

## UNDERSTANDING OF THE OXYGEN TRANSPORT MECHANISMS THROUGH A MIXED-CONDUCTOR MEMBRANE

DERONZIER EVA<sup>1</sup>, GEFFROY PIERRE-MARIE<sup>1</sup>, RICHET NICOLAS<sup>2</sup>,  
CHARTIER THIERRY<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** For several decades, numerous mixed-conductor materials have been studied as membrane material or electrodes for SOFC technology. Our study focuses on recent progress about a better understanding of oxygen transport mechanisms through the ceramic membrane for air separation. Thus, this work has led to the development of a new setup, which allows to measure oxygen electrochemical activity on the membrane surface in working conditions. This original setup provides essential information for the understanding of the oxygen exchange mechanisms on membrane surface.

**Key words:** ceramic membrane, perovskite, mixed conductor, oxygen semi-permeation, surface exchange mechanisms, bulk diffusion, synthesis.

### 1. INTRODUCTION

La compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène à travers une membrane destinée à la séparation de l'oxygène de l'air est nécessaire pour le développement de nouveaux systèmes de production d'oxygène moins énergivores et plus écologiques que les procédés actuels. Ces mécanismes de transport reposent sur la conduction ionique et électronique du matériau de membrane. Cependant, le matériau de membrane doit répondre à trois critères: des performances de semi-perméation à l'oxygène élevées, une bonne stabilité chimique et une bonne tenue mécanique à haute température et sous une large gamme de valeurs de pression partielle d'oxygène. Actuellement, les mécanismes de transport de l'oxygène ne sont pas bien cernés, et les formalismes associés aux mécanismes de transport, en particulier les échanges de surface entre l'oxygène et la membrane, présentent des divergences avec les données expérimentales rapportées dans la littérature [1].

Dans ce contexte, un montage original a été développé au laboratoire. Ce montage permet d'évaluer les performances électrochimiques des conducteurs mixtes proches des conditions de fonctionnement. Ces performances électrochimiques dépendent des propriétés du matériau utilisé, c'est à dire, de sa conductivité ionique (et ainsi de la diffusion en volume de l'oxygène) et de ses coefficients d'échanges de surface. L'originalité de ce montage repose sur la possibilité de dissocier les étapes de transport de l'oxygène à travers la membrane et de mesurer les coefficients de diffusion volumique de l'oxygène et d'échanges de surface du matériau de membrane.

De nombreux matériaux ont donc été étudiés et classés en fonction de ces caractéristiques dans l'optique de trouver un matériau prometteur. Geffroy et al. [2] et Vivet et al. [3] ont montré que  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$  est le matériau présentant un bon compromis entre une semi-perméation à l'oxygène élevée et une stabilité chimique et dimensionnelle sous une gamme de valeurs de pression partielle d'oxygène variant de 0.21 à  $10^{-19}$  atm et à des températures supérieures à 700°C. D'une façon générale, les matériaux présentant un flux de semi-perméation à l'oxygène très élevé ne possèdent pas une stabilité chimique et dimensionnelle adaptée sous une faible pression partielle d'oxygène : tel est le cas de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  qui contient du cobalt. En effet, la tendance actuelle est de supprimer le cobalt des conducteurs mixtes afin d'améliorer la stabilité du matériau.

Ainsi, nos travaux visent à étudier les flux de semi-perméation à l'oxygène à travers les conducteurs mixtes sans cobalt de composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, \dots, 0.9, 1$ ) noté BSF dans ce travail. La diffusion volumique de l'oxygène et les cinétiques d'échanges de surface à l'oxygène sur chaque face de la membrane (côtés riche et pauvre en oxygène) sont également mesurées afin de déterminer l'étape limitante du transport de

l'oxygène à travers la membrane. Cette étude nous a donc amené à synthétiser de nouveaux conducteurs mixtes par voie citrate et à trouver un protocole de frittage adapté en vue d'obtenir une membrane dense (supérieure à 95%).

