THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Préparée au sein de l'école doctorale ED 459
Et de l'unité de recherche UMR CNRS 5635

Spécialité : CHIMIE DES MATERIAUX

Présentée par JULIEN JOUANNAUX

DEVELOPPEMENT DE STRUCTURES POREUSES ET DE MEMBRANES DENSES A BASE DE PEROVSKITES POUR LA PRODUCTION DE COMBUSTIBLES SOLAIRES

Soutenue le 18 janvier 2021 à 14h à l'IEM devant le jury composé de

M. Philippe MIELE, Professeur Ecole Nat. Sup. de Chimie, IEM, Montpellier	Président du jury
Mme Florence ANSART, Professeur Univ. Paul Sabatier, CIRIMAT, Toulouse	Rapporteur
M. David FARRUSSENG, Directeur de recherche CNRS, IRCELyon, Villeurbanne	Rapporteur
M. Stéphane ABANADES, Directeur de recherche CNRS, PROMES, Odeillo	Co-Directeur de thèse
Mme Anne JULBE, Directeur de recherche CNRS, IEM, Montpellier	Directeur de thèse
M. André AYRAL, Professeur Univ. de Montpellier, IEM, Montpellier	Invité
M. Martin DROBEK, Chargé de recherche CNRS, IEM, Montpellier	Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut Européen des Membranes (IEM) de Montpellier grâce au support financier de l'Agence Nationale de la Recherche pour le projet SUNFUEL.

Mes remerciements vont tout d'abord aux deux rapporteurs de cette thèse, le Pr. Florence Ansart, de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et le Dr. David Farrusseng, de l'IRCELyon. Je suis honoré qu'ils aient accepté de relire et d'évaluer ce travail ainsi que par l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet de thèse.

Je souhaite également remercier le Pr. Philippe Miele, de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour avoir accepté de présider le jury évaluant ma soutenance de thèse.

Je tiens à remercier le Dr. Stéphane Abanades, du laboratoire de Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES), coordinateur du projet SUNFUEL et co-directeur de cette thèse, pour m'avoir fait confiance dans l'exécution de mes travaux de recherche ainsi que de son encadrement tout au long de ces trois années.

Mes profonds remerciements vont au Dr. Anne Julbe, de l'IEM, directrice de cette thèse, qui a également placé sa confiance en moi durant ces trois années. Son soutien sans faille, son encadrement rigoureux ainsi que nos échanges enrichissants m'ont permis de dépasser mes limites et ont largement contribué à la réussite de ces recherches. Aussi, son humour « décapant » a fait mouche plus d'une fois et a dynamisé mon quotidien à l'IEM.

Je souhaite également adresser de chaleureux remerciements au Pr. André Ayral de l'Université de Montpellier ainsi qu'au Dr. Martin Drobek de l'IEM, co-encadrants de cette thèse. Leur dévouement pour le sujet, leur bonne humeur ainsi que leurs connaissances ont représenté un véritable support scientifique et technique pour mener à bien mes activités de recherche.

Je souhaite exprimer une réelle gratitude envers les autres membres du projet SUNFUEL. D'une part, Anita Haeussler, étudiante en doctorat au laboratoire PROMES qui s'est fortement investie dans la thèse et dont le nombre impressionnant de résultats a permis de valoriser nos travaux communs. De même, le Dr. Christophe Charmette m'a apporté son aide et ses connaissances pour la réalisation d'expériences originales sinon périlleuses sur le réacteur de séparation de gaz : Il a largement contribué à l'obtention des résultats décrits dans ce manuscrit. Enfin, je remercie les membres de l'entreprise Alsys-CTI, Bruno Cartoixa et Victor Bollée pour leur implication dans la fourniture de matériaux supports utilisés lors de ces trois années.

Ma reconnaissance va également au Pr. Henny J. Bouwmeester, de l'Université de Twente, pour son altruisme, sa disponibilité lors de ces nombreux échanges amicaux qui ont permis d'apporter une dimension nouvelle à ces travaux de thèse même dans les moments les plus durs.

Je remercie l'ensemble des personnes ayant collaboré sur ce sujet de recherche, notamment le Pr. Truls Norby, de l'Université d'Oslo, et le Dr. Marie-Laure Fontaine, de SINTEF Oslo, pour leur savoir sur les matériaux non stœchiométriques. Mes pensées vont aussi au Dr. Renaud Podor, de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), au Dr. Claude Estournes, à Geoffroy

Chevallier, du CIRIMAT, ainsi qu'au Dr. Bernard Fraisse, de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM), pour leur soutien technique qui a mené à l'enrichissement de cette thèse.

Aussi, je remercie grandement l'ensemble du personnel technique et administratif de l'IEM pour leur accueil et pour avoir contribué à la réussite de cette thèse tout au long de ces trois années.

Mes remerciements sont également adressés à l'ensemble des doctorants de l'IEM et amis pour leur bonne humeur et les nombreux fou-rires qui ont rythmé ces trois ans et ont rendu cette aventure encore plus belle. Je pense à Cyril, qui a su être là dans les moments de doute mais aussi pour les soirées Koh-Lanta/Bière/Gratinade, ou encore à Alice, ma coach d'escalade, partenaire de rando et oreille attentive. Il faut bien sûr mentionner Marianne pour nos discussions politiques et météorologiques, Raphaël pour nos échanges culturels, musicaux et houblonnés, Carole pour son soutien latino-glycémique sans oublier Marine et cette guerre pain au chocolat/chocolatine perdue d'avance.

Enfin, je souhaite remercier mes parents et mon frère qui m'ont soutenu tout au long de cette épreuve et qui ont assisté à la soutenance malgré un sujet peu accessible. Pour terminer, je remercie Lucie, ma partenaire de toute aventure depuis quelques années maintenant, qui a toujours été là pour moi, pour le pire et surtout le meilleur.

Table des matières

Introduction générale **9**
Chapitre I : Etat de l'art **11**
1. Enjeux sociétaux 13
2. L'hydrogène et le gaz de synthèse : deux vecteurs d'énergie prometteurs 15
3. Dissociation thermochimique de H_2O et CO_2 par voie solaire 17
3.1. Cyclage thermochimique multi-étapes 17
3.2. Dissociation thermochimique par membrane 22
4. Matériaux candidats potentiels pour une intégration dans les réacteurs thermochimiques solaires 24
4.1. Oxydes métalliques volatils 24
4.2. Oxydes métalliques non volatils 25
5. Limitations actuelles et objectifs de la thèse 29
Références bibliographiques 30
Chapitre II : Matériels et méthodes **37**
1. Introduction 39
2. Produits chimiques et matériaux commerciaux utilisés 40
2.1. Réactifs utilisés pour la synthèse des poudres céramiques 40
2.2. Poudres commerciales 40
2.3. Supports en cérine fournis par Alsys-CTI 41
2.4. Additifs utilisés dans la formulation de suspensions céramiques 42
2.5. Autres réactifs utilisés 43
3. Synthèse de poudres de pérovskites par la méthode Pechini 43
4. Appareillages utilisés pour la synthèse des poudres, pour la mise en forme et la consolidation des matériaux 44
4.1. Fours pour la synthèse des poudres pérovskites 44
4.2. Mise en forme de poudres sèches 44
4.3. Mise en forme de suspensions de poudres pérovskites 44
4.4. Consolidation des matériaux perovskites - Fours de frittage 46
5. Caractérisation des matériaux 47
5.1. Microstructure et morphologie 47
5.2. Structure cristalline 49
5.3. Composition chimique 49
6. Etude des propriétés d'usage des matériaux 50
6.1. Réactivité au frittage - Dilatométrie optique 50
6.2. Performances redox 51
6.3. Perméabilité des membranes aux gaz et à l'oxygène 54
Références bibliographiques 57

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des poudres de pérovskites : optimisation du protocole de synthèse 59

1. Introduction 61
2. Propriétés des oxydes conducteurs mixtes de structure pérovskite 62
   2.1. La structure pérovskite 62
   2.2. Mécanismes de dopage 63
   2.3. Non-stœchiométrie et propriétés redox des matériaux pérovskites 64
   2.4. Critères de choix des formulations pour l'application ciblée 66
   2.5. Influence du dopage sur les propriétés des matériaux lors des cyclages thermochimiques 67
3. Procédés de synthèse des oxydes mixtes non-stœchiométriques 70
   3.1. Synthèses par voie solide 70
   3.2. Synthèses par voie liquide 70
4. Protocoles de synthèse Pechini utilisés pour l'obtention de pérovskites de formulation contrôlée 71
5. Caractérisation des poudres obtenues 73
   5.1. Morphologie et microstructure 73
   5.2. Composition chimique 75
   5.3. Analyse structurale 77
   5.4. Performances redox 82
6. Conclusion 86

Références bibliographies 87

Chapitre IV : Etude du frittage des matériaux pérovskites LSM 91

1. Introduction 93
2. Rappels bibliographiques sur le frittage 93
   2.1. Procédés de frittage des céramiques 93
   2.2. Influence des dopants lors du frittage des pérovskites 99
3. Etude de la frittabilité des poudres à base de LSM par dilatométrie optique 100
4. Influence de la température sur la taille des grains et la densité finale des matériaux 105
   4.1. Evolution de la taille des grains de LSM lors du traitement thermique 105
   4.2. Densification des pastilles LSM en fonction de la température de frittage 107
5. Application d'un chauffage hybride conventionnel/micro-ondes pour la densification des matériaux LSM 108
6. Frittage SPS appliqué aux manganites de lanthane dopés au strontium 109
7. Conclusion 117

Références bibliographiques 118

Chapitre V : Mise en forme des matériaux pérovskites pour leur intégration dans le réacteur solaire SUNFUEL 121

1. Introduction 123

2. Généralités sur la mise en forme des matériaux céramiques pour les cyclages thermochimiques 124
2.1. Matériaux poreux 124
2.2. Membranes denses conductrices mixtes pour le transport d'oxygène 126
2.3. Suspensions de poudre de pérovskites 128
3. Cahier des charges des matériaux pérovskites pour les réacteurs solaires 129
3.1. Mousses céramiques poreuses 129
3.2. Membranes denses 130
4. Elaboration de membranes denses à base de LSM 131
4.1. Membrane monocouche par pressage à froid et frittage conventionnel 131
4.2. Membrane bicouches par pressage à froid 132
4.3. Dépôt de pérovskites sur supports plans en CeO_2 par cofrittage 133
5. Dépôts de pérovskite à base de LSM sur mousses en CeO_2 143
5.1. Dépôt des couches de pérovskite 143
5.2. Caractérisation des couches LSMMg supportées sur la cérine 144
6. Dépôt de couches de pérovskites sur « doigts de gant » en CeO_2 153
6.1. Dépôt des couches 153
6.2. Caractérisation des couches de pérovskites sur les doigts de gant 154
7. Conclusion 161
Références bibliographiques 162
Chapitre VI : Etude de la semi-perméation d'oxygène à haute température à travers les membranes en LSM 167
1. Introduction 169
2. Rappels théoriques et bibliographiques sur le transport d'oxygène à travers les membranes céramiques denses 170
2.1. Principe général des membranes conductrices mixtes ionique-électroniques 170
2.2. Mécanismes contrôlant la perméation d'oxygène 171
2.3. Matériaux pour la réalisation de membranes MIEC 175
3. Modélisation du transport d'oxygène à travers une membrane LSM 177
3.1. Rappels sur les modèles antérieurs 177
3.2. Application à la phase $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ 179
4. Résultats expérimentaux issus des analyses de semi-perméation d'oxygène sur les membranes LSM 186
4.1. Influence de la température sur le flux d'oxygène 186
4.2. Influence du débit du gaz de balayage sur le flux d'oxygène 189
4.3. Influence du taux de strontium sur le flux d'oxygène 190
4.4. Comparaison avec le transport d'oxygène mesuré pour une membrane en cérine 191
4.5. Confrontation des résultats expérimentaux obtenus pour la membrane LSM55 avec ceux prédits par le modèle de Poulsen 193
5. Conclusion 195
Références bibliographiques 196

Conclusion générale et perspectives **201**
Liste des tableaux et figures **205**
Annexes **213**

NOTA

Ce travail de thèse, réalisé à l'**Institut Européen des Membranes de Montpellier (IEM),** s'inscrit dans le cadre du projet **SUNFUEL** financé par l'Agence Nationale de la Recherche (Projet-ANR-16-CE06-0010). Ce projet (*Production de combustibles solaires par conversion thermochimique de l'eau et du CO_2 à partir d'oxydes non-stœchiométriques*) est coordonné par le **Dr. Stéphane ABANADES** du **laboratoire PROMES (PROcédés Matériaux et Energie Solaire)** localisé au four solaire d'**Odeillo** - Font-Romeu. Il associe l'**IEM** (Dr. Anne Julbe, Pr. André Ayral, Dr. Martin Drobek, Dr. Christophe Charmette) et la **société Alsys-CTI** (Céramiques Techniques Industrielles – Bruno Cartoixa, Victor Bollée) à Salindres.

La présente thèse est complémentaire de celle d'**Anita Haeussler** réalisée en parallèle au **laboratoire PROMES-Odeillo**, sous la direction du **Dr. Stéphane ABANADES.** Cette thèse qui détaille notamment la conception du réacteur solaire et l'étude des performances des matériaux pérovskite-cérine.

Une collaboration avec le **Professeur Henny. J. M. Bouwmeester** de l'**Université de Twente (Pays-Bas)** a permis d'affiner l'étude du transport d'oxygène dans les membranes denses à base de pérovskites et l'établissement d'un modèle prédictif (chapitre VI).

Introduction générale

Depuis plusieurs dizaines d'années, la production d'énergies nouvelles est devenue un enjeu majeur en raison de la forte hausse globale de la consommation. Plus particulièrement dans les pays industrialisés, ces nouvelles énergies visent à prendre la place des sources d'énergies fossiles (notamment le pétrole) jugées trop polluantes, sources de tensions géopolitiques et amenées à disparaitre. Dans ce contexte, le développement de nouvelles ressources énergétiques renouvelables et de nouveaux vecteurs énergétiques comme l'hydrogène (H_2) ou le gaz de synthèse (mélange de CO et H_2) est devenu un enjeu technologique pour combler les demandes énergétiques futures.

L'hydrogène et le gaz de synthèse sont, actuellement, majoritairement produits à partir de l'électrolyse de l'eau au bilan énergétique encore discuté, ou du reformage catalytique du gaz naturel (CH_4) produisant une quantité non négligeable de CO_2. Heureusement, ils peuvent aussi être produits à partir d'une grande variété de sources renouvelables comme le solaire, l'éolien ou encore la biomasse.

Parmi les procédés envisageables, la production thermochimique solaire de H_2 et/ou CO à partir de H_2O et/ou CO_2 est une réelle solution de rupture. Cette technologie permet de produire les combustibles gazeux en utilisant comme unique source d'énergie la chaleur produite par le rayonnement concentré du soleil. Les températures atteintes, pouvant aller jusqu'à environ 2000 °C, permettent la réduction d'un oxyde métallique libérant O_2. La réoxydation de ce matériau avec H_2O et/ou CO_2 permet de retrouver l'oxyde initial et de produire H_2 et/ou CO. Cette technologie, étudiée depuis une vingtaine d'années, a permis de développer divers prototypes de réacteurs solaires basés sur des oxydes métalliques sous forme de poudres, de matériaux poreux ou de membranes. Les matériaux considérés à cet effet sont principalement des conducteurs mixtes (ioniques et électroniques), comme la cérine ou plus récemment les pérovskites. Toutefois, pour que cette technologie puisse se déployer à une échelle industrielle, les performances des réacteurs doivent encore être augmentées et la stabilité thermique et chimique des matériaux améliorée.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR-SUNFUEL, coordonné par le Dr. Stéphane ABANADES du laboratoire PROMES-Odeillo et associant l'IEM et la société Alsys-CTI. L'objectif de cette thèse est de développer des matériaux oxydes métalliques performants, de leur synthèse à leur mise en forme, pour les intégrer dans un nouveau réacteur solaire développé au laboratoire PROMES. Les oxydes métalliques considérés sont des pérovskites, principalement de type $La_xSr_{1-x}MnO_{3-\delta}$. Deux architectures ont été choisies : des matériaux poreux et des membranes denses. Les matériaux obtenus ont été testés dans le réacteur SUNFUEL par Anita Haeussler, doctorante au laboratoire PROMES sous la direction du Dr. Stéphane Abanades.

