

## UNDERSTANDING OF OXYGEN TRANSPORT MECHANISMS THROUGH DENSE PEROVSKITE CERAMIC MEMBRANES

GUIRONNET LAURE<sup>13</sup>, GEFROY PIERRE-MARIE<sup>1</sup>, RICHEL NICOLAS<sup>2</sup>,  
CHARTIER THIERRY<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire SPCTS-CNRS UMR7315, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges, France

<sup>2</sup>Air Liquide CRCD, BP126, 78354 Jouy Josas, France

<sup>3</sup>ADEME, BP90406 – 20 rue du Grésillé, 49004 Angers, France

**Abstract:** For last decades, important research activities have led to the improvement of electrochemical devices for energy production. Our last researches lead us to the development of a specific experimental setup which allows the determination of the oxygen activity of the membrane surfaces and in gas. These measurements of oxygen activities at the membranes surfaces give us essential data for the better understanding of the membrane surface oxygen exchange mechanisms corresponding to the determining rate step of oxygen transport through the dense ceramic membranes.

**Keywords:** ceramic membrane, perovskite, mixed conductor, oxygen semi-permeation, surface exchange mechanism, bulk diffusion, coating, synthesis.

### 1. INTRODUCTION

Depuis quelques années, le développement de matériaux conducteurs mixtes, ionique et électronique (MIEC), connaît un grand intérêt. Ces matériaux peuvent être utilisés dans de nombreux domaines et notamment pour le développement d'électrodes pour les piles à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) et des réacteurs catalytiques membranaires (CMR).

Des travaux récents [1] ont permis de mettre en évidence que la microstructure du matériau a une forte influence sur les cinétiques d'échanges de l'oxygène à la surface de la membrane et de diffusion de l'oxygène à travers la membrane. Par exemple, le coefficient de diffusion du matériau de membrane augmente avec la taille des grains tandis que les cinétiques d'échanges de surface augmentent lorsque la taille des grains diminue. La microstructure idéale du matériau de membrane correspond donc à des gros grains dans le volume ( $> \mu\text{m}$ ) de la membrane et de petits grains à la surface ( $\sim$ centaines de nm) de la membrane. Nous avons donc envisagées d'améliorer les cinétiques d'échanges à la surface des membranes à l'aide d'un dépôt de particules ultra-divisées (figure 1).

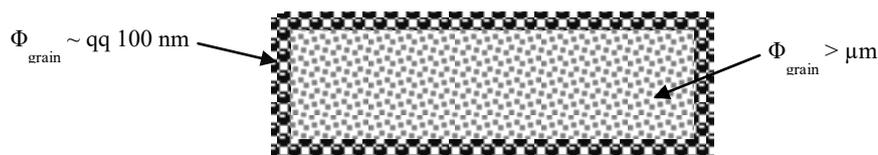


Fig.1. Schématisation du concept d'architecture idéale d'une membrane performante en termes d'échanges. Nos travaux visent à étudier l'influence de la microstructure et de la nature du dépôt sur les flux de semi-perméation à l'oxygène et les cinétiques d'échanges de surface avec l'oxygène sur chaque face de la membrane (côté air et côté appauvri en oxygène). Cette étude nous a donc amenée à élaborer des dépôts mésostructurés, permettant ainsi d'améliorer les cinétiques d'échanges de surface. Nous avons volontairement étudié deux matériaux possédant des mécanismes limitant le transport de l'oxygène de natures très différentes,

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ . Les dépôts ont été réalisés par le procédé de dip coating (ou trempage) avec un sol composé de précurseurs et d'un surfactant principalement. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des particules ultra-divisées de l'ordre de 300 à 500 nm à la surface de nos membranes.

## 2. MONTAGE EXPERIMENTAL

### 2.1. Synthèse des poudres pérovskite

#### 2.1.1. Synthèse par réaction à l'état solide

Les poudres de pérovskites  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  et  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$  sont synthétisées à partir de précurseurs de type oxyde ou carbonate ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrCO}_3$ ) par une réaction à l'état solide à haute température. Les précurseurs sont pesés en fonction de la stœchiométrie souhaitée, et sont mélangés par attrition pendant 3h dans de l'éthanol puis séchés et calcinés à 1000°C pendant 2h, afin d'obtenir une structure pérovskite. La poudre est de nouveau attritée pendant 3h dans de l'éthanol afin d'obtenir une distribution granulométrique monomodale de grains et de l'ordre de 1µm.