## 2. PARTIE EXPERIMENTALE

### 2.1. Synthèse de la poudres pérovskite

Les poudres de pérovskites BSF sont synthétisées à partir de précurseurs de type nitrate par une réaction avec de l'acide citrique. Les précurseurs sont pesés en fonction de la stœchiométrie souhaitée, et sont dissous dans un volume d'eau osmosée sous agitation. Après homogénéisation de la solution, l'acide citrique est ajouté à la solution. Au cours de la synthèse, le pH est contrôlé, celui-ci doit être compris entre 9 et 9,5 pour éviter la précipitation d'un sel métallique. Ces paramètres permettent d'obtenir un sol et un gel limpides. Le pH est ajusté par l'ajout d'ammoniaque. Une fois la valeur de pH requise atteinte, le solvant est évaporé jusqu'à la formation d'un gel. Pour cela, la solution est chauffée à 150°C sur une plaque chauffante, toujours sous agitation, puis la décomposition du gel à 350-380°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°C pendant 5 h afin d'obtenir la phase pérovskite.

### 2.2. Préparation des membranes

Les membranes sont préparées par le procédé de coulage en bande. Dans un premier temps, la poudre est désagglomérée au broyeur planétaire, à une vitesse élevée, dans un solvant organique, le MEK-éthanol avec un dispersant de type ester phosphorique (BeycoStat CP213). Puis, dans un deuxième temps, le liant (le Dégalan LP5107) et le plastifiant (le dibutyle phtalate) sont ajoutés à la suspension pour obtenir le comportement rhéologique adapté à la mise en forme par coulage en bande et pour apporter une certaine tenue à la bande après séchage. La suspension ainsi préparée peut ensuite être mise en forme par coulage en bande. La bande est coulée sur du papier Mylar, laissée à sécher dans le banc de coulage et est ensuite poinçonnée en pastilles de 30 mm de diamètre qui sont empilées dans une matrice de pressage chauffée afin d'obtenir des membranes ayant une épaisseur d'environ 1,5 mm après frittage. Les membranes sont ensuite déliantées et frittées afin d'obtenir une densité relative supérieure à 95%.

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

La figure 1 représente le montage expérimental utilisé pour mesurer le flux de semi-perméation à l'oxygène ainsi que l'activité chimique de l'oxygène à la surface de la membrane. La membrane est scellée entre deux tubes en alumine grâce à des joints en or. Le scellement est effectué à 960°C en écrasant les deux joints en or. La membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène : la chambre 1, en bas, est balayée par un flux d'air de 100 mL.min<sup>-1</sup>, atmosphère riche en oxygène et la chambre 2, en haut, est balayée par un flux d'argon de 200 mL.min<sup>-1</sup>, atmosphère pauvre en oxygène. Ce gradient de pression à travers la membrane constitue la force motrice pour la diffusion de l'oxygène : un flux d'oxygène sous forme d'ions O<sup>2-</sup> traverse la membrane du côté riche vers l'atmosphère pauvre en oxygène tandis qu'un flux d'électrons circule en sens inverse afin de conserver l'électro-neutralité du système. La troisième chambre autour est balayée par de l'argon et permet d'éviter les fuites d'oxygène.

Entre 600°C et 1000°C, la teneur en oxygène dans le gaz en entrée et en sortie est mesurée grâce à des capteurs d'oxygène en zircon. Ces capteurs d'oxygène fournissent une force électromotrice (noté E) qui permet de calculer les pressions partielles d'oxygène à partir de la loi de Nernst. Ainsi, les flux de semi-perméation d'oxygène obtenus à travers la membrane peuvent être calculés à partir des pressions partielles d'oxygène en sortie et en entrée de la chambre 2. Dans les deux chambres 1 et 2, un système de microélectrodes constitué d'une électrode d'or et d'une micro-pointe en zircon permet de mesurer l'activité de l'oxygène à la surface de la membrane.

