Constante de proportionnalité  $\text{m.s}^{-1}$

### Diffusion

$C_{\text{O}}$  : Concentration molaire moyenne d'oxygène  $\text{mol.cm}^{-3}$

$C_{\text{V}}$  : Concentration molaire moyenne des lacunes d'oxygène  $\text{mol.cm}^{-3}$

D : Coefficient de diffusion dans le volume  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

$D_{\text{O}}$  : Coefficient de diffusion volumique de l'oxygène  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

$D^*$  : Coefficient de diffusion de l'oxygène (échange isotopique)  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

$D_{\text{V}}$  : Coefficient de diffusion des lacunes  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

$D_{\text{V}}^{\circ}$  : Coefficient de diffusion des lacunes à une température de référence  $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$

### Echanges de surface

k : Coefficient d'échanges de surface  $\text{cm.s}^{-1}$

$k_0$  : Coefficient de diffusion intrinsèque à travers la surface  $\text{cm.s}^{-1}$

$k_{\text{d}}$  : Coefficient de désorption d'oxygène  $\text{cm.s}^{-1}$

$k_{\text{i}}$  : Coefficient d'adsorption d'oxygène  $\text{cm.s}^{-1}$

$k^{\circ}$  : Coefficient d'échanges de surface à  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$   $\text{cm.s}^{-1}$

$k^*$  : Coefficient d'échanges de surface (échange isotopique)  $\text{cm.s}^{-1}$

### Membrane

L : Epaisseur de la membrane  $\text{mm}$

S : Surface d'échanges avec l'atmosphère de la membrane  $\text{m}^2$

$\rho$  : Masse volumique  $\text{g.cm}^{-3}$

### Propriétés mécaniques

E : Module de Young  $\text{GPa}$

$V_{\text{L}}$  : Vitesse de l'onde longitudinale  $\text{m.s}^{-1}$

$V_{\text{T}}$  : Vitesse de l'onde transversale  $\text{m.s}^{-1}$

### Transport de l'oxygène

$a_{\text{O}}$  : Activité chimique de l'oxygène à la surface du matériau

$\Delta\mu_{\text{O}_2}$  : Différence de potentiels chimiques d'oxygène  $\text{kJ.mol}^{-1}$

$E_{\text{a}}$  : Energie d'activation  $\text{kJ.mol}^{-1}$

$\Delta E$  ou E : Force électromotrice  $\text{mV}$

$D_{\text{Ar}}$  : Flux d'Argon  $\text{L.s}^{-1}$

$j_{\text{des}}$  : Flux de désorption d'oxygène  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

$j_{\text{O}_2}$  : Flux de semi-perméabilité d'oxygène à travers la membrane  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

$p_{\text{O}_2}$  : Pression partielle d'oxygène  $\text{atm}$

n : Valeur fractionnaire qui dépend de la nature de l'état de transition et de la composition du matériau

T : Température  $\text{K}$

$V_{\text{m}}$  : Volume molaire du gaz  $\text{L.mol}^{-1}$

## **Etude et optimisation des propriétés de transport de l'oxygène à travers des matériaux conducteurs mixtes pour la production d'énergie décarbonée**

---

Les conducteurs mixtes ioniques et électroniques sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications, et notamment comme matériau d'électrodes pour les piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ou comme matériaux membranaires pour la séparation et la production d'oxygène. Cependant, les flux de semi-perméabilité à l'oxygène obtenus par la technologie membranaire ne sont pas suffisamment importants actuellement pour répondre aux besoins industriels.

L'enjeu de ces travaux de thèse a donc été de mieux comprendre la nature des mécanismes de transport de l'oxygène à travers les membranes céramiques afin d'améliorer leurs flux de semi-perméabilité à l'oxygène. Les propriétés de transport de l'oxygène de matériaux pérovskites à base de lanthane ou de baryum ont ainsi été caractérisées à partir d'un appareil original mis au point au laboratoire. Dans un deuxième temps, de nouvelles architectures de membranes ont été élaborées et caractérisées en termes de semi-perméabilité à l'oxygène.

---

Mots-clés : membrane céramique, conducteur mixte, semi-perméabilité à l'oxygène, cinétiques d'échanges de surface, diffusion volumique, architecture, dépôt, support poreux

## **Study and optimization of the oxygen transport properties through mixed-conductor materials for carbon-free energy production**

---

Mixed ionic and electronic conductors (MIEC) are used in numerous areas, such as cathode materials for the solid oxide fuel cells (SOFC) or as membrane materials for the oxygen gas separation. However, currently, oxygen semi-permeation fluxes produced by ceramic membranes are too low for potential industrial applications.

Our study focuses on the better understanding of the oxygen transport mechanisms through the ceramic membranes in order to improve the oxygen semi-permeation fluxes through the membrane. The oxygen transport properties of lanthanum-based or barium-based perovskite materials are characterized and studied by a new and original setup. Then, new architectures of membranes are developed and their electrochemical performances are characterized.

---

Keywords : ceramic membrane, mixed conductor, oxygen semi-permeation, surface exchanges kinetics, bulk diffusion, architecture, coating, porous support