Ce manuscrit s'organise en six chapitres présentant le cheminement des travaux de thèse, de la synthèse et la mise en forme des matériaux, à l'étude de leurs performances opérationnelles à haute température.

Le chapitre I dresse un état de l'art, en considérant tout d'abord les enjeux sociaux-économiques et énergétiques actuels. Le développement de la technologie ciblée, la dissociation

thermochimique solaire de H_2O et/ou CO_2, depuis les années 2000, est relaté. A la fin de ce chapitre, sont énoncés les principaux objectifs de la thèse.

Le chapitre II décrit les composés précurseurs et les protocoles de synthèse nécessaires à l'obtention des pérovskites utilisées tout au long de la thèse. Les outils et protocoles de mise en forme sont également exposés. Les différents moyens de caractérisation, d'analyse structurale, microstructurale, dimensionnelle, aux propriétés redox sont finalement présentés.

Le chapitre III porte sur le développement d'un protocole de synthèse permettant d'obtenir des poudres de pérovskites aux propriétés redox attractives. L'influence des paramètres contrôlant le procédé de synthèse sélectionné sur les propriétés structurales et microstructurales des matériaux, est analysée.

Le chapitre IV présente l'étude du frittage des matériaux synthétisés à base de pérovskites. Un accent particulier est mis sur la densification des matériaux, par l'utilisation d'études dilatométriques, en vue de leur mise en forme et densification futures. L'influence des paramètres de synthèse est mise en évidence. Des procédés de frittages non conventionnels, assistés par micro-ondes ou par plasma, sont également testés.

Le chapitre V est consacré à la mise en forme des matériaux pour leur intégration dans le réacteur solaire SUNFUEL. Les matériaux à base de pérovskites étudiés dans les chapitres précédents sont utilisés pour améliorer les performances de mousses et de doigts de gant en cérine fournis par Alsys-CTI. Les protocoles de dépôt par *dip-coating*, les traitements thermiques et les productions de combustibles obtenues dans le réacteur solaire sont présentés. La fabrication de membranes planes denses à base de pérovskites est également étudiée : membranes monocouches et asymétriques de composition homogène par pressage uniaxial, couches minces sur support poreux en cérine (fourni par Alsys-CTI) par *spin-coating*.

Enfin, le chapitre VI est consacré aux mesures de semi-perméabilité de l'oxygène réalisées sur les membranes denses monocouches à base de pérovskites. Un modèle est mis en place, basé sur les données de la littérature afin d'essayer de prédire les phénomènes de transport d'oxygène aux températures d'application (1400 à 1600 °C). La robustesse du modèle est discutée en confrontant les données aux valeurs expérimentales obtenues à l'IEM pour des membranes denses planes jusqu'à 1200 °C (appareillage ProboStat®). Les performances attendues pour les membranes en pérovskite développées dans cette étude au niveau des flux d'oxygène sont comparées à celles disponibles dans la littérature pour les membranes en cérine utilisées dans un réacteur solaire à membrane.

Une conclusion générale et des perspectives sont enfin exposées, suivies par différentes annexes techniques.

Chapitre I : Etat de l’art

Sommaire

1. Enjeux sociétaux 13
2. L'hydrogène et le gaz de synthèse : deux vecteurs d'énergie prometteurs 15
3. Dissociation thermochimique de H_2O et CO_2 par voie solaire 17
3.1. Cyclage thermochimique multi-étapes 17
3.2. Dissociation thermochimique isotherme 22
4. Matériaux candidats potentiels pour une intégration dans les réacteurs thermochimiques solaires 24
4.1. Oxydes métalliques volatils 24
4.2. Oxydes métalliques non volatils 25
4.2.1. Ferrites 25
4.2.2. Cérine et cérine dopée 25
4.2.3. Pérovskites 26
5. Limitations actuelles et objectifs de la thèse 29
Références bibliographiques 30

1. Enjeux sociétaux

Depuis la révolution industrielle, les hommes extraient, transforment et brûlent des combustibles fossiles tels que le pétrole et le charbon à un rythme effréné. Une nouvelle ère de productivité, de croissance technologique et économique et de société de consommation a été lancée.

Cette demande énergétique toujours croissante et l'utilisation intensive associée de combustibles ont provoqué une augmentation brutale de la teneur en gaz à effet de serre, en particulier du CO_2, dans l'atmosphère. Au début des années 2000, les émissions de CO_2 provenant des ressources fossiles ont dépassé les 25 Gt [1] (Figure 1). L'augmentation incessante des rejets de CO_2 dans l'atmosphère a été fortement ralentie en 2009, contrecoup de la crise financière de 2008.

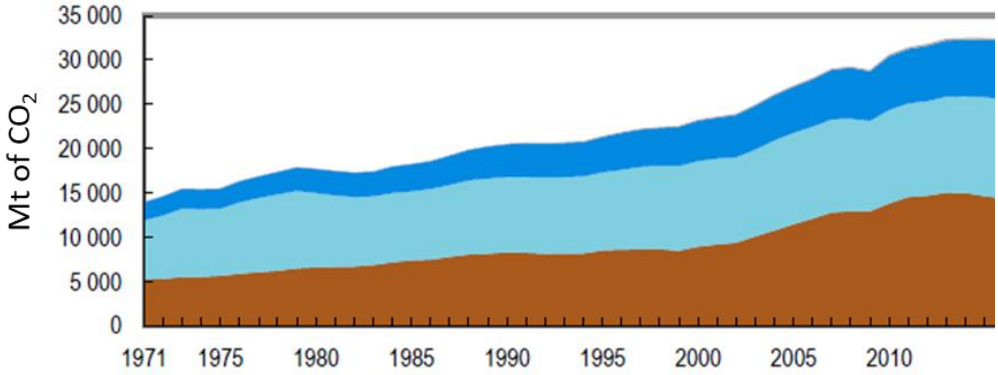


Figure 1 : Evolution des émissions mondiales de CO_2 provenant des énergies fossiles [1].

Une stabilisation des émissions mondiales a été observée entre 2014 et 2016, attribuée selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) à des progrès dans le domaine des énergies renouvelables, de l'efficacité énergétique et à l'abandon du charbon par les Etats-Unis au profit du gaz de schiste. Les émissions sont ensuite reparties à la hausse en 2017 et 2018 pour atteindre un record de 33,1 Gt (attribuée à l'augmentation de la consommation électrique planétaire). En 2019, malgré une augmentation de la croissance mondiale de 2,9%, les émissions de CO_2 ont stagné à 33 Gt. Les facteurs influant sur ce répit sont la diminution du charbon dans les pays de l'OCDE, l'utilisation des énergies renouvelables et le ralentissement des croissances indienne et chinoise.

Cette tendance peut être mise en relation avec le budget dépensé chaque année pour la R&D dans le domaine de l'énergie. Dans son rapport annuel, l'AIE publie le budget public total dans ce domaine (Figure 2).

Il est aisé de noter que depuis les années 2010, l'orientation des projets de recherche s'est faite dans une optique de développement durable. La baisse des subventions pour la recherche dans le domaine des énergies fossiles ou à risque (nucléaire) s'inscrit dans une démarche de préservation de la planète. L'efficacité énergétique, les énergies renouvelables et l'apparition de nouvelles technologies (hydrogène et piles à combustibles) ont été largement développées pendant ces 10 dernières années.

Un pic démographique mondial prévu pour 2050 avec plus de 9,5 milliards de personnes et se stabilisant vers 11 milliards en 2100 est attendu par l'Organisation des Nations Unies [2]. Pour remédier aux besoins en énergie associés à cette population croissante, des accords

internationaux ont été établis afin de préserver l'environnement. C'est le cas de la COP 21 et de la ratification de l'accord de Paris en 2015 qui engage de nombreux pays (55 pays responsables de près de 55% des émissions de gaz à effet de serre) à mettre en place une transition énergétique vers des énergies plus vertes. Par exemple, la France s'est engagée à diminuer de 75% ses émissions de CO_2 d'ici 2050 (29% dans le domaine des transports d'ici 2028) et de réduire de 50% sa consommation énergétique. Finalement, l'objectif de la France est de porter à 32% la part des énergies renouvelables dans la consommation énergétique pour l'horizon 2030 [3].

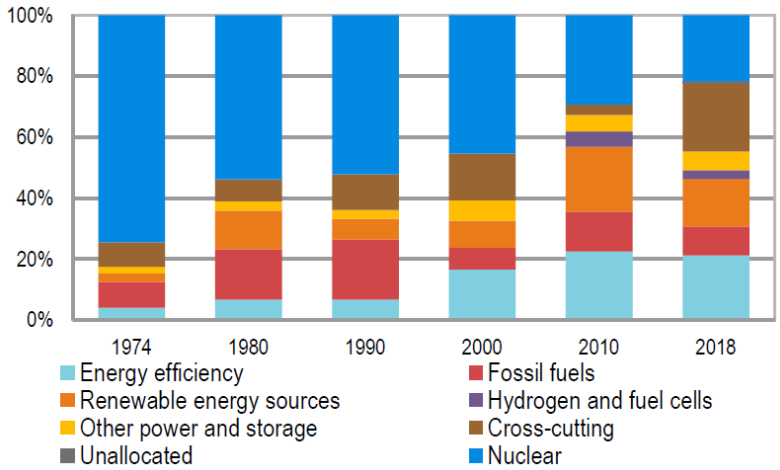


Figure 2 : Budget public total pour la recherche, classé par secteurs technologiques [1].

Il apparaît que les principales sources responsables de l'émission du CO_2 sont associées au domaine du transport avant même celui de l'industrie (Figure 3). Ces deux domaines cumulés représentent près de 70% des émissions totales de CO_2. Cela montre comment le développement de technologies durables, à faible coût et efficaces pour la production à grande échelle de carburants sans émission de CO_2, est une préoccupation cruciale pour faire face aux problèmes de réchauffement climatique et d'épuisement des ressources énergétiques carbonées fossiles.

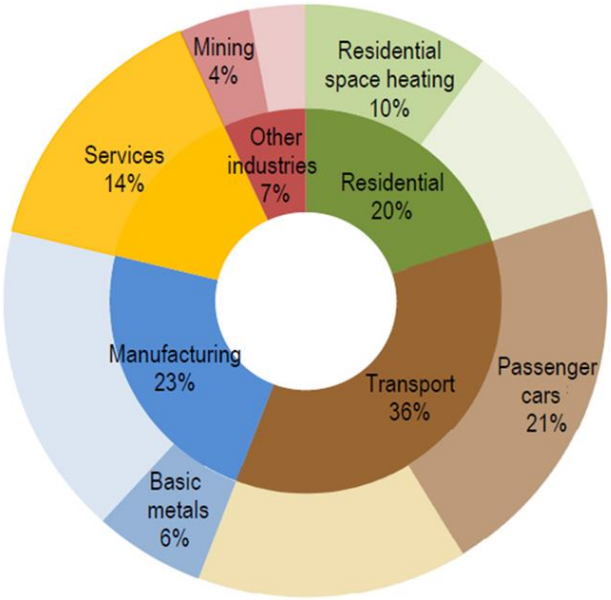


Figure 3 : Répartition par secteurs des utilisations énergétiques majeures [1].

2. L'hydrogène et le gaz de synthèse : deux vecteurs d'énergie prometteurs

La molécule de dihydrogène (H_2) est l'un des vecteurs énergétiques indispensables à la réussite de la transition énergétique. Il permet de stocker les énergies renouvelables sans limitation de durée. D'après l'étude de McKinsey réalisée pour l'Hydrogen Council [4] en 2017, il permettrait de réduire de 20% les émissions de CO_2 d'ici 2050.

Les perspectives ouvertes par l'utilisation de l'hydrogène font de cette source d'énergie une alternative très crédible aux énergies fossiles et un allié de poids aux énergies renouvelables. Ainsi, d'ici moins de vingt-cinq ans, l'hydrogène devrait représenter 18% de la consommation énergétique totale et permettra de réduire les émissions de CO_2 de 6 Gt par rapport aux niveaux actuels. Un impact économique est également attendu : l'hydrogène devrait générer un chiffre d'affaires de 2 500 milliards de dollars et créer plus de 30 millions d'emplois d'ici 2050.

Les technologies liées à l'hydrogène portent avec elles des enjeux environnementaux et industriels majeurs, notamment autour des mobilités routières [5] et ferroviaires, maritimes, fluviales et également, à terme, aériennes. D'ici 2050, l'hydrogène pourrait alimenter une flotte mondiale de plus de 400 millions de voitures, de 15 à 20 millions de camions et d'environ 5 millions de bus, qui constituent en moyenne 20 à 25% de leurs segments respectifs [4]. Au-delà du domaine du transport, l'hydrogène fait l'objet d'un intérêt croissant, avec une forte demande dans divers secteurs industriels (produits chimiques, papeterie, électronique, métallurgie…).

Parmi les technologies les plus prometteuses, par exemple, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (Proton Exchange Membrane Fuel Cell – PEMFC) ou à oxyde solide (Solide Oxide Fuel Cell - SOFC) sont des convertisseurs chimiques alimentés par du dihydrogène et de l'air (dans le cas des SOFC) ou de l'eau (dans le cas des PEMFC). Ces piles produisent un courant continu, de la chaleur et de l'eau. Leur principal intérêt est leur efficacité de conversion énergétique élevée par rapport aux moteurs thermiques. Si elles sont alimentées directement par l'hydrogène, les piles à combustible n'émettent aucun polluant et présentent donc une véritable capacité de « zéro émission » [6].

Le marché émergeant des piles à combustible pourrait donc croître pour représenter une part considérable du marché industriel actuel. L'hydrogène a un autre avantage : il peut être stocké, distribué et utilisé par une grande variété de technologies. Les centrales électriques de demain basées sur les technologies des piles à combustible offriront aux utilisateurs un certain nombre d'options pour le choix des sources d'énergie. Ceci représente une grande opportunité pour remplacer les carburants à base de carbone comme le charbon et le pétrole au cours du 21ème siècle [7].

Le gaz de synthèse (mélange de H_2 et de CO) est également un produit clé qui peut être transformé en divers carburants liquides hydrocarbonés (méthanol, essence, kérosène...) via des procédés catalytiques existants [8]. Par exemple, la réaction de Fischer-Tropsch (1), permet la production de combustibles liquides à partir de gaz de synthèse :

$$nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \qquad (1)$$

Cependant, le dihydrogène et le gaz de synthèse ne sont pas des sources d'énergie primaires mais des « vecteurs d'énergie ». Bien que l'hydrogène soit l'élément chimique le plus répandu de l'univers, sur Terre celui-ci doit être « extrait » de composés tels que les hydrocarbures ou l'eau, au prix d'un apport énergétique. Il en résulte des émissions de gaz à effet de serre dépendant de la nature de cet apport énergétique [9]. L'hydrogène peut être produit à partir d'hydrocarbures (combustibles fossiles et biomasse) ou d'eau [10], [11]. De nos jours, le moyen le plus courant de production de H_2 est le reformage à la vapeur de gaz naturel et dans une moindre mesure l'électrolyse de l'eau [12], [13] (Figure 4).

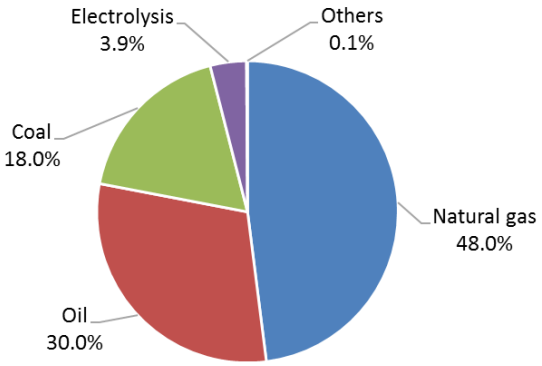


Figure 4 : Principales sources utilisées actuellement pour la production d'hydrogène [12].