#### 2.1.2. Préparation du sol de pérovskite

Le protocole de synthèse de particules ultra-divisées a été développé par Vivet et al. [2]. Il consiste à solubiliser un surfactant (Pluronic F127) dans une solution d'éthanol absolu et d'ammoniacale. Cette solution est ensuite chauffée à 70°C pendant 1h et les vapeurs sont condensées en solution à l'aide d'un chauffage à reflux. Au même moment, les nitrates précurseurs sont solubilisés dans de l'eau déminéralisée et introduits au goutte à goutte dans la solution. Le mélange final est chauffé 1h et refroidi jusqu'à température ambiante afin d'obtenir le sol.

### 2.2. Elaboration des membranes multicouches

#### 2.2.1. Procédé de coulage en bande

Les membranes sont élaborées par coulage en bande [3]. La suspension de coulage est dans un premier temps élaborée à partir (i) de la poudre de pérovskite, synthétisée par réaction à l'état solide, (ii) d'un solvant organique, le MEK éthanol, et (iii) d'un dispersant de type ester phosphorique (BeycoStat CP 213) [4]. Après homogénéisation et afin d'obtenir les paramètres rhéologiques nécessaires au coulage en bande, mais aussi à la tenue de la bande après séchage, un plastifiant, le dibutyl phtalate et un liant, le Degalan LP 51/07 sont ajoutés à la suspension. La bande obtenue après coulage est séchée et poinçonnée sous forme de disques de 30mm de diamètre. Les disques sont ensuite empilés et thermocompressés à 70°C et sous une pression de 50MPa. Les disques thermocompressés subissent un cycle de déliantage et de frittage, en vue d'obtenir une membrane dont la masse volumique relative est supérieure à 95%.

#### 2.2.2. Dépôt de particules ultra-divisées par dip coating

Le dépôt de particules ultra-divisées est réalisé grâce au procédé de dip coating à partir d'un sol [2, 5]. La membrane dense est introduite dans le sol de pérovskite puis retirée à vitesse constante (10mm/s). Après le dip coating, la membrane est séchée à température ambiante quelques heures afin de former un gel. Pour finir, la membrane subit un cycle de calcination jusqu'à 1000°C pendant une heure, avec une rampe de montée lente de 1°C/min, afin de former la phase pérovskite et assurer la cohésion du dépôt sur le substrat. L'épaisseur des dépôts obtenus est de l'ordre de 50µm.

### 2.3. Mesure du flux de semi-perméation d'oxygène et de l'activité de l'oxygène

La Figure 2 présente le dispositif expérimental permettant de mesurer le flux de semi-perméation d'oxygène ainsi que l'activité chimique de l'oxygène sur chaque face de la membrane. La membrane est scellée entre deux tubes d'alumine à l'aide de deux joints en or. Le scellement s'effectue à 960°C en écrasant les 2 joints d'or sous une faible pression. De chaque côté de la membrane se trouvent les chambres 1 et 2. La chambre 1 en bas est balayée par un flux d'air, c'est-à-dire sous atmosphère riche en oxygène (100 mL.min<sup>-1</sup>) et la chambre 2 en haut est balayée par un flux d'argon, atmosphère pauvre en oxygène (200 mL.min<sup>-1</sup>). Ce gradient de pression partielle d'oxygène à travers la membrane est la force motrice de la diffusion de l'oxygène à travers la membrane et conduit à un flux d'oxygène à travers la membrane de l'atmosphère riche vers l'atmosphère pauvre en oxygène. La chambre 3 contient un gaz inerte afin d'éviter les fuites latérales d'oxygène.

La pression partielle d'oxygène dans le gaz en entrée et en sortie est mesurée grâce à des capteurs potentiométriques d'oxygène. Les mesures s'effectuent d'abord par paliers de 25°C de 980°C à 800°C puis par paliers de 50°C de 800°C à 500°C. Les pressions partielles d'oxygène sont calculées à partir des mesures d'activité selon la loi de Nernst. Ainsi, la mesure de la pression partielle d'oxygène à la sortie de la chambre 2,  $P_{2\text{sortie}}$ , permet de calculer le flux de semi-perméation d'oxygène à partir du débit de gaz (200 ml/minute). Sur chaque face de la membrane, une pointe en zircone ainsi qu'une électrode d'or permettent de déterminer l'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane.