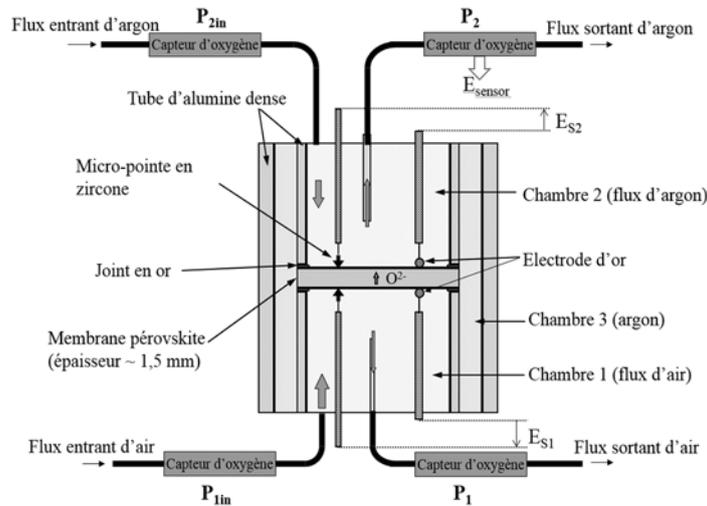


Fig. 1. Schéma du montage de mesure de flux et d'activité de l'oxygène

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

Une étude de frittage a été menée sur les compositions  $Ba_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  (avec  $x$  compris entre 0,5 et 0,9) en vue d'obtenir des membranes denses à plus de 95%. Les résultats des courbes dilatométriques indiquent que pour certaines compositions (en particulier quand  $x = 0,7$  et  $0,6$ ), le matériau présente un gonflement important à environ  $200^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ , et les analyses par diffraction des rayons X en température montrent que ce gonflement est probablement lié à un changement de phase du matériau. Ainsi, la montée en température pour ces compositions est de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  afin d'éviter toute fissuration du matériau.

Les performances de semi-perméation à l'oxygène sont mesurées sur des membranes pérovskites denses à plus de 95%. La figure 2 (a) représente le gradient de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane de composition  $Ba_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$  noté BSF 55. La mesure du gradient de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane permet de déterminer clairement la nature du mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. Ainsi, aux températures supérieures et égales à  $700^\circ\text{C}$ , le flux d'oxygène à travers la membrane BSF 55 est limité par la diffusion volumique de l'oxygène, ce qui se traduit par un gradient d'activité de l'oxygène important à travers le volume de la membrane. L'énergie d'activation peut également être calculée à partir de la mesure du flux (fig. 2 (b)). Nous pouvons observer un changement de pente vers  $650^\circ\text{C}$  qui traduit un changement de mécanisme limitant le transport de l'oxygène à travers la membrane. En effet, en dessous de cette température, le flux de semi-perméation à l'oxygène est majoritairement limité par les mécanismes d'échanges de surface avec l'oxygène.

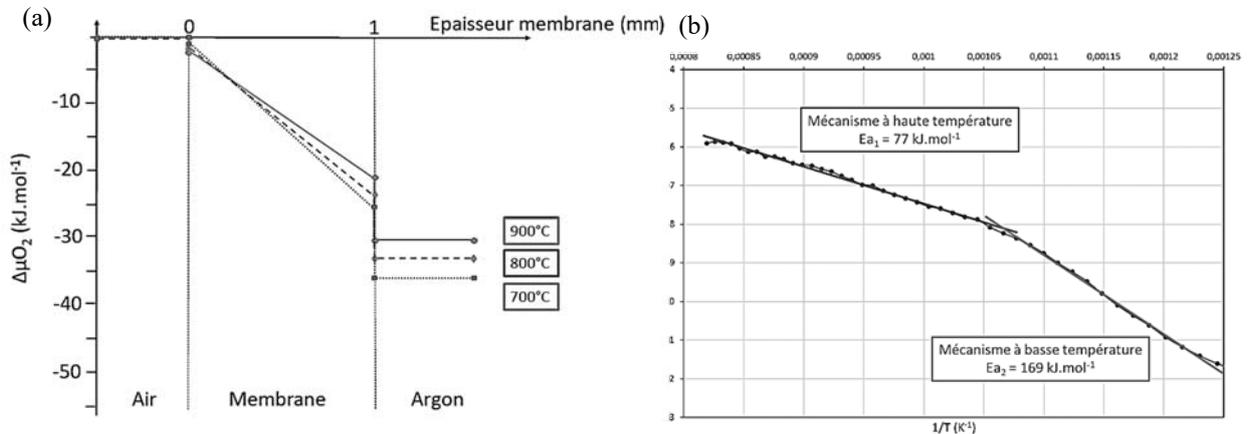


Fig. 2. (a) Profil de l'activité de l'oxygène à travers la membrane à  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  et (b) Courbe représentant  $\ln(J_{O_2})$  en fonction de  $1/K$