Ces procédés de synthèse sont toutefois désavantageux en raison de divers facteurs socio-économiques et environnementaux. En effet, le reformage du gaz naturel entraîne d'importantes émissions de CO_2 dans l'atmosphère (13,7 kg d'équivalent CO_2/kg de H_2 net produit), imposant ainsi des traitements de purification supplémentaires.

Concernant l'électrolyse, le bilan énergétique pour le craquage de l'eau (lors de la production d'hydrogène) est à prendre en compte. Un apport énergétique de 460 kJ est nécessaire pour briser chaque liaison O-H, soit un total de 920 kJ. La recombinaison des atomes d'hydrogène en H_2 libère 436 kJ et la recombinaison des atomes d'oxygène en O_2 libère 248 kJ. Il y a donc consommation d'environ 240 kJ (enthalpie libre) pour craquer une mole d'eau et ainsi former 2 g d'H_2 (soit environ 120 MJ pour 1 kg d'H_2). En prenant en compte l'entropie générée pendant la réaction, l'enthalpie de dissociation de l'eau s'élève à 286 kJ/mol [14], [15]. L'énergie initiale requise pour le craquage de l'eau doit être apportée par une source externe comme l'électricité dans le cas de l'électrolyse de l'eau. En ajoutant à cela les limitations de rendement (de 60 à 80% pour cette technologie [16]), l'apport énergétique requis est encore plus élevé. Le bilan énergétique et économique du procédé d'électrolyse est donc encore très discuté pour une production d'hydrogène à grande échelle.

Ceci montre bien l'importance d'utiliser une source d'énergie verte pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse. La source de ces vecteurs d'énergie doit être durable et le processus de production doit être efficace et donc rentable par rapport à l'énergie conventionnelle.

Heureusement, l'hydrogène et le gaz de synthèse peuvent aussi être produits à partir d'une grande variété de sources, y compris des sources renouvelables [17] telles que le vent, le soleil [18], [19] ou la biomasse [20], par des procédés électrochimiques, photochimiques, biologiques [21] et des réactions thermochimiques par voie solaire [22].

3. Dissociation thermochimique de H_2O et CO_2 par voie solaire

Le projet ANR SUNFUEL, qui a financé ces travaux de thèse, porte sur la conversion thermochimique par voie solaire de H_2O et de CO_2, pour la production de combustibles solaires et pour la valorisation du CO_2. Le projet vise une production de combustible solaire propre, par une voie efficace et à faible coût en utilisant l'énergie solaire concentrée afin d'atteindre de hautes températures pour réaliser les cycles thermochimiques.

Les matières premières idéales à long terme pour la production de H_2 et de CO (deux précurseurs des combustibles liquides synthétiques) sont en effet l'eau et le dioxyde de carbone (réaction (2)) :

$$\mathrm{xCO_2 + (x+1)H_2O + \text{énergie solaire} \rightarrow xCO + (x+1)H_2 + (x+0{,}5)O_2} \qquad (2)$$

Un tel procédé solaire est pertinent pour transformer des matières premières de faible coût et sans valeur calorifique (H_2O et CO_2) en combustibles solaires. Le processus global qui aboutit à la conversion nette de H_2O et de CO_2 en combustibles neutres en carbone à partir de l'énergie solaire équivaut donc à une combustion inverse.

L'impossibilité de fractionner directement H_2O et CO_2 (thermolyse directe) à grande échelle avec les technologies existantes et dans un futur proche, stimule la recherche sur le développement de cycles multi-étapes avec le même effet, c'est-à-dire la dissociation de H_2O/CO_2 en composés constitutifs [23], [24]. Les avantages de cette approche sont divers :

- La température de la réaction endothermique dans le cycle est bien inférieure à la température requise pour la thermolyse directe.
- Un tel procédé produit O_2 et H_2 (ou CO) en plusieurs étapes. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer une séparation à haute température des espèces gazeuses comme pour l'électrolyse, et il n'y a aucun risque de former un mélange gazeux explosif.

3.1. Cyclage thermochimique multi-étapes

Le cyclage thermochimique implique deux réactions successives d'oxydoréduction mettant en œuvre des oxydes métalliques. Dans la première étape, initiée par l'énergie thermique solaire, la réduction des oxydes métalliques génère un matériau actif appauvri en oxygène, avec une libération d'oxygène pur selon la réaction (3).

$$M_xO_y \rightarrow M_xO_{y-\delta} + \frac{\delta}{2}O_2 \qquad (3)$$

Il est à noter que la réduction du matériau peut n'être que partielle comme dans le cas des oxydes non stœchiométriques. Aussi, le degré de réduction dépend fortement des conditions de réaction (température et pression partielle d'oxygène). La réduction mène à la formation d'un sous-oxyde (ou éventuellement du métal réduit). La réductibilité des oxydes peut être représentée facilement grâce aux diagrammes d'Ellingham [25]. Le nombre total de lacunes d'oxygène formées dans la maille cristalline durant cette étape définit la limite haute pour la capacité d'échange global d'oxygène.

Pendant la seconde étape, la réoxydation des matériaux redox actifs par H_2O et/ou CO_2 produit H_2 et/ou CO selon la réaction (4).

$$M_xO_{y-\delta} + \delta\ CO_2(H_2O) \rightarrow\ M_xO_y + \delta\ CO\ (H_2) \quad (4)$$

Le processus de cyclage redox est effectué avec une variation de température et de pression partielle en O_2 afin de contrôler la non-stœchiométrie en oxygène de l'oxyde métallique et par la suite le rendement en carburant par cycle. Un tel procédé présente les intérêts suivants :

- La température maximale du cycle, généralement entre 1200 et 1600 °C en fonction de l'oxyde utilisé, est compatible avec une source d'énergie thermique solaire concentrée renouvelable.
- H_2O et/ou CO_2 sont les seuls réactifs et H_2, CO et O_2 les seuls produits (en plus de la partie non convertie de CO_2 et/ou H_2O). La chaleur générée par concentration du rayonnement solaire est l'unique source d'énergie.
- Le gaz de synthèse peut être directement produit à partir de la dissociation d'un mélange de H_2O et CO_2.
- H_2, CO et O_2 sont produits séparément, ce qui évite toute étape supplémentaire de séparation des gaz à haute température.
- Les autres produits chimiques et réactifs (notamment le matériau redox) sont recyclés.

Le procédé global est présenté sur la Figure 5.

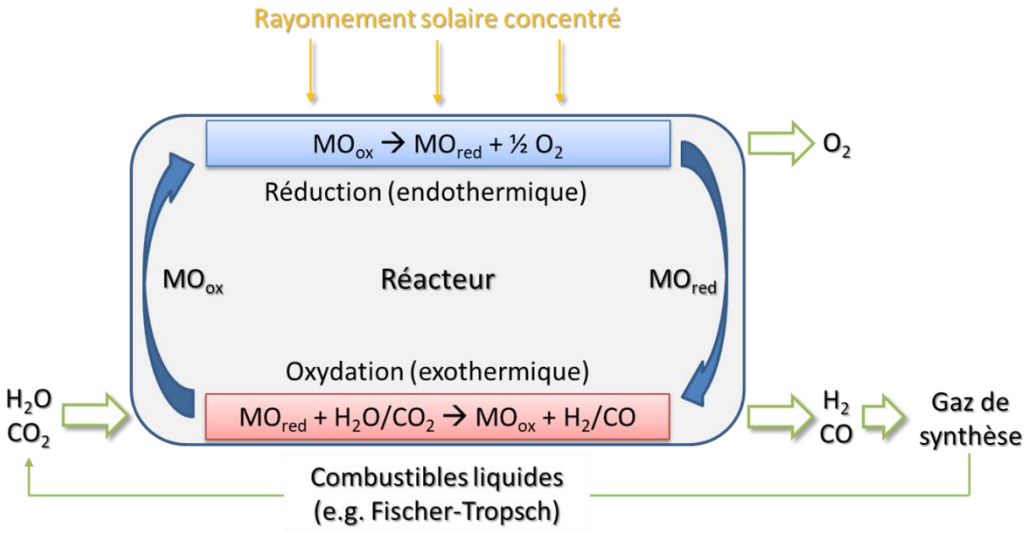


Figure 5 : Principe de fonctionnement général du procédé de dissociation thermochimique de CO_2/H_2O par voie solaire.

L'intégration de matériaux redox dans des réacteurs solaires a été étudiée par plusieurs équipes à travers le monde et divers types de réacteurs ont été envisagés. Utilisant directement les oxydes métalliques sous forme de poudre libre, la conception de réacteurs solaires à lit fluidisé ou mobile [26]–[28] a d'abord été envisagée. La Figure 6 présente un concept de réacteur à lit interne fluidisé proposé par Gokon et al. [26] en utilisant une poudre $NiFe_2O_4/ZrO_2$.

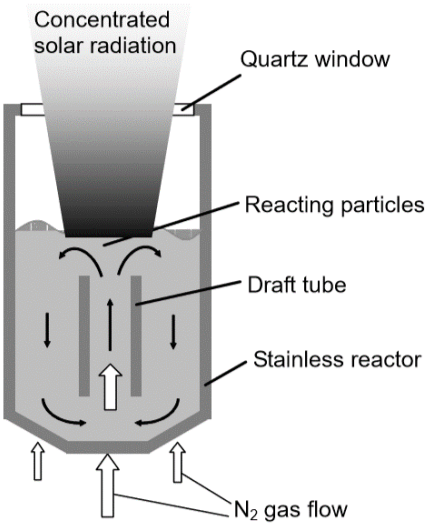


Figure 6 : Concept de réacteur solaire à lit fluidisé proposé par Gokon et al. [26].

Le réacteur est fait d'une enveloppe en acier et une fenêtre transparente en quartz est installée au-dessus du réacteur. Un tube d'alimentation est inséré au centre du lit de poudre et les gaz (N_2 lors de la réduction, vapeur d'eau lors de la réoxydation) sont introduits séparément. Le rayonnement concentré issu d'un simulateur solaire (rayonnement d'une lampe au xénon pouvant atteindre 6 kW) traverse la fenêtre en quartz et chauffe directement les particules. Dans ce système, les particules sont constamment en mouvement pour assurer une réaction homogène. En réalité, un gradient de température pouvant atteindre 120 °C a été mesuré entre la surface irradiée et le fond du réacteur. Un tel gradient, couplé aux problèmes d'abrasion des parois du réacteur et d'attrition des particules, limite l'intérêt de ce réacteur. Une production de 370 µmol H_2/g de $NiFe_2O_4/ZrO_2$ a pu être obtenue avec une irradiation de ~2300 kW/m^2, une température de réduction non conventionnelle de 900 °C et une réoxydation à 1000 °C, ces étapes étant séparées par un retour à température ambiante.

Ermanoski et al. [28] et Müller et al. [27] ont proposé un concept de réacteur solaire très similaire mais avec un mouvement mécanique des particules (alimentation par une vis sans fin). Le réacteur le plus récent (Figure 7) propose un fonctionnement avec deux chambres séparées. Le rayonnement solaire concentré pénètre par une ouverture sur le haut réacteur et provoque la réduction thermique des matériaux réactifs. L'oxygène produit est alors pompé et évacué, et les particules réduites sont déplacées dans une seconde chambre où elles sont exposées aux gaz oxydants (H_2O/CO_2). Les gaz produits par la réaction sont extraits de la chambre et, *in fine*, les particules réoxydées sont renvoyées dans la chambre de réduction. Ce réacteur original est resté à l'étape de concept et n'a pas été démontré expérimentalement. En se basant sur le cyclage thermochimique de CeO_2, les auteurs estiment qu'un tel système est capable de convertir l'énergie solaire en combustibles (H_2 et CO) avec une efficacité dépassant 30%.

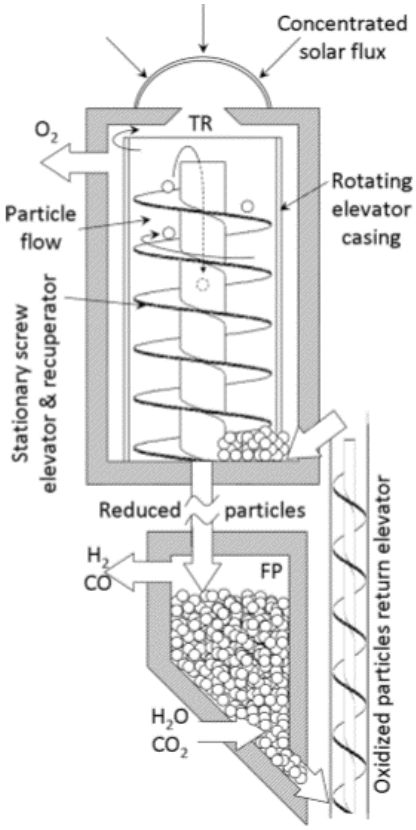


Figure 7 : Concept de réacteur solaire multi-chambres proposé par Ermanoski et al. [28].

Au cours des 10 dernières années, les matériaux monolithiques et structurés poreux ont fait l'objet d'une attention particulière. Les mousses céramiques ont été particulièrement utilisées. L'intégration de telles structures (sous forme d'anneaux ou de disques) a été étudiée pour le fractionnement du CO_2 ou de H_2O dans les réacteurs solaires [29], [30]. Le réacteur est le plus souvent constitué d'une cavité thermiquement isolée contenant le matériau poreux (mousse de CeO_2 par exemple). Le rayonnement solaire concentré (1500 kW/m^2) traversant la fenêtre en quartz balaye les surfaces accessibles du matériau. Les gaz réactifs sont introduits perpendiculairement à la cavité et les gaz produits sont soutirés par le bas du réacteur. Avec une température maximale de 1500 °C pour la réduction et un palier à 800 °C pour la réoxydation, des flux de 5,1 mL CO min^{-1} g^{-1} et 5,3 mL H_2 min^{-1} g^{-1} ont été obtenus pour la dissociation de CO_2 et H_2O respectivement (soit ~0,2 mmol.min^{-1}.g^{-1} CeO_2). Le rendement énergie solaire-combustible atteint donc 0,8% (avec CO_2) et 0,7% (avec H_2O) (Figure 8). Ces valeurs sont nettement inférieures aux 30% avancés par le modèle de Ermanoski et al. [28]. Cet écart de rendement est imputé à des limitations d'échelle et pertes thermiques plutôt qu'à des limitations de réactivité chimique. En effet, les pertes d'énergie sont principalement dues à la conduction de la chaleur à travers les parois du réacteur et/ou à la trop grande dimension de l'ouverture nécessaire au passage du rayonnement solaire induisant des pertes radiatives. Une amélioration de l'isolation du réacteur ou une augmentation de son volume permettrait de limiter ces pertes. Un flux solaire plus concentré permettrait également de réduire l'ouverture du réacteur.

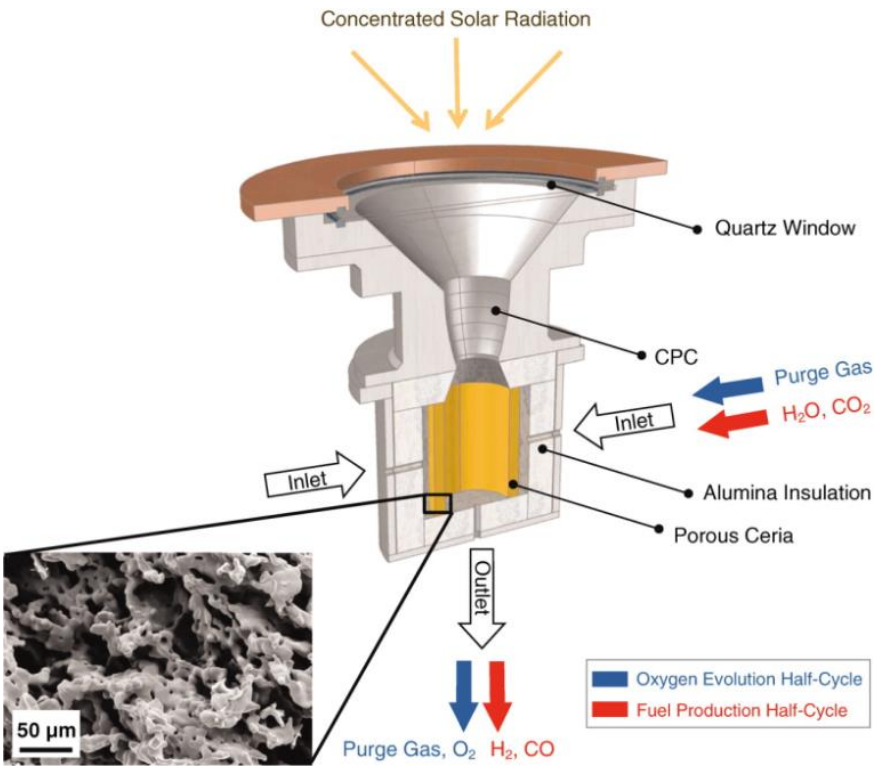


Figure 8 : Prototype de réacteur solaire à base de CeO_2 proposé par Chueh et al. [29].

Ce processus de cyclage, avec des variations de température et pression ainsi que des atmosphères réductrices/oxydantes alternées, favorise des contraintes thermomécaniques importantes pour les matériaux, sources de fissuration. D'autres altérations peuvent être générées comme la désactivation des matériaux due au frittage et au grossissement des grains, ou encore leur volatilisation. Trouver des matériaux capables de supporter ces conditions particulières est donc une priorité majeure dans le développement de tels procédés. C'est le cas de CeO_2 lors de l'étude menée par Chueh et al. [29], qui a montré des productions stables sur près de 400 cycles. Une phase de stabilisation de ~100 cycles (accompagnée d'un grossissement des particules) a été cependant nécessaire pour obtenir des flux stables de O_2 et H_2.

Des cyclages thermochimiques isothermes ont également été étudiés pour la production de CO et/ou de H_2. A l'inverse d'une approche comprenant des changements de température entre les 2 étapes, le procédé isotherme repose fondamentalement sur le potentiel réducteur du gaz inerte et oxydant de la vapeur d'eau ou du CO_2. Une diminution de la température de réduction mène, théoriquement, à une production de combustible plus basse par cycle. Cependant, de nombreuses simplifications fonctionnelles sont apportées par les systèmes isothermes : élimination de la récupération de chaleur du matériau, minimisation des pertes de chaleur lors du refroidissement du réacteur, diminution des contraintes thermiques pour le réacteur et du stress des matériaux [31].

De tels procédés ont permis la dissociation de CO_2 (5,74 µmol $CO.min^{-1}.g^{-1}$ à 1500 °C) [32] et de H_2O [33] (6,19 µmol $H_2.min^{-1}.g^{-1}$ à 1500 °C) avec de la cérine. Le procédé isotherme s'est également étendu aux ferrites avec, par exemple, la production de 5,3 L de H_2 en 8 h avec $FeAl_2O_4$ à 1500 °C [34] ou encore aux pérovskites [35], [36] avec la production de ~10 µmol $CO.min^{-1}.g^{-1}$ avec $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ à 1400 °C [36].

3.2. Dissociation thermochimique par membrane

Récemment, un réacteur solaire membranaire basé sur la perméation d'oxygène a été proposé par Wang et al. [37] puis adapté à la cérine par Zhu et al. [38] suite aux travaux de Venstrom et al. [32] et Hao et al. [33] sur les cycles isothermes du matériau. Dans ce réacteur compact, les réactions d'oxydoréduction peuvent être effectuées simultanément à la même température, dans deux compartiments distincts séparés par une membrane céramique dense conductrice mixte ionique-électronique (Mixed Ionic Electronic Conducting – MIEC membrane). Cette membrane est capable de transporter les porteurs de charge (ions oxygène, lacunes, électrons) dans le volume du matériau [39] via un processus thermiquement activé (Figure 9). Avec ce concept, les cyclages thermiques ne sont plus nécessaires puisque la membrane permet une séparation spatiale entre les zones de réduction et d'oxydation en fonctionnement isotherme.

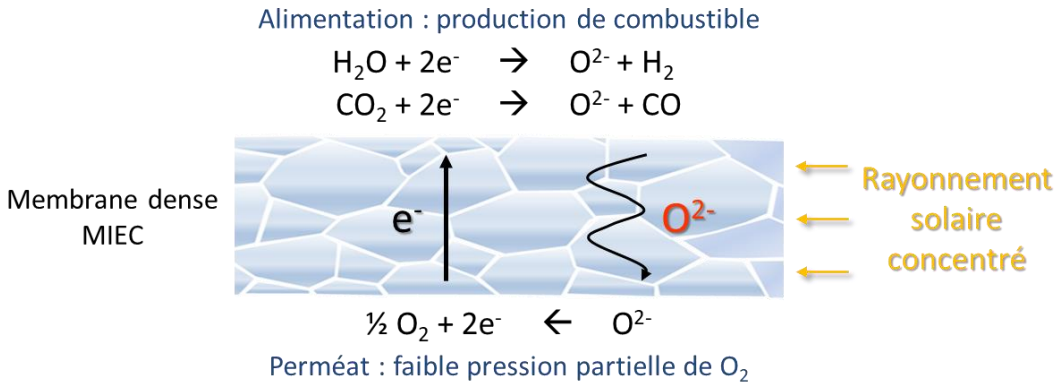


Figure 9 : Mécanisme de transport d'oxygène à travers une membrane dense conductrice mixte ionique-électronique.

Ce concept, basé sur un processus continu isotherme en une seule étape, a été testé par Tou et al. [40] dans un simulateur solaire à l'aide d'une membrane céramique tubulaire de type « doigt de gant » (extrémité fermée) à base de CeO_2 (Figure 10). Dans ce procédé, les deux côtés de la membrane fonctionnent à la pression totale ambiante. Les porteurs de charges sont entraînés par le gradient de potentiel chimique de l'oxygène à travers la membrane. Ce gradient est contrôlé par le balayage de gaz inerte (argon) d'un côté de la membrane, et de l'air de l'autre côté. Le réacteur permet donc de dissocier le CO_2 en deux flux séparés de CO et d'O_2 (ou bien de dissocier H_2O en deux flux séparés de H_2 et d'O_2).

La membrane est un milieu perméable à une (ou plusieurs) espèce(s), de façon sélective sous l'effet d'un gradient de potentiel (pression, potentiel électrique, concentration). Dans le cas de la membrane échangeuse d'oxygène, celle-ci doit permettre le transport de l'oxygène avec une sélectivité de 100%. Pour garantir que le transport soit essentiellement le résultat de la diffusion ionique, il est indispensable que la membrane céramique soit étanche aux gaz. C'est le cas pour des membranes denses (taux de densification supérieur à 92 – 93 %) et exempte de défauts (fissures, pores interconnectés…). Une bonne résistance mécanique est donc attendue pour ces membranes et l'utilisation de membranes supportées est parfois nécessaire lorsque la membrane devient trop fine.

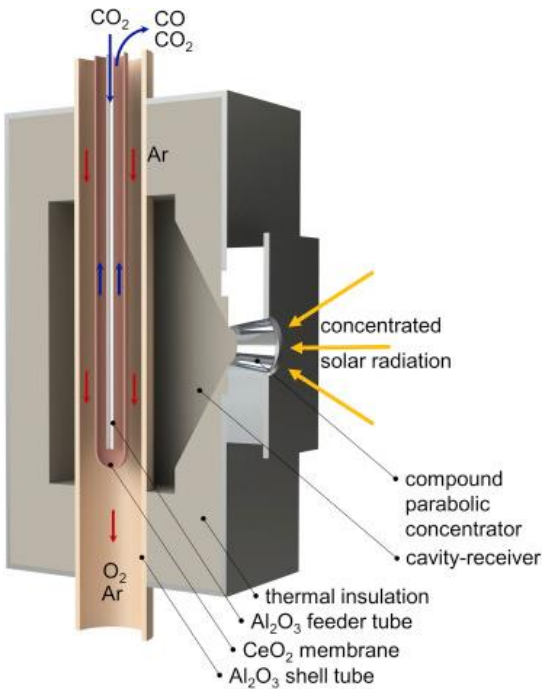


Figure 10 : Prototype de réacteur solaire membranaire (CeO_2) proposé par Tou et al. [40].

La membrane en cérine proposée par Tou et al. [40], [41] n'est pas étanche aux gaz. En effet, une quantité importante de CO_2 est retrouvée dans le gaz de balayage (argon). Pour diminuer le passage du CO_2 de l'autre côté de la membrane, le débit d'argon est augmenté. Il ne s'agit pas d'une étanchéité à proprement parlé mais bien d'une dilution du CO_2 dans le gaz neutre. Un travail important reste à être effectué afin d'assurer l'étanchéité du montage ainsi que de la membrane.

Le transport de l'oxygène à travers la membrane dense consiste en plusieurs étapes de résistivités comme les échanges de surface ou la diffusion en volume. Ce sont ces phénomènes qui contrôlent la cinétique de perméation. Le flux de perméation peut être modifié significativement en agissant sur ces étapes limitantes. Il est alors possible de diminuer l'épaisseur de la membrane lorsque la diffusion en volume domine [42], [43], ou de déposer un catalyseur à la surface de la membrane pour augmenter les cinétiques d'échanges [44]. Ces phénomènes seront développés dans le chapitre VI.

Dans un tel réacteur membranaire, des limitations thermodynamiques liées à la réaction elle-même viennent s'ajouter aux limites intrinsèques liées à la non-stœchiométrie dans le matériau solide (création de lacunes, réductibilité et stabilité). Ces limitations dépendent de l'alimentation, de la température, de la pression globale du réacteur et des pressions partielles des composés de chaque côté de la membrane. Dans le cas du réacteur proposé par Tou, une conversion de CO_2 limite de 1 à 1,5 % est obtenue entre 1500 et 1600 °C pour une pO_2 de 6 Pa [41].

Dans ce contexte, il apparaît que des matériaux alternatifs à la cérine, comme par exemple des oxydes de cérium dopés ou des pérovskites, avec des mises en forme appropriées pourraient permettre d'améliorer les phénomènes d'échange de surface et une diffusion plus élevée dans le volume du solide [45], [46]. Ces matériaux pourraient permettre une productivité plus élevée pour la réaction de dissociation tout en maintenant une bonne stabilité chimique et structurale de la membrane.

4. Matériaux candidats potentiels pour une intégration dans les réacteurs thermochimiques solaires

Les réactifs envisageables pour une intégration dans des réacteurs solaires sont nombreux. Appartenant à plusieurs familles de matériaux différents, ceux-ci ont évolué depuis les années 2000 afin de satisfaire, notamment, les exigences de stabilité lors des cyclages successifs. Une liste des matériaux utilisés est donnée ci-dessous. Des catalogues plus exhaustifs de matériaux peuvent être trouvées dans la littérature [15], [47]–[50].

4.1. Oxydes métalliques volatils

Une première famille de matériaux redox pouvant être utilisés pour la dissociation thermochimique de CO_2 et H_2O sont les oxydes métalliques volatils. A l'instar de ZnO/Zn [27], [51]–[54] et SnO_2/SnO [53]–[55], ces oxydes sont désignés comme volatils parce que les espèces réduites produites par la réaction sortent du réacteur sous forme de produit gazeux (réaction (5)).

$$ZnO(s) \rightarrow Zn(g) + \frac{1}{2}O_2 \tag{5}$$

ZnO peut être réduit à pression atmosphérique entre 1500 et 2000 °C dans un réacteur solaire. En diminuant la pression partielle d'oxygène, la réduction peut avoir lieu à ~1300 °C (Ea ~310 – 380 kJ/mol) [50]. Le zinc métallique formé est récupéré sous forme condensée par refroidissement des gaz produits en dessous de 900 °C. En fonction des méthodes et vitesses de refroidissement utilisées (trempe), le taux de récupération du zinc métallique est compris entre 20 et 94%. La recombinaison de Zn et O_2 (Ea ~35 kJ/mol avec une pression de 11,5 kPa [56], [57]) est une réaction parasite limitant le rendement de l'étape de réduction solaire. Minimiser la recombinaison de Zn et O_2 (par exemple par dilution en ajoutant de grandes quantités de gaz inerte) est un défi majeur pour ces systèmes. Le zinc métallique est ensuite oxydé séparément par H_2O et/ou CO_2 pour produire CO et/ou H_2 et ZnO. Cette réoxydation est lente en raison de la formation d'une couche de ZnO sur Zn solide qui agit comme une barrière pour la diffusion de Zn^{2+} et O^{2-} dans le matériau. Des conversions de l'ordre de 90% [58] ont pu être obtenues lors de l'oxydation avec H_2O, en fonction de la morphologie et de la taille des particules utilisées. Le procédé reste difficile à mettre en œuvre du fait de la nécessité d'une étape de trempe rapide supplémentaire et par la possible perte d'une partie du Zn condensé à chaque étape.

A l'inverse de ZnO qui produit Zn métallique, la réduction de SnO_2 mène à la formation de SnO (g) dès 1600 °C sous pression atmosphérique (Ea ~390 kJ/mol [59]). La réaction peut se produire à partir de ~1200 °C avec une diminution de la pression partielle d'oxygène (Ea ~334 kJ/mol à une pression de 18 kPa). Comme pour le cycle ZnO/Zn, la réaction parasite de SnO avec O_2 doit être limitée pour éviter la recombinaison. La réoxydation de SnO avec H_2O et/ou CO_2 est plus lente pour SnO(s) (Ea ~42 kJ/mol à 11,5 kPa) que pour Zn(s) (Ea ~35 kJ/mol à 11,5 kPa) [56]. Aussi, SnO (g) se condense à une température nettement plus élevée (1527 °C) que Zn (907 °C) [55]. Une vitesse de condensation plus faible peut donc être employée. Les nanoparticules de SnO obtenues peuvent alors être hydrolysées au-dessus de 500 °C avec un rendement final de H_2 allant jusqu'à ~90% [50]. Ces matériaux ont été testés dans des réacteurs solaires à lit mobile ou fixe.

4.2. Oxydes métalliques non volatils

4.2.1. Ferrites

Une alternative pour éviter le dégagement simultané d'oxygène et du métal gazeux lors de la réduction consiste à utiliser des oxydes non volatils. Dans cette optique, les ferrites s'avèrent être des matériaux intéressants. Le premier cycle basé sur ces matériaux a été réalisé par Nakamura [60] avec le couple Fe_3O_4/FeO et la transition spinelle/wüstite. Comme pour le cycle ZnO/Zn, la ferrite peut être réduite à ~1300 °C sous atmosphère pauvre en oxygène (~2200 °C dans les conditions atmosphériques). Les faibles températures de fusion de Fe_3O_4 (~1700 °C) et FeO (~1350 °C) provoquent cependant de fortes modifications microstructurales lors des cyclages thermochimiques dues au frittage (baisse de surface spécifique, grossissement des particules…). Ainsi, les performances du matériau chutent au cours du temps.

Deux méthodes sont employées pour éviter le frittage ou la fusion des matériaux : i) l'introduction d'une céramique inerte en tant que support (e.g. YSZ, ZrO_2 [61]–[63]) qui inhibe le frittage et ii) le dopage des ferrites. Cette dernière solution vise à diminuer la température de réduction du matériau. De nombreuses formulations de type $M_xFe_{3-x}O_4$ avec M = Mn [64], Co [61], Ni [26], [65], [66] ou Zn [67] ont été étudiées. L'utilisation de Zn et Sn s'est révélée difficile en raison de leur migration puis sublimation hors de la ferrite [68], [69]. Une production de H_2 de 536 µmol/g (pour $Co_{0,75}Fe_{2,25}O_4$ déposé sur ZrO_2) a, par exemple, été obtenue par Kodama et al. [61]. Bhosale et al. [70] ont obtenu avec $MnFe_2O_4$ des productions de H_2 comprises entre 100 et 340 µmol/g en fonction des températures d'oxydation employées (700 à 900 °C). L'étude thermodynamique réalisée par Allendorf et al. [71] sur le dopage des ferrites avec Co, Ni ou Zn a permis de mettre en évidence l'intérêt des matériaux dopés. Leur réduction est en effet thermodynamiquement favorable par rapport à celle de Fe_3O_4 et les ferrites dopées avec Ni présentent les performances redox les plus favorables. Le dopage avec Co ou Ni permet par ailleurs d'augmenter la température de fusion des matériaux de ~125 °C [71]. Ces matériaux ont pu être testés dans des réacteurs à lit fixe [62], [72]–[74] et en réacteur à lit mobile [75].

Les principaux inconvénients de ces systèmes sont :

- Une productivité en H_2 relativement faible : 0,2 - 2 mmol H_2/g de ferrite contre 12 mmol H_2/g pour le système ZnO.
- La désactivation possible de l'oxyde par frittage et vieillissement des matériaux lors des cyclages de température.

4.2.2. Cérine et cérine dopée

Parmi les autres matériaux redox potentiellement pertinents, le dioxyde de cérium ou cérine, CeO_2, présente une structure cristalline de type fluorine qui reste stable pendant les réactions. La maille s'adapte aux changements de concentration des lacunes d'anions ou de cations (CeO_2 (s) → $CeO_{2-\delta}$ (s)). En 2006, Abanades et Flamant ont été les premiers à étudier la cérine pour des cyclages thermochimiques [76]. Du fait de sa bonne stabilité et de ses performances intéressantes, ce matériau est devenu depuis une référence dans le domaine. Comme les ferrites, la cérine permet d'abaisser la température de l'étape de réduction dans la gamme 1400 – 1600 °C. De

plus, la cinétique de réoxydation rapide et complète de $CeO_{2-\delta}$ avec H_2O et/ou CO_2 explique le fort intérêt que suscite ce matériau.

La mobilité de l'oxygène dans CeO_2 est principalement limitée à la surface du matériau. Le dopage de la structure fluorite par des cations permet de favoriser l'étape de réduction au détriment des cinétiques de réoxydation. De nombreuses stratégies de dopage ou de substitution ont été utilisées pour ajuster/améliorer les propriétés thermodynamiques, cinétiques et physiques de CeO_2. Par exemple, la substitution de Ce par Zr (création d'une solution solide $Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$) permet d'augmenter la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} en raison de la valence fixe de Zr^{4+} et de son rayon ionique inférieur [77]–[80]. Un dopage de 10 at.% de Zr permet de faire chuter l'énergie d'activation initiale de 235 kJ/mol à 162 kJ/mol pour la réduction [81]. D'autres cations peuvent être utilisés (Sm^{3+}, Gd^{3+}, Sc^{3+}…) [82]–[84]. Étant donné que la diffusion d'oxygène dans la cérine se produit via la diffusion ambipolaire des électrons et des ions [85], l'introduction de lacunes entraîne des coefficients de diffusion d'oxygène plus élevés que dans la cérine pure. En conséquence, les matériaux à base de cérium sont des matériaux redox très attractifs, offrant des capacités élevées de stockage et de mobilité de l'oxygène.

Les matériaux à base de cérine, devenus des références dans le domaine de la production de combustibles par voie thermochimique, sont aussi les premiers (et les seuls à ce jour) à être étudiés dans les réacteurs solaires monolithiques et membranaires. En effet, les bonnes cinétiques redox ainsi que leur stabilité à température élevée leur confèrent une longue durée de vie pour les opérations de cyclage. Les principaux acteurs impliqués dans la conception de tels réacteurs sont basés :

- Au Japon, avec la réalisation de cycles thermochimiques en utilisant un four solaire de 40 kWth avec un revêtement réactif CeO_2 sur une mousse de zircone inerte (production moyenne de H_2 par cycle d'environ 2,1 mL/g) [86], [87].
- Aux Etats-Unis, avec l'utilisation d'un réacteur solaire de 4,4 kW utilisant CeO_2, produisant 360 mL/min de CO à température constante de 1477 °C [88]. Un réacteur rotatif à base de cérine a également été conçu avec un débit de production de CO maximal de 100 mL/min [89], [90].
- En Suisse, où la mise en place d'un réacteur monolithique à base de cérine, chauffé électriquement et irradié par lumière artificielle est utilisé comme substitut à un véritable réacteur solaire [29], [91], [92]. Une production de carburant stable et rapide a été obtenue sur 500 cycles avec un rendement solaire-carburant moyen de 1,73% [91]. L'efficacité la plus élevée de ~5% a été obtenue avec T_{red} = 1500 °C, T_{ox} = 800 °C et une pression totale de 10 mbar pendant l'étape de réduction [93].

4.2.3. Pérovskites

Récemment, les matériaux non-stœchiométriques à structure pérovskite $ABO_{3-\delta}$ ont suscité un fort intérêt dans le domaine. Encore largement inexplorés pour les cycles thermochimiques du fait des nombreuses formulations possibles, ces matériaux présentent des performances élevées [94] ainsi qu'une durabilité satisfaisante [95], [96] pour la production de combustibles solaires.

Les pérovskites sont largement utilisées comme cathodes poreuses dans les piles à combustibles à oxydes solides (Solid Oxde Fuel Cells - SOFCs) ou comme membranes denses pour séparer l'oxygène [97], [98]. Dans ces matériaux, le déficit en oxygène lié à la formation de lacunes génère des propriétés de transport d'oxygène particulièrement attractives [99]. Ainsi, une solide base de données est déjà disponible pour cette famille de matériaux mais pour des températures de fonctionnement relativement faibles (600 à 1000 °C) [100]. L'utilisation de ces matériaux à des températures au-delà de 1000 °C est encore aujourd'hui un défi important.

Dans la mesure où les dopants peuvent conduire à une substitution à la fois sur les sites des cations A et B, le nombre de formulations potentielles est sensiblement plus élevé pour les pérovskites que pour les systèmes à base de cérium. Un grand nombre de nouvelles formulations de pérovskite ont été publiées au cours des dix dernières années [101]–[103], permettant d'obtenir des performances, pour la production de combustibles, nettement supérieures à celles de la cérine, tout en abaissant la température de réduction. Ainsi, des énergies d'activation de 145, 158 et 174 kJ/mol ont été calculées pour $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$, $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ et $La_{0,5}Ba_{0,5}MnO_3$ respectivement [104], valeurs inférieures aux 235 kJ/mol de CeO_2 [81]. L'utilisation de dopants sur le site B de la pérovskite permet de diminuer encore davantage cette énergie d'activation [105].

Des résultats récents ont montré que les pérovskites à base de LSM ($La_xSr_{1-x}MnO_{3-\delta}$) sont de solides candidats pour l'application ciblée, car elles présentent un bon équilibre performance/stabilité [104], [106], [107]. L'analyse détaillée de l'influence des dopants sur les performances, les cinétiques des réactions redox et la stabilité de ces matériaux sera considérée dans le chapitre III. Le comportement en température et le frittage des pérovskites seront étudiés dans le chapitre IV.

A ce jour, les pérovskites n'ont été utilisées pour des cyclages thermochimiques que sous forme de poudres [35], [108], [109]. La réalisation d'objets poreux ou de membranes pour la production de combustibles solaires est encore méconnue. Cependant, la large utilisation de ces matériaux pérovskites comme membranes denses pour le transfert d'oxygène dans divers réacteurs catalytiques [110], [111] les désigne inévitablement comme de bons candidats pour un fonctionnement isotherme (cf. Chapitres V et VI).

Le Tableau 1 permet de comparer les performances d'une série de formulations de pérovskites à base de lanthane, avec les conditions opératoires correspondantes. Les productions de H_2 ou de CO sont nettement supérieures aux valeurs obtenues pour la cérine non dopée (~60 à 100 µmol/g). En revanche, les cinétiques de réoxydation des pérovskites sont nettement inférieures à celles des composés à base de CeO_2 pur [35], [112] et dépendent fortement des dopants utilisés [95], [113]. Les pérovskites peuvent avoir des concentrations en lacunes d'oxygène très différentes en fonction de leurs formulations. Celles-ci sont généralement associées à une étape de réoxydation lente, empêchant une réoxydation complète du matériau et entraînant une faible production de CO et/ou H_2. En d'autres termes, une réduction élevée peut être obtenue au détriment d'un degré d'oxydation faible et vice-versa. La réoxydation doit être suffisamment efficace pour que la pérovskite retrouve tout l'oxygène perdu lors de la réduction à haute température. Une réoxydation lente est un problème majeur pour de nombreuses pérovskites (e.g. $Y_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ [114] ou $Ba_{1-x}Sr_xFeO_3$ [106]). Un excès d'oxydant (CO_2 ou H_2O) s'avère être nécessaire pour permettre de rendre la réaction plus favorable

thermodynamiquement [25], [115]. Un compromis entre la non-stœchiométrie maximale atteignable, la réoxydation du matériau et la stabilité lors du cyclage doit aussi être trouvé par optimisation de la composition de la pérovskite.

Tableau 1 : Comparaison des performances d'une série de pérovskites de type $La_xA_{1-x}BO_3$ étudiées pour les cycles thermochimiques.

Formulation	Conditions expérimentales	Production (µmol/g)		Réf.
		O_2	H_2 ou CO	
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Cr_{0,8}O_3$	Réduction : 1200 °C, Ar Oxydation : 800 °C, 50% CO_2	-	157	[116]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Cr_{0,8}O_3$	Réduction : 1200 °C, Ar Oxydation : 800 °C, 2,5% H_2O	-	50	[116]
$La_{0,4}Sr_{0,6}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$	Réduction : 1350 °C, He Oxydation : 1000 °C, 40% H_2O	-	140	[96]
$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	Réduction : 1300 °C, Ar Oxydation : 900 °C, 40% H_2O	126	215	[109]
$La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_3$	Réduction : 1300 °C, Ar Oxydation : 900 °C, 40% H_2O	167	312	[109]
$La_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,8}Al_{0,2}O_3$	Réduction : 1300 °C, Ar Oxydation : 900 °C, 40% H_2O	184	339	[109]
$La_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,8}Ga_{0,2}O_3$	Réduction : 1300 °C, Ar Oxydation : 900 °C, 40% H_2O	212	401	[109]
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$	Réduction : 1400 °C, Ar Oxydation : 1050 °C, 50% CO_2	311	210	[104]
$La_{0,5}Ba_{0,5}MnO_3$	Réduction : 1400 °C, Ar Oxydation : 1050 °C, 50% CO_2	203	185	[104]
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,4}Al_{0,6}O_3$	Réduction : 1400 °C, Ar Oxydation : 1050 °C, 50% CO_2	246	279	[104]
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,83}Mg_{0,17}O_3$	Réduction : 1400 °C, Ar Oxydation : 1050 °C, 50% CO_2	214	209	[104]
$La_{0,6}Ca_{0,4}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$	Réduction : 1240 °C, Ar Oxydation : 850 °C, 50% CO_2	165	230	[25]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$	Réduction : 1240 °C, Ar Oxydation : 850 °C, 50% CO_2	190	245	[25]
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,95}Sc_{0,05}O_3$	Réduction : 1400 °C, Ar Oxydation : 1100 °C, 40% CO_2	417	545	[117]
$La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,8}Fe_{0,2}O_3$	Réduction : 1350 °C, N_2 Oxydation : 1000 °C, CO_2	286	329	[118]
$La_{0,6}Sr_{0,4}CoO_3$	Réduction : 1300 °C Oxydation : 900 °C, 40% H_2O	718	514	[119]
$La_{0,6}Ca_{0,4}CoO_3$	Réduction : 1300 °C Oxydation : 900 °C, 40% H_2O	715	587	[120]

L'amélioration de la conception des matériaux, leur mise en forme et leur intégration dans des réacteurs solaires sont des considérations très importantes pour assurer un fonctionnement efficace et rentable de cette technologie pour la production de combustible solaire. De nombreuses études ont été réalisées concernant la productivité de H_2 et CO et la stabilité des matériaux lors des cyclages. Ces études seront présentées dans le chapitre III.

5. Limitations actuelles et objectifs de la thèse

Dans ce chapitre bibliographique introductif, les aspects majeurs de la dissociation thermochimique solaire du CO_2 et de H_2O, et donc de ce projet, sont identifiés. Il est important de démontrer, par le biais de matériaux optimisés pour leur intégration dans les réacteurs solaires, le caractère performant de ce procédé pour la production de H_2 et CO à partir d'H_2O et de CO_2.

Les principaux défis des travaux menés lors de cette thèse concernent l'optimisation de la réactivité et de la stabilité thermique des matériaux lors des cycles (ou en fonctionnement isotherme) en considérant des matériaux redox non-stœchiométriques innovants. En conséquence, les matériaux principalement développés seront basés sur des oxydes métalliques non volatils de type pérovskite ($ABO_{3-\delta}$), nécessitant encore de nos jours une large exploration.

Il convient de souligner qu'en dehors des recherches détaillées sur les propriétés thermodynamiques, cristallographiques et redox des poudres céramiques, relativement peu d'études dans la littérature portent sur la frittabilité et la mise en forme de ces matériaux. En fonction de la géométrie considérée dans le réacteur solaire (poudre, mousse, membrane…), des méthodes de synthèse et de mise en forme pertinentes doivent donc être sélectionnées. Par exemple, lors de leur conception, les membranes réactives denses ne doivent montrer aucun réseau de pores et donc un très fort taux de densification, afin de garantir le transport sélectif de la membrane par la conduction ionique.

En raison du coût élevé des pérovskites par rapport aux cérines dopées (jusqu'à 10 fois le prix), celles-ci devraient être utilisées sous forme de couches de surface réactives pour en limiter la quantité nécessaire. Ainsi, l'utilisation de matériaux composites CeO_2/LSM est à envisager même si cela soulève de nouvelles problématiques comme par exemple, les réactions aux interfaces ou le cofrittage.

Une haute température de fonctionnement (jusqu'à 1400 °C) nécessite également de s'équiper de matériel adéquat afin de stabiliser thermiquement les matériaux et de les caractériser en température. Dans ce contexte, l'utilisation d'analyses thermiques, structurales et de réacteurs, membranaires ou non, pouvant fonctionner à très haute température sont ainsi nécessaires. Pour résumer, les résultats attendus pour cette thèse comprennent :

- L'évaluation de la disponibilité de matériaux échangeurs d'oxygène optimisés pour la dissociation thermochimique de H_2O et CO_2 et la caractérisation de leur activité redox, cinétique et de leur stabilité en conditions d'usage.
- La caractérisation fine de la structure et de la microstructure de ces matériaux lors de leur synthèse puis après des utilisations à haute température.
- Le développement de protocoles de mise en forme pertinents pour les matériaux ayant les meilleures performances redox.
- L'évaluation de ces matériaux optimisés dans un tout nouveau réacteur solaire (développement et tests réalisés par PROMES) pouvant fonctionner par cyclage ou de façon isotherme.
- La caractérisation des phénomènes de transport d'oxygène à travers les membranes denses en pérovskite et la comparaison avec les travaux déjà publiés sur la cérine.

Références bibliographiques

[1] International energy Agency, "Key World Energy Statistics," 2019.

[2] UN, "Growing at a slower pace, world population is expected to reach 9.7 billion in 2050 and could peak at nearly 11 billion around 2100," *United Nations Department of Economic and Social Affairs*, 2019. [Online]. Available: https://www.un.org/development/desa/en/news/population/world-population-prospects-2019.html.

[3] Gouvernement.fr, "Spécial COP 21 - Les engagements nationaux de la France," *2015*, 2015. [Online]. Available: https://www.gouvernement.fr/special-cop-21-les-engagements-nationaux-de-la-france-3390.

[4] Hydrogen Council, "Hydrogen scaling up - A sustainable pathway for the global energy transition," 2017.

[5] Nissan, "Nissan Announces Development of the World 's First SOFC -Powered Vehicle System that Runs on Bio-Ethanol Electric Power," 2016. [Online]. Available: https://global.nissannews.com/en/releases/160614-01-e?source=nng.

[6] S. Basu, *Recent trends in fuel cell science and technology*, vol. 52, no. 4. Springer, 2007.

[7] L. Barreto, A. Makihira, and K. Riahi, "The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 28, no. 3, pp. 267–284, 2003.

[8] L. J. France, P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, and H. Almegren, "The Indirect and Direct Conversion of CO_2 into Higher Carbon Fuels," in *Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle: First Edition*, Elsevier B.V., 2015, pp. 161–182.

[9] S. Timmerberg, M. Kaltschmitt, and M. Finkbeiner, "Hydrogen and hydrogen-derived fuels through methane decomposition of natural gas – GHG emissions and costs," *Energy Convers. Manag. X*, vol. 7, no. May, p. 100043, 2020.

[10] J. D. Holladay, J. Hu, D. L. King, and Y. Wang, "An overview of hydrogen production technologies," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 244–260, 2009.

[11] N. Z. Muradov and T. N. Veziroğlu, "'Green' path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 23, pp. 6804–6839, 2008.

[12] L. Baharudin and M. J. Watson, "Hydrogen applications and research activities in its production routes through catalytic hydrocarbon conversion," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 1, pp. 43–72, 2017.

[13] JEC - Joint Research Centre-EUCAR-CONCAWE collaboration, "JRC Technical Reports: Well-To-Wheels Report Version 4.a. JEC Well-to-wheels Analysis," 2014.

[14] G. Nong, Y. Li, and Y. Yin, "Energy analysis on the water cycle consisting of photo catalyzing water splitting and hydrogen reacting with oxygen in a hydrogen fuel cell," *Chem. Phys. Lett. X*, vol. 4, 2019.

[15] S. Abanades, "Metal oxides applied to thermochemical water-splitting for hydrogen production using concentrated solar energy," *ChemEngineering*, vol. 3, no. 3, pp. 1–28, 2019.

[16] S. Shiva Kumar and V. Himabindu, "Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review," *Mater. Sci. Energy Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 442–454, 2019.

[17] J. Turner *et al.*, "Renewable hydrogen production," *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, no. 5, pp. 379–407, 2008.

[18] T. L. Gibson and N. A. Kelly, "Optimization of solar powered hydrogen production using photovoltaic electrolysis devices," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 5931–5940, 2008.

[19] H. Wu *et al.*, "Renewable and high efficient syngas production from carbon dioxide and water through solar energy assisted electrolysis in eutectic molten salts," *J. Power Sources*, vol. 362, pp. 92–104, 2017.

[20] N. Mota, C. Alvarez-Galvan, R. M. Navarro, and J. L. G. Fierro, "Biogas as a source of renewable syngas production: Advances and challenges," *Biofuels*, vol. 2, no. 3, pp. 325–343, 2011.

[21] D. Das and T. N. Veziroğlu, "Hydrogen production by biological processes: A survey of literature," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 1, pp. 13–28, 2001.

[22] J. E. Funk, "Thermochemical hydrogen production: Past and present," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 26, no. 3, pp. 185–190, 2001.

[23] C. C. Agrafiotis, S. Lorentzou, C. Pagkoura, M. Kostoglou, and A. G. Konstandopoulos, "Advanced Monolithic reactors for hydrogen generation form water splitting," *SolarePaces*, vol. 9, pp. 121–126, 2006.

[24] S. Abanades, P. Charvin, G. Flamant, and P. Neveu, "Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated solar energy," *Energy*, vol. 31, no. 14, pp. 2805–2822, 2006.

[25] T. Cooper, J. R. Scheffe, M. E. Galvez, R. Jacot, G. Patzke, and A. Steinfeld, "Lanthanum Manganite Perovskites with Ca/Sr A-site and Al B-site Doping as Effective Oxygen Exchange Materials for Solar Thermochemical Fuel Production," *Energy Technol.*, vol. 3, no. 11, pp. 1130–1142, 2015.

[26] N. Gokon, S. Takahashi, H. Yamamoto, and T. Kodama, "New solar water-splitting reactor with ferrite particles in an internally circulating fluidized bed," *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME*, vol. 131, no. 1, pp. 0110071–0110079, 2009.

[27] R. Müller, P. Haeberling, and R. D. Palumbo, "Further advances toward the development of a direct heating solar thermal chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO(s)," *Sol. Energy*, vol. 80, no. 5, pp. 500–511, 2006.

[28] I. Ermanoski, N. P. Siegel, and E. B. Stechel, "A new reactor concept for efficient solar-thermochemical fuel production," *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME*, vol. 135, no. 3, pp. 1–10, 2013.

[29] W. C. Chueh *et al.*, "High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO_2 and H_2O using nonstoichiometric ceria," *Science (80-.).*, vol. 330, no. 6012, pp. 1797–1801, 2010.

[30] F. A. Costa Oliveira, M. A. Barreiros, S. Abanades, A. P. F. Caetano, R. M. Novais, and R. C. Pullar, "Solar thermochemical CO_2 splitting using cork-templated ceria ecoceramics," *J. CO2 Util.*, vol. 26, no. June, pp. 552–563, 2018.

[31] I. Al-Shankiti, B. D. Ehrhart, and A. W. Weimer, "Isothermal redox for H_2O and CO_2 splitting – A review and perspective," *Sol. Energy*, vol. 156, pp. 21–29, 2017.

[32] L. J. Venstrom, R. M. De Smith, Y. Hao, S. M. Haile, and J. H. Davidson, "Efficient splitting of CO_2 in an isothermal redox cycle based on ceria," *Energy and Fuels*, vol. 28, no. 4, pp. 2732–2742, 2014.

[33] Y. Hao, C.-K. K. Yang, and S. M. Haile, "High-temperature isothermal chemical cycling for solar-driven fuel production," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 40, pp. 17084–17092, 2013.

[34] A. L. Hoskins *et al.*, "Continuous on-sun solar thermochemical hydrogen production via an isothermal redox cycle," *Appl. Energy*, vol. 249, pp. 368–376, 2019.

[35] A. J. Carrillo, A. H. Bork, T. Moser, E. Sediva, Z. D. Hood, and J. L. M. Rupp, "Modifying $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ Perovskites with Cr Incorporation for Fast Isothermal CO_2-Splitting Kinetics in Solar-Driven Thermochemical Cycles," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 28, 2019.

[36] S. Dey and C. N. R. Rao, "Splitting of CO_2 by Manganite Perovskites to Generate CO by Solar Isothermal Redox Cycling," *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 237–243, 2016.

[37] H. Wang, Y. Hao, and H. Kong, "Thermodynamic study on solar thermochemical fuel production with oxygen permeation membrane reactors: Analysis of solar thermal water splitting with OPM reactors," *Int. J. Energy Res.*, vol. 39, no. 13, pp. 1790–1799, Sep. 2015.

[38] L. Zhu, Y. Lu, and S. Shen, "Solar fuel production at high temperatures using ceria as a dense membrane," *Energy*, vol. 104, pp. 53–63, 2016.

[39] J. Sunarso *et al.*, "Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 320, no. 1–2. pp. 13–41, 2008.

[40] M. Tou, R. Michalsky, and A. Steinfeld, "Solar-Driven Thermochemical Splitting of CO_2 and In Situ Separation of CO and O_2 across a Ceria Redox Membrane Reactor," *Joule*, vol. 1, no. 1, pp. 146–154, 2017.

[41] M. Tou, "A Membrane Reactor for the Solar Thermolysis of CO_2 and H_2 : A Thermodynamic and Experimental Analysis," 2019.

[42] C. H. Chen, H. J. M. Bouwmeester, R. H. E. Van Doom, H. Kruidhof, and A. J. Burggraaf, "Oxygen permeation of La0.3Sr0.7CoO3-δ," *Solid State Ionics*, vol. 98, no. 1–2, pp. 7–13, 1997.

[43] H. Middleton, S. Diethelm, R. Ihringer, D. Larrain, J. Sfeir, and J. Van Herle, "Co-casting and co-sintering of porous MgO support plates with thin dense perovskite layers of $LaSrFeCoO_3$," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, no. 6, pp. 1083–1086, 2004.

[44] Y. Teraoka, Y. Honbe, J. Ishii, H. Furukawa, and I. Moriguchi, "Catalytic effects in oxygen permeation through mixed-conductive LSCF perovskite membranes," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 681–687, 2002.

[45] E. N. Armstrong, K. L. Duncan, and E. D. Wachsman, "Effect of A and B-site cations on surface exchange coefficient for ABO_3 perovskite materials," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 7, pp. 2298–2308, 2013.

[46] J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein, B. O. H. Grope, M. Nakayama, and M. Martin, "Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: Trapping and blocking," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 21, pp. 14291–14321, 2018.

[47] A. Haeussler, S. Abanades, J. Jouannaux, and A. Julbe, "Non-stoichiometric redox active perovskite materials for solar thermochemical fuel production: A review," *Catalysts*, vol. 8, no. 12, p. 611, Dec. 2018.

[48] A. Haeussler *et al.*, "Recent progress on ceria doping and shaping strategies for solar thermochemical water and CO_2 splitting cycles," *AIMS Mater. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 657–684, Sep. 2019.

[49] B. Bulfin, J. Vieten, C. Agrafiotis, M. Roeb, and C. Sattler, "Applications and limitations of two step metal oxide thermochemical redox cycles; A review," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 36, pp. 18951–18966, 2017.

[50] C. L. Muhich, B. D. Ehrhart, I. Al-Shankiti, B. J. Ward, C. B. Musgrave, and A. W. Weimer, "A review and perspective of efficient hydrogen generation via solar thermal water splitting," *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 5, no. 3, pp. 261–287, Sep. 2016.

[51] A. Steinfeld, "Solar hydrogen production via a two-step water-splitting thermochemical cycle based on Zn/ZnO redox reactions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 27, no. 6, pp. 611–619, 2002.

[52] P. G. Loutzenhiser, M. E. Galvez, I. Hischier, A. Stamatiou, A. Frei, and A. Steinfeld, "CO_2 splitting via two-step solar thermochemical cycles with Zn/ZnO and FeO/Fe3O4 redox reactions II: Kinetic analysis," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 5, pp. 2832–2839, 2009.

[53] S. Abanades and M. Chambon, "CO_2 dissociation and upgrading from two-step solar thermochemical processes based on ZnO/Zn and SnO_2/SnO redox pairs," *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 12, pp. 6667–6674, 2010.

[54] M. Chambon, S. Abanades, and G. Flamant, "Thermal dissociation of compressed ZnO and SnO_2 powders in a moving-front solar thermochemical reactor," *AIChE J.*, vol. 57, no. 8, pp. 2264–2273, 2011.

[55] S. Abanades, P. Charvin, F. Lemont, and G. Flamant, "Novel two-step SnO_2/SnO water-splitting cycle for solar thermochemical production of hydrogen," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 21, pp. 6021–6030, 2008.

[56] M. Chambon, S. Abanades, and G. Flamant, "Solar thermal reduction of ZnO and SnO_2: Characterization of the recombination reaction with O_2," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 11, pp. 3671–3680, 2010.

[57] M. Chambon, S. Abanades, and G. Flamant, "Kinetic investigation of hydrogen generation from hydrolysis of SnO and Zn solar nanopowders," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 13, pp. 5326–5336, 2009.

[58] F. O. Ernst, A. Tricoli, S. E. Pratsinis, and A. Steinfeld, "Co-synthesis of H_2 and ZnO by in-situ Zn aerosol formation and hydrolysis," *AIChE J.*, vol. 52, no. 9, pp. 3297–3303, 2006.

[59] P. Charvin, S. Abanades, F. Lemont, and G. Flamant, "Experimental study of SnO_2/SnO/Sn thermochemical systems for solar production of hydrogen," *AIChE J.*, vol. 54, no. 10, pp. 2759–2767, 2008.

[60] T. Nakamura, "Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures," *Sol. Energy*, vol. 19, no. 5, pp. 467–475, 1977.

[61] T. Kodama, Y. Kondoh, R. Yamamoto, H. Andou, and N. Satou, "Thermochemical hydrogen production by a redox system of ZrO_2-supported Co(II)-ferrite," *Sol. Energy*, vol. 78, no. 5, pp. 623–631, 2005.

[62] N. Gokon, H. Murayama, A. Nagasaki, and T. Kodama, "Thermochemical two-step water splitting cycles by monoclinic ZrO_2-supported $NiFe_2O_4$ and Fe_3O_4 powders and ceramic foam devices," *Sol. Energy*, vol. 83, no. 4, pp. 527–537, 2009.

[63] B. Guene Lougou *et al.*, "Thermochemical CO_2 reduction over $NiFe_2O_4$@alumina filled reactor heated by high-flux solar simulator," *Energy*, vol. 197, 2020.

[64] R. R. Bhosale, "Mn-ferrite based solar thermochemical water splitting cycle: A thermodynamic evaluation," *Fuel*, vol. 256, no. July, p. 115847, 2019.

[65] C. Agrafiotis, A. Zygogianni, C. Pagkoura, M. Kostoglou, and A. G. Konstandopoulos, "Hydrogen production via solar-aided water splitting thermochemical cycles with nickel ferrite: Experiments and modeling," *AIChE J.*, vol. 59, no. 4, pp. 1213–1225, Apr. 2013.

[66] R. R. Bhosale, "Thermodynamic analysis of Ni-ferrite based solar thermochemical H_2O splitting cycle for H_2 production," *Int. J. Hydrogen Energy*, pp. 61–71, 2019.

[67] H. Kaneko, N. Gokon, N. Hasegawa, and Y. Tamaura, "Solar thermochemical process for hydrogen production using ferrites," in *Energy*, 2005, vol. 30, no. 11-12 SPEC. ISS., pp. 2171–2178.

[68] R. Bhosale, R. Khadka, J. Puszynski, and R. Shende, "H_2 generation from two-step thermochemical water-splitting reaction using sol-gel derived $Sn_xFe_yO_z$," *J. Renew. Sustain. Energy*, vol. 3, no. 6, 2011.

[69] H. Kaneko, T. Kodama, N. Gokon, Y. Tamaura, K. Lovegrove, and A. Luzzi, "Decomposition of Zn-ferrite for O_2 generation by concentrated solar radiation," *Sol. Energy*, vol. 76, no. 1–3, pp. 317–322, 2004.

[70] R. R. Bhosale, R. V. Shende, and J. A. Puszynski, "Thermochemical water-splitting for H_2 generation using sol-gel derived Mn-ferrite in a packed bed reactor," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 3, pp. 2924–2934, 2012.

[71] M. D. Allendorf, R. B. Diver, N. P. Siegel, and J. E. Miller, "Two-step water splitting using mixed-metal ferrites: Thermodynamic analysis and characterization of synthesized materials," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 6, pp. 4115–4124, 2008.

[72] N. Gokon, T. Hasegawa, S. Takahashi, and T. Kodama, "Thermochemical two-step water-splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device," *Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 1407–1416, 2008.

[73] C. Agrafiotis *et al.*, "Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors," *Sol. Energy*, vol. 79, no. 4, pp. 409–421, 2005.

[74] M. Roeb *et al.*, "Solar hydrogen production by a two-step cycle based on mixed iron oxides," *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME*, vol. 128, no. 2, pp. 125–133, 2006.

[75] N. Gokon, S. Takahashi, H. Yamamoto, and T. Kodama, "Thermochemical two-step water-splitting reactor with internally circulating fluidized bed for thermal reduction of ferrite particles," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 2189–2199, 2008.

[76] S. Abanades and G. Flamant, "Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides," *Sol. Energy*, vol. 80, no. 12, pp. 1611–1623, 2006.

[77] A. Le Gal and S. Abanades, "Catalytic investigation of ceria-zirconia solid solutions for solar hydrogen production," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 4739–4748, 2011.

[78] S. Abanades and A. Le Gal, "CO_2 splitting by thermo-chemical looping based on $Zr_xCe_{1-x}O_2$ oxygen carriers for synthetic fuel generation," *Fuel*, vol. 102, pp. 180–186, 2012.

[79] F. Call, M. Roeb, M. Schmücker, C. Sattler, and R. Pitz Paal, "Ceria doped with zirconium and lanthanide oxides to enhance solar thermochemical production of fuels," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 13, pp. 6929–6938, 2015.

[80] M. Kuhn, S. R. Bishop, J. L. M. Rupp, and H. L. Tuller, "Structural characterization and oxygen nonstoichiometry of ceria-zirconia ($Ce_{1-x}Zr_xO_{2-\delta}$) solid solutions," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 11, pp. 4277–4288, 2013.

[81] E. V. Ramos-Fernandez, N. R. Shiju, and G. Rothenberg, "Understanding the solar-driven reduction of CO_2 on doped ceria," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 32, pp. 16456–16463, 2014.

[82] A. Le Gal and S. Abanades, "Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 25, pp. 13516–13523, 2012.

[83] J. R. Scheffe, R. Jacot, G. R. Patzke, and A. Steinfeld, "Synthesis, characterization, and thermochemical redox performance of Hf^{4+}, Zr^{4+}, and Sc^{3+} doped ceria for splitting CO_2," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 46, pp. 24104–24110, 2013.

[84] C. Il Lee, Q. L. Meng, H. Kaneko, and Y. Tamaura, "Solar hydrogen productivity of ceria-scandia solid solution using two-step water-splitting cycle," *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME*, vol. 135, no. 1, 2013.

[85] S. Ackermann, J. R. Scheffe, and A. Steinfeld, "Diffusion of oxygen in ceria at elevated temperatures and its application to H_2O/CO_2 splitting thermochemical redox cycles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 10, pp. 5216–5225, 2014.

[86] H. S. Cho *et al.*, "Solar demonstration of thermochemical two-step water splitting cycle using CeO_2/MPSZ ceramic foam device by 45kWth KIER solar furnace," *Energy Procedia*, vol. 49, pp. 1922–1931, 2014.

[87] H. S. Cho, N. Gokon, T. Kodama, Y. H. Kang, and H. J. Lee, "Improved operation of solar reactor for two-step water-splitting H_2 production by ceria-coated ceramic foam device," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40,

no. 1, pp. 114–124, 2015.

[88] B. J. Hathaway, R. Bala Chandran, A. C. Gladen, T. R. Chase, and J. H. Davidson, "Demonstration of a Solar Reactor for Carbon Dioxide Splitting via the Isothermal Ceria Redox Cycle and Practical Implications," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6654–6661, 2016.

[89] R. B. Diver, J. E. Miller, N. P. Siegel, and T. A. Moss, "Testing of a CR5 solar thermochemical heat engine prototype," *ASME 2010 4th Int. Conf. Energy Sustain. ES 2010*, vol. 2, pp. 97–104, 2010.

[90] T. A. Johnson *et al.*, "Reimagining liquid transportation fuels : sunshine to petrol," *Sandia Rep.*, no. January, pp. 1–33, 2012.

[91] P. Furler, J. Scheffe, M. Gorbar, L. Moes, U. Vogt, and A. Steinfeld, "Solar thermochemical CO_2 splitting utilizing a reticulated porous ceria redox system," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 11, pp. 7051–7059, 2012.

[92] P. Furler *et al.*, "Solar kerosene from H2O and CO2," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1850, 2017.

[93] D. Marxer, P. Furler, M. Takacs, and A. Steinfeld, "Solar thermochemical splitting of CO_2 into separate streams of CO and O_2 with high selectivity, stability, conversion, and efficiency," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1142–1149, 2017.

[94] S. Dey, B. S. Naidu, and C. N. R. Rao, "$Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ (Ln=Lanthanide, A= Ca, Sr) perovskites exhibiting remarkable performance in the thermochemical generation of CO and H2 from CO_2 and H_2O," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 19, pp. 7077–7081, 2015.

[95] C. K. Yang, Y. Yamazaki, A. Aydin, and S. M. Haile, "Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13612–13623, 2014.

[96] A. H. McDaniel *et al.*, "Sr- and Mn-doped $LaAlO_{3-\delta}$ for solar thermochemical H2 and CO production," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 2424–2428, 2013.

[97] Z. Liu, K. Li, H. Zhao, and K. Świerczek, "High-performance oxygen permeation membranes: Cobalt-free $Ba_{0.975}La_{0.025}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$ ceramics," *J. Mater.*, vol. 5, no. 2, pp. 264–272, 2019.

[98] A. V. Kovalevsky *et al.*, "Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ceramic membranes," in *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, no. 1, pp. 677–681.

[99] H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, "Dense ceramic membranes for oxygen separation," in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, vol. 4, no. C, A. J. Burggraaf and L. Cot, Eds. 1996, pp. 435–528.

[100] I. R. de Larramendi, N. Ortiz-Vitoriano, I. B. Dzul-Bautista, and T. Rojo, "Designing Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells," in *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, L. Pan and G. Zhu, Eds. InTechOpen, 2016.

[101] S. Dey, B. S. Naidu, A. Govindaraj, and C. N. R. R. Rao, "Noteworthy performance of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ perovskites in generating H_2 and CO by the thermochemical splitting of H2O and CO2," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 1, pp. 122–125, Sep. 2015.

[102] Y. Sugiyama, N. Gokon, H. Cho, S. Bellan, and T. Hatamachi, "Thermochemical Two-Step Water-Splitting Using Perovskite," pp. 1–6, 2017.

[103] D. Sastre, A. J. Carrillo, D. P. Serrano, P. Pizarro, and J. M. Coronado, "Exploring the Redox Behavior of $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-x}Al_xO_3$ Perovskites for CO_2-Splitting in Thermochemical Cycles," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 15–16, pp. 1108–1118, 2017.

[104] A. Demont and S. Abanades, "Solar thermochemical conversion of CO_2 into fuel via two-step redox cycling of non-stoichiometric Mn-containing perovskite oxides," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3536–3546, Feb. 2015.

[105] M. Fu, H. Xu, and X. Li, "Mechanism of oxygen vacancy assisted water-splitting of $LaMnO_3$: Inorganic perovskite prediction for fast solar thermochemical H2production," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, no. 12, pp. 2381–2387, 2020.

[106] M. M. Nair and S. Abanades, "Experimental screening of perovskite oxides as efficient redox materials for solar thermochemical CO_2 conversion," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 4, pp. 843–854, 2018.

[107] S. Dey, B. S. Naidu, and C. N. R. Rao, "Beneficial effects of substituting trivalent ions in the B-site of $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-x}A_xO_3$ (A = Al, Ga, Sc) on the thermochemical generation of CO and H_2 from CO_2 and H_2O," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 6, pp. 2430–2435, 2016.

[108] N. Gokon, K. Hara, Y. Sugiyama, S. Bellan, T. Kodama, and C. Hyun-seok, "Thermochemical two-step

water splitting cycle using perovskite oxides based on $LaSrMnO_3$ redox system for solar H_2 production," *Thermochim. Acta*, vol. 680, 2019.

[109] L. Wang *et al.*, "Ca^{2+} and Ga^{3+} doped $LaMnO_3$ perovskite as a highly efficient and stable catalyst for two-step thermochemical water splitting," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 5, pp. 1013–1017, 2017.

[110] Z. Wang, Z. Li, Y. Cui, T. Chen, J. Hu, and S. Kawi, "Highly Efficient NO Decomposition via Dual-Functional Catalytic Perovskite Hollow Fiber Membrane Reactor Coupled with Partial Oxidation of Methane at Medium-Low Temperature," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 16, pp. 9937–9946, 2019.

[111] A. H. Elbadawi, L. Ge, Z. Li, S. Liu, S. Wang, and Z. Zhu, "Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 2020.

[112] A. Le Gal, S. Abanades, and G. Flamant, "CO_2 and H_2O splitting for thermochemical production of solar fuels using nonstoichiometric ceria and ceria/zirconia solid solutions," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4836–4845, 2011.

[113] M. Kubicek, A. H. Bork, and J. L. M. Rupp, "Perovskite oxides-a review on a versatile material class for solar-to-fuel conversion processes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 24, pp. 11983–12000, 2017.

[114] M. M. Nair and S. Abanades, "Insights into the Redox Performance of Non–stoichiometric Lanthanum Manganite Perovskites for Solar Thermochemical CO_2 Splitting," *ChemistrySelect*, vol. 1, no. 15, pp. 4449–4457, Sep. 2016.

[115] M. Ezbiri, M. Takacs, B. Stolz, J. Lungthok, A. Steinfeld, and R. Michalsky, "Design principles of perovskites for solar-driven thermochemical splitting of CO_2," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 29, pp. 15105–15115, Sep. 2017.

[116] A. H. Bork, M. Kubicek, M. Struzik, and J. L. M. Rupp, "Perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ solid solutions for solar-thermochemical fuel production: Strategies to lower the operation temperature," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 30, pp. 15546–15557, 2015.

[117] S. Dey, B. S. Naidu, and C. N. R. Rao, "Beneficial effects of substituting trivalent ions in the B-site of $La_{0.5}Sr_{0.5}Mn_{1-x}A_xO_3$(A = Al, Ga, Sc) on the thermochemical generation of CO and $H_2$from $CO_2$and H2O," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 6, pp. 2430–2435, 2016.

[118] G. Luciani, G. Landi, A. Aronne, and A. Di Benedetto, "Partial substitution of B cation in $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ perovskites: A promising strategy to improve the redox properties useful for solar thermochemical water and carbon dioxide splitting," *Sol. Energy*, vol. 171, pp. 1–7, 2018.

[119] L. Wang *et al.*, "Enhanced Thermochemical Water Splitting through Formation of Oxygen Vacancy in $La_{0.6}Sr_{0.4}BO_{3-\delta}$ (B=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) Perovskites," *Chempluschem*, vol. 83, no. 10, pp. 924–928, 2018.

[120] L. Wang, M. Al-Mamun, P. Liu, Y. Wang, H. G. Yang, and H. Zhao, "Notable hydrogen production on $La_xCa_{1-x}CoO_3$ perovskites via two-step thermochemical water splitting," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 9, pp. 6796–6806, 2018.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Sommaire

1. Introduction 39
2. Produits chimiques et matériaux commerciaux utilisés 40
2.1. Réactifs utilisés pour la synthèse des poudres céramiques 40
2.2. Poudres commerciales 40
2.3. Supports en cérine fournis par Alsys-CTI 41
2.3.1. Pastilles crues 41
2.3.2. Mousses 41
2.3.3. Doigts de gant 42
2.4. Additifs utilisés dans la formulation de suspensions céramiques 42
2.5. Autres réactifs utilisés 43
3. Synthèse de poudres de pérovskites par la méthode Pechini 43
4. Appareillages utilisés pour la synthèse des poudres, pour la mise en forme et la consolidation des matériaux 44
4.1. Fours pour la synthèse des poudres pérovskites 44
4.2. Mise en forme de poudres sèches 44
4.3. Mise en forme de suspensions de poudres pérovskites 44
4.3.1. Réalisation de suspensions 44
4.3.2. Dépôt de couches sur supports plans par spin-coating 45
4.3.3. Dépôt de couches par dip-coating 46
4.4. Consolidation des matériaux perovskites - Fours de frittage 46
5. Caractérisation des matériaux 47
5.1. Microstructure et morphologie 47
5.1.1. Masse volumique et pycnomètre à hélium 47
5.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 48
5.1.3. Analyse d'images 48
5.1.4. Physisorption d'azote 49
5.2. Structure cristalline 49
5.3. Composition chimique 49
5.3.1. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) 49
5.3.2. Electrons rétrodiffusés 50
6. Etude des propriétés d'usage des matériaux 50
6.1. Réactivité au frittage - Dilatométrie optique 50
6.2. Performances redox 51
6.2.1. Analyse Thermogravimétrique 51
6.2.2. Réacteurs solaires 51
6.3. Perméabilité aux gaz et à l'oxygène 54
6.3.1. Test d'étanchéité à l'azote à température ambiante 54
6.3.2. Mesure de la semi-perméabilité de l'oxygène à haute température 55
Références bibliographiques 57

1. Introduction

Les différents produits chimiques, matériaux, appareillages et protocoles utilisés pour la réalisation de ce travail de thèse sont présentés dans ce chapitre. Dans un premier temps, les réactifs nécessaires à la synthèse des poudres, suspensions et dépôts de pérovskites sont listés. Les supports industriels utilisés pour le dépôt de couches de matériaux perovskites sont également décrits mais leur analyse microstructurale fine sera présentée dans le chapitre V. Les méthodes de dépôts de couches minces de pérovskites par *dip-coating* et *spin-coating* sont également décrites.

Finalement les différentes techniques d'analyse utilisées sont exposées, avec un bref rappel sur leur principe. Ces méthodes permettent de réaliser des analyses morphologiques, structurales, de composition chimique ou servant à déterminer les performances redox des matériaux. Un organigramme permettant de suivre la méthodologie générale pour la production et l'analyse des matériaux est présenté dans la Figure 11.

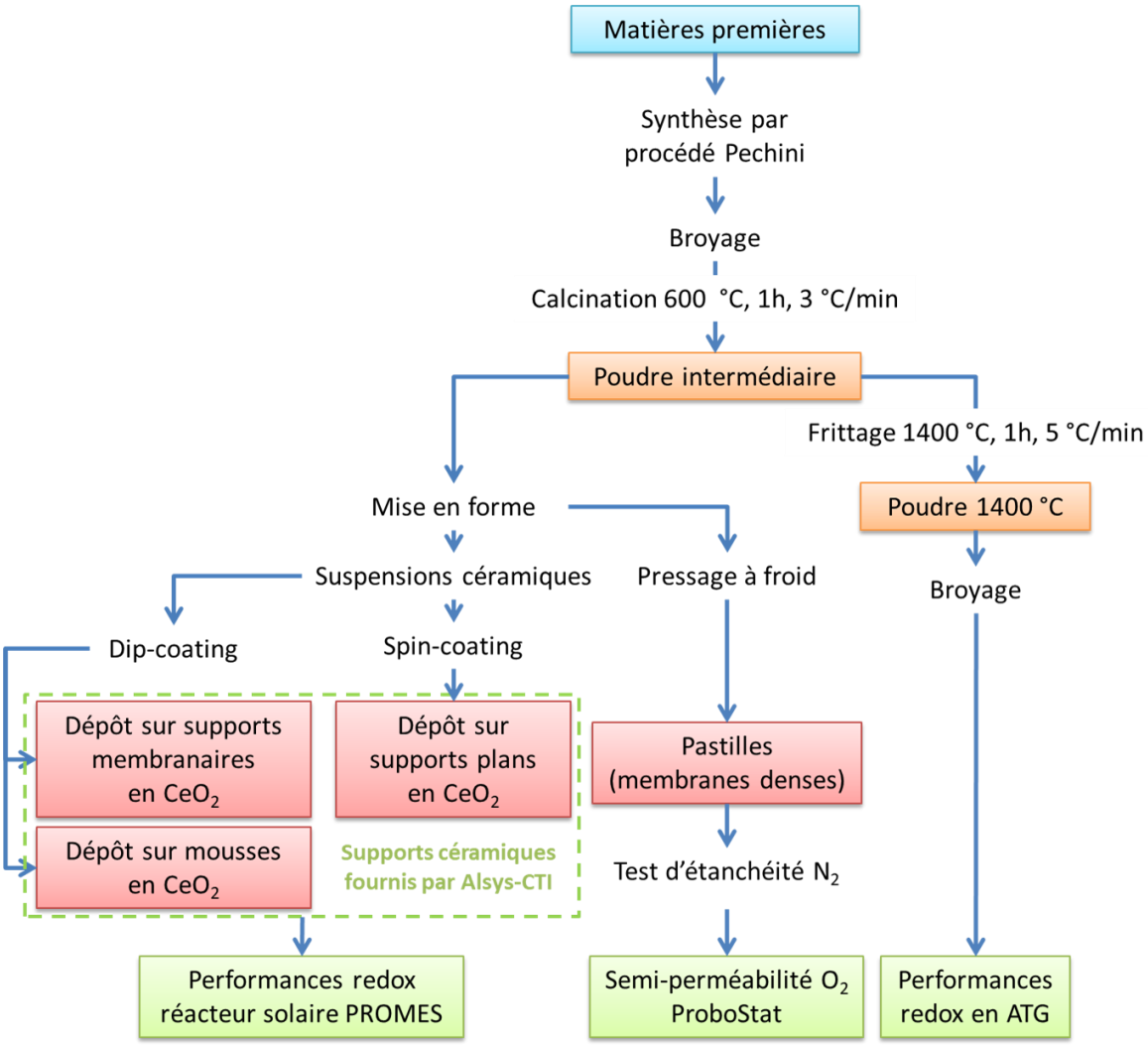


Figure 11 : Méthodologie suivie pour la production et l'analyse des différents matériaux.

2. Produits chimiques et matériaux commerciaux utilisés

2.1. Réactifs utilisés pour la synthèse des poudres céramiques

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres céramiques sont répertoriés dans le Tableau 2. Les synthèses ont été réalisées en milieu aqueux, avec de l'eau ultra pure 18,2 MΩ.cm (système Millipore – Milli-Q).

Tableau 2 : Réactifs utilisés pour la synthèse des poudres céramiques.

Nom	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Nitrate de lanthane hexahydraté	$La(NO_3)_3.6H_2O$	99,9	Alfa Aesar
Nitrate de calcium tetrahydraté	$Ca(NO_3)_2.4H_2O$	99	Alfa Aesar
Nitrate de manganèse tetrahydraté	$Mn(NO_3)_2.4H_2O$	98	Alfa Aesar
Nitrate de strontium anhydre	$Sr(NO_3)_2$	99	Alfa Aesar
Nitrate d'aluminium nonahydraté	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	98	Alfa Aesar
Nitrate de chrome nonahydraté	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$	98,5	Alfa Aesar
Nitrate de magnésium hexahydraté	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	98	Alfa Aesar
Nitrate de gallium hydraté	$Ga(NO_3)_3.xH_2O$	99,9	Alfa Aesar
Nitrate de cérium hexahydraté	$Ce(NO_3)_3.6H_2O$	99	Sigma-Aldrich
Oxynitrate de zirconium hydraté	$ZrO(NO_3)_2.xH_2O$	99	Sigma-Aldrich
Ethylène glycol	$C_2H_6O_2$	99	Alfa Aesar
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	99,5	Chem-Lab

2.2. Poudres commerciales

Deux poudres commerciales (CeO_2 et $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$) produites par la société Marion Technologies ont été approvisionnées et fournies par le partenaire industriel du projet (Alsys-CTI) afin de réaliser des tests préliminaires et notamment les premiers essais de dépôt (cf. Chapitre V). Pour les distinguer des poudres synthétisées au laboratoire, ces deux poudres commerciales sont nommées respectivement LSM-MT et CeO_2-MT.

La poudre de pérovskite $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$ est constituée de particules très fines (d50 = 1,7 µm) générant une faible surface spécifique (≈ 3 m^2/g). La taille des grains est comprise entre 100 et 200 nm (Figure 12).

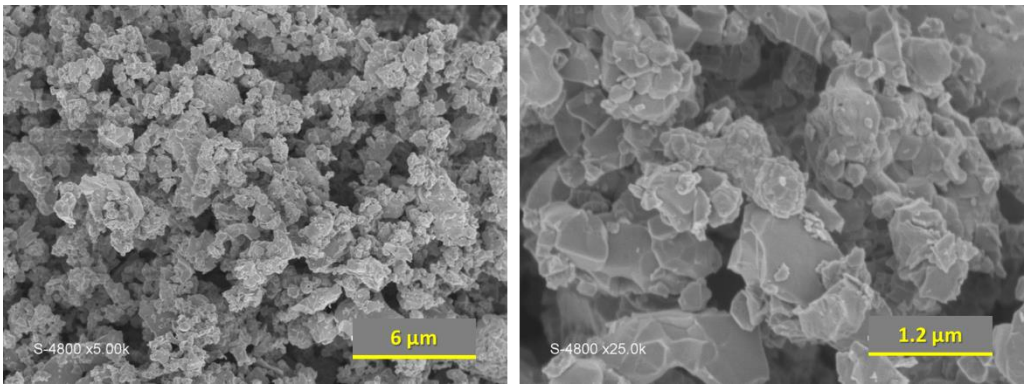


Figure 12 : Images MEB de la poudre commerciale LSM-MT.

La poudre de cérine CeO_2 possède une surface spécifique élevée (150 m^2/g). Des agglomérats de 5 à 12 µm sont observés, eux-mêmes constitués de particules de 500 à 2000 nm (Figure 13). La taille des particules, très faible, est difficilement mesurable au microscope. Cette poudre a été utilisée par CTI pour réaliser les supports (pastilles crues, mousses et doigts de gant) utilisés dans le cadre du projet pour le dépôt de couches de perovskites.

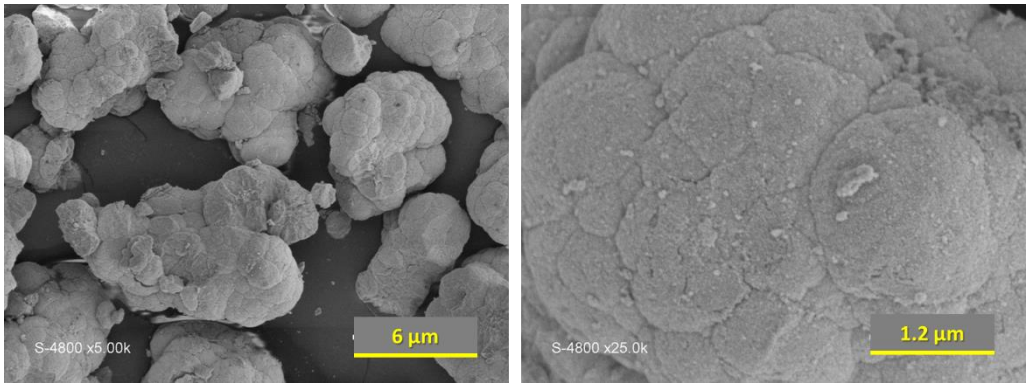


Figure 13 : Images MEB de la poudre commerciale CeO_2-MT.

2.3. Supports en cérine fournis par Alsys-CTI

Trois types de supports ont été développés par Alsys-CTI et fournis à l'IEM pour le dépôt de couches de perovskites. Il s'agit de pastilles crues pour la réalisation de membranes denses planes, de mousses pour les tests de cyclage thermochimique et de membranes tubulaires pour un fonctionnement isotherme dans le réacteur solaire. La caractérisation fine de ces matériaux sera présentée dans le chapitre V.

2.3.1. Pastilles crues

Plusieurs lots de pastilles crues en cérine ont été fournis par CTI pour les essais de dépôts de couches minces de pérovskites et la réalisation de membranes denses supportées. Ces matériaux sont théoriquement équivalents, en géométrie plane, aux doigts de gant (membranes tubulaires) développés pour intégration dans le four solaire. La formulation des pastilles a donc subi des évolutions (plus ou moins impactantes pour la qualité des dépôts) au cours du projet.

2.3.2. Mousses

Des mousses 20 ppi (pores per inch) en CeO_2 ont été développées et fournies par Alsys-CTI (Figure 14). Elles ont été fabriquées selon un procédé de réplication standard utilisant des gabarits en polymère. Cette technique est couramment utilisée pour préparer des catalyseurs poreux commerciaux. La mise en œuvre de ces mousses commerciales (revêtues ou non de perovskites) pour la réalisation de cyclages thermochimiques dans un réacteur solaire est une option intéressante pour envisager des procédés à l'échelle industrielle.

Les mousses ont été traitées à 1450 °C pendant 10 h sous air pour éliminer la matrice polymère, fritter et stabiliser leur structure. Après frittage, le matériau poreux est composé de grains de CeO_2 agglomérés. Une double distribution des pores constituée d'un réseau macroporeux (1 à 3 µm) interconnecté et des cavités (diamètre supérieur à 1 mm) entre les brins de céramique facilite le passage des gaz et du rayonnement solaire.

Figure 14 : Anneau de mousse 20 ppi en CeO_2.

Chaque anneau de mousse a un diamètre externe d'environ 45 mm, un canal interne de 20 mm de diamètre et une hauteur de 10 mm. Des disques (sans canal central) ont également été utilisés. De telles géométries sont choisies afin de pouvoir faire leurs empilements. Dans le réacteur solaire, un empilement constitué de 1 disque et de 4 anneaux a été testé. Ceci permet au rayonnement solaire de circuler facilement à travers les mousses et d'être réparti de manière homogène.

2.3.3. Doigts de gant

Des doigts de gant en CeO_2 ont été développés par Alsys-CTI pour une utilisation comme supports membranaires. Ces supports tubulaires (Figure 15) possèdent une extrémité fermée ainsi qu'une collerette de l'autre côté du tube. La géométrie de ces doigts de gant a été ajustée afin qu'ils puissent être testés dans le réacteur solaire SUNFUEL.

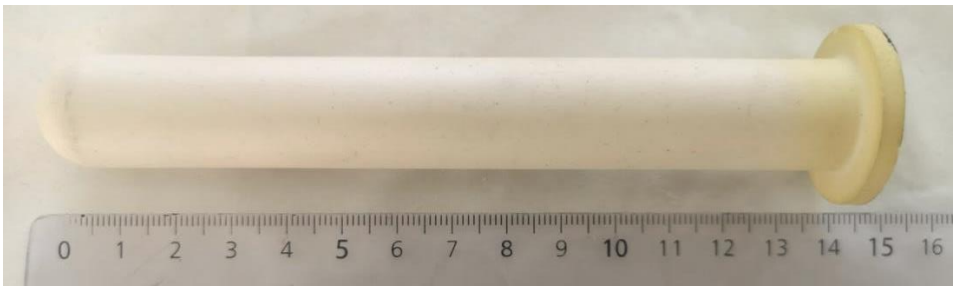


Figure 15 : Doigt de gant en CeO_2 (support membranaire tubulaire).

Les tubes ont une longueur maximale de 150 mm et un diamètre externe de 20 mm. La collerette a un diamètre externe de 32,5 mm et assure le maintien et la connexion étanche du tube dans la chambre du réacteur. L'épaisseur de la paroi est de 1,8 mm.

2.4. Additifs utilisés dans la formulation de suspensions céramiques

Plusieurs agents dispersants ont été testés pour la réalisation de suspensions stables de poudres de perovskites en milieu aqueux :

- Dolapix PC 75 (Zschimmer & Schwarz)
- PAA (Acide polyacrylique – Sigma Aldrich) (Figure 16)
- Darvan C-N (Polyméthacrylate d'ammonium – Vanderbilt Minerals) (Figure 16).

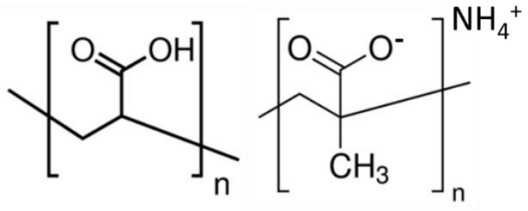


Figure 16 : Structures moléculaires de l'acide polyacrylique (à gauche) et du polyméthacrylate d'ammonium (à droite).

La structure moléculaire du Dolapix PC75 n'est pas parfaitement connue. C'est une solution aqueuse concentrée à 25% en masse d'un poly-électrolyte synthétique non alcalin avec un pH d'environ 8,5. Des études utilisant le Dolapix PC75 affirment qu'il s'agit d'un sel d'ammonium d'acide polyacrylique [1], [2].

Un liant, le Rhodoviol 25-140 (VWR) a été utilisé pour la réalisation des suspensions. C'est un liant à base d'alcool polyvinylique et d'acétate de vinyle. Il est soluble dans l'eau (jusqu'à 12 wt%).

Un agent anti-moussant (butan-2-ol - Honeywell Fluka) a été utilisé pour éviter la formation de bulles d'air dans les suspensions suite à l'ajout du Rhodoviol.

2.5. Autres réactifs utilisés

Les autres produits chimiques utilisés dans cette étude, ainsi que leurs rôles, sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Autres réactifs utilisés au cours de l'étude.

Nom	Formule	Rôle	Fournisseur
Ammoniaque 25%	NH_4OH	Basification des suspensions	Honeywell - Fluka
Amidon de maïs	$(C_6H_{10}O_5)_n$	Agent porogène	Sigma Aldrich

3. Synthèse de poudres de pérovskites par la méthode Pechini

Les réactifs utilisés lors de la synthèse des poudres de pérovskites sont les sels métalliques de type nitrates (M), l'acide citrique (CA) et l'éthylène glycol (EG) décrits précédemment.

Lors de la synthèse, les sels métalliques nécessaires ont d'abord été mis en solution dans de l'eau ultra-pure (18 MΩ.cm). La quantité d'eau, qui n'est souvent pas spécifiée dans la littérature, a été fixée via un rapport massique M:H_2O de 1:6 pour l'ensemble des expériences. Une fois les sels complétement dissous, l'acide citrique a été ajouté. Le mélange a été chauffé à 60 °C puis laissé sous agitation pendant 10 min.

L'éthylène glycol a ensuite été ajouté à la suspension et le mélange chauffé à 120 °C jusqu'à évaporation de l'eau. Un gel coloré (orange à marron) a été obtenu. Ce gel a été ensuite transféré dans un four et chauffé à 250 °C pendant 2 h pour obtenir une résine polymère. Le matériau récupéré a été broyé à l'aide d'un mortier en agate.

Deux traitements thermiques successifs ont ensuite été réalisés sous air (appareillage décrit dans le §4.4) :

- Un premier traitement thermique à 600 °C pendant 1 h avec une rampe de 3 °C/min, permettant de décomposer les organiques présents dans la matrice polymère et résultant en un matériau inorganique poreux. Ce matériau intermédiaire a servi de précurseur pour la réalisation des céramiques dont la mise en forme sera décrite dans le Chapitre V. Le matériau obtenu a également été utilisé pour les études de frittage (cf. Chapitre IV).
- Un deuxième traitement à 1400 °C pendant 1 h avec une rampe de 5 °C/min, donnant le matériau pérovskite final utilisé pour les essais de cyclage thermochimique par analyse thermogravimétrique.

Les différents protocoles de synthèse et les rapports molaires utilisés sont détaillés dans le chapitre III.

4. Appareillages utilisés pour la synthèse des poudres, pour la mise en forme et la consolidation des matériaux

4.1. Fours pour la synthèse des poudres pérovskites

Un four à moufle Vulcan 3-550 pouvant fonctionner jusqu'à 1100 °C sous air (rampe de 40 °C/min maximum) a été utilisé pour préparer les poudres et éliminer les organiques issus de la synthèse.

4.2. Mise en forme de poudres sèches

Les membranes planes (disques) mono et multicouches ont été réalisées par pressage à froid en utilisant une presse hydraulique Carver, Inc. L'appareil a permis de maintenir l'échantillon sous une charge allant jusqu'à 11 tonnes.

Des pastilleuses en acier ont été utilisées pour donner leur forme aux matériaux. Plusieurs diamètres ont été testés : 5 mm pour les pastilles caractérisées en dilatométrie optique, 13 mm pour les premiers essais de densification et 20 mm pour les échantillons finaux testés en perméation de gaz. La charge appliquée a été modifiée en fonction de la surface de la pastille afin de reproduire la même pression. Par exemple, pour atteindre 250 MPa, les charges à appliquer pour les pastilles de 5, 13 et 20 mm ont été respectivement de 0,5, 3,5 et 8 tonnes pendant 5 min.

4.3. Mise en forme de suspensions de poudres pérovskites

4.3.1. Réalisation de suspensions

L'utilisation de l'agitation magnétique conventionnelle a été proscrite pour la préparation des suspensions du