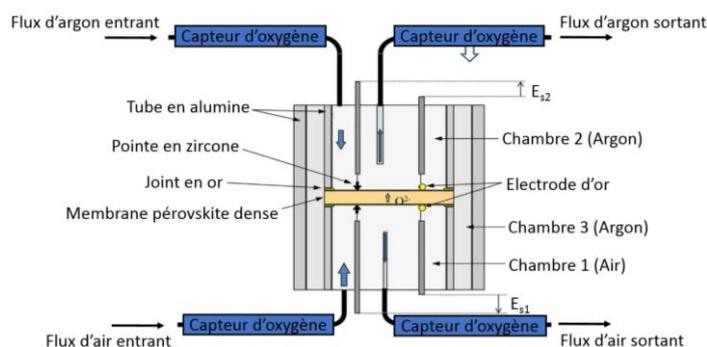


Fig.2. Schéma du dispositif expérimental de mesure de flux et d'activité de l'oxygène

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les performances de semi-perméation de l'oxygène ont été mesurées sur des membranes pérovskite denses recouvertes par différentes couches de matériaux à structure pérovskite comme le montre le tableau 1.

Tableau 1. Désignation des différentes architectures de membrane étudiées lors de cette étude

Type de membrane	Sans dépôt	Dépôt $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	Dépôt $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	LSFCo 6482	LSFCo 6482 + sol LSFCo 6482	LSFCo 6482 + sol LSFG 5573
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	LSFG 5573	LSFG 5573 + sol LSFCo 6482	LSFG 5573 + sol LSFG 5573

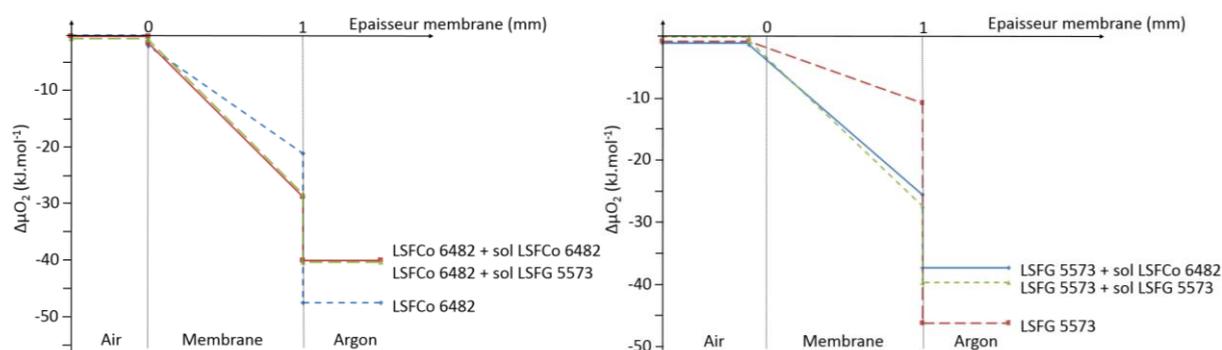


Fig.3. Profils de l'activité de l'oxygène à travers la membrane

La figure 3 représente le gradient du potentiel chimique de l'oxygène à travers les différentes membranes avec et sans dépôt. Ce type de profil permet de déterminer clairement la nature du mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Ainsi, le flux d'oxygène à travers la membrane LSFG 5573 sans dépôt est limité par les échanges de surface côté pauvre en oxygène, ce qui se traduit par un saut d'activité de l'oxygène important à la surface de la membrane côté pauvre en oxygène. Par contre, le flux d'oxygène à travers la membrane LSFCo 6482 est limité à la fois par les échanges de surface du côté pauvre en oxygène et la diffusion en volume, ce qui se traduit par un saut du potentiel chimique de l'oxygène du même ordre de grandeur aussi bien à travers le volume de la membrane qu'à sa surface. Il est donc possible pour ces deux matériaux de membrane d'améliorer leurs performances électrochimiques, et notamment le flux d'oxygène en améliorant les cinétiques d'échanges de surface. De plus, les coefficients d'échanges de surface de l'oxygène indiquent que les cinétiques d'échanges à la surface du matériau LSFCo 6482 sont plus importantes que celles du matériau LSFG 5573 pour des tailles de grains équivalentes. Cependant, le matériau LSFG 5573 présente un coefficient de diffusion en volume plus élevé que celui du matériau LSFCo 6482 (tableau 2).