Il est donc possible d'améliorer le flux d'oxygène en diminuant l'épaisseur de la membrane dense BSF. Par exemple, une nouvelle architecture de membrane constituée d'une membrane très fine et d'un support mécanique poreux, permettrait d'augmenter de manière très significative le flux d'oxygène à travers la membrane [4].

Nous avons comparé les performances du matériau BSF au matériau  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$  noté LSFG 5573 qui correspond au matériau présentant le meilleur compromis entre les trois critères de sélection des matériaux de membrane, et au matériau  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (noté LSFCo 6482), qui est le matériau de référence dans la littérature. Le tableau 1 présente les coefficients de diffusion volumique ( $D_{\text{O}}$ ) et d'échanges de surface ( $k_a$  : coefficient d'adsorption de l'oxygène et  $k_d$  : coefficient de désorption de l'oxygène) des trois matériaux à 900°C ainsi que le flux de semi-perméation à l'oxygène ( $J_{\text{O}_2}$ ) à travers les trois membranes.

Tableau 1 : Caractéristiques des matériaux de membrane BSF 55, LSFG 5573 et LSFCo 6482

Matériau	BSF 55	LSFG 5573 [4]	LSFCo 6482 [4]
$D_{\text{O}}$ ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ )	$7,90 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
$k_a$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
$k_d$ ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ )	$8,40 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$6,2 \cdot 10^{-7}$
→ $J_{\text{O}_2}$ ( $\text{mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$9,09 \cdot 10^{-4}$	$7,05 \cdot 10^{-4}$

Nous pouvons remarquer que les flux de semi-perméation à l'oxygène à travers les membranes de composition LSFCo 6482 et BSF 55 sont limités majoritairement par la diffusion en volume de l'oxygène contrairement à LSFG 5573. Néanmoins, le flux obtenu à travers une membrane de composition BSF 55 est nettement supérieur à ceux obtenus à partir des matériaux LSFG 5573 et LSFCo 6482. En effet, les coefficients d'échanges de surface de ce matériau sont largement supérieurs à ceux des deux autres.

#### 4. CONCLUSIONS

Dans la littérature, le matériau de membrane présentant les meilleurs flux de semi-perméation à l'oxygène est le matériau de composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ . Néanmoins, ce conducteur mixte n'est pas stable à haute température et sous faible pression partielle d'oxygène, et il contient du cobalt. Afin d'augmenter la stabilité des matériaux de membrane, nous avons choisi de travailler sur le matériau de composition  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Ce matériau a été synthétisé par voie citrate et les membranes ont été mises en forme par le procédé de coulage en bande. Les conditions de frittage ont été optimisées de manière à obtenir une membrane dense à plus de 95%. Les performances de semi-perméation à l'oxygène des membranes BSF obtenues ont ensuite été caractérisées à l'aide d'un montage spécifique et développé au laboratoire. Ainsi, les mesures obtenues montrent que le flux d'oxygène traversant la membrane BSF 55 est limité majoritairement par la diffusion en volume, comme pour le matériau LSFCo 6482 à haute température ( $> 650^\circ\text{C}$ ). Le matériau BSF 55 présente des flux de semi-perméation très élevés, bien supérieurs à LSFCo 6482 et à LSFG 5573. Ce matériau pourrait donc être utilisé pour l'élaboration de dépôts catalytiques en vue d'améliorer les cinétiques d'échanges de surface avec l'oxygène.

#### RÉFÉRENCES

- [1] 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
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Guironnet, L., « Compréhension de l'influence des paramètres microstructuraux sur les performances électrochimiques de conducteurs mixtes », Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2017