Tableau 2. Coefficients de diffusion à l'oxygène mesurés pour les matériaux LSFCo 6482 et LSFG 5573

Matériau	LSFCo 6482	LSFG 5573
$D_o$ (cm <sup>2</sup> /s)	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$

Quelle que soit la nature du matériau déposé, le dépôt de particules ultra-divisées permet d'améliorer les cinétiques d'échange de surface de façon très significative (figure 4 B). La diffusion en volume de l'oxygène devient ainsi le mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers les membranes recouvertes d'un dépôt de particules ultra-divisées (figure 3). La figure 4 A) présente l'impact des différentes architectures de membranes sur le flux d'oxygène à travers la membrane. Le meilleur flux d'oxygène est obtenu pour une membrane LSFG 5573 recouverte d'un dépôt de LSFCo 6482. Ce résultat était prédictible, car le matériau LSFCo6482 présente le coefficient d'échanges de surface le plus élevé (figure 4) et le matériau LSFG5573 présente le coefficient de diffusion le plus élevé (tableau 2).

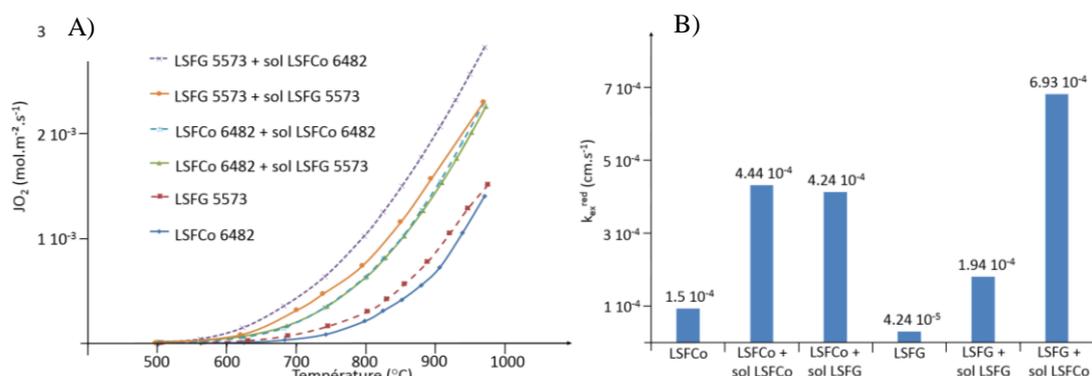


Fig.4. A) flux d'oxygène à travers la membrane en fonction de l'architecture de membrane, et B) coefficients d'échanges de surface de l'oxygène calculés à partir des mesures d'activités de l'oxygène à la surface de membrane pour les différentes architectures de membrane réalisées

#### 4. CONCLUSIONS

Les dépôts de particules ultra-divisées appliqués par dip coating à partir d'un sol ont permis d'améliorer les performances de semi-perméation à l'oxygène des différentes membranes étudiées. Le dépôt de particules ultra-divisées a permis en particulier d'augmenter les cinétiques d'échanges de surface du côté pauvre en oxygène de la membrane. L'architecture de membrane la plus prometteuse correspond à une membrane dense du matériau LSFG 5573 avec un dépôt du matériau LSFCo 6482 constitué de grains fins (300-500 nm), qui est le matériau présentant le coefficient d'échanges de surface à l'oxygène le plus élevé. Nous observons i) qu'il est possible d'améliorer les performances des membranes en sélectionnant à la fois la nature et la microstructure du matériau à la surface de la membrane, et ii) qu'une diminution de la taille des grains est favorable à une augmentation des cinétiques d'échanges de surface à l'oxygène indépendamment de la nature du matériau.

#### RÉFÉRENCES

- [1] Reichmann, M., Développement de membranes céramiques à architecture optimisée pour l'oxycombustion, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2014.
- [2] Vivet, A., Geffroy, P.-M., Thune, E., Bonhomme, C., Rossignol, F., Richet, N., Chartier, T., New route for high oxygen semi-permeation through surface-modified dense  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3.5}$  perovskite membranes, Journal of Membrane Science, 454, 2014, 97-108.
- [3] Chartier, T., Tape casting, The Encyclopedia of Advanced Materials, vol.4, 1994, 1763-1767.
- [4] Juste, E., Julian, A., Etchegoyen, G., Geffroy, P.-M., Chartier, T., Richet, N., Del Gallo, P., Oxygen permeation, thermal and chemical expansion of  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3.5}$  perovskite membranes, Journal of Membrane Science, 319, 2008, 185.
- [5] Baqué, L., Serquis, A., Microstructural characterization of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.5}$  films deposited by dip coating, Applied Surface Science, 254, 2007, 213-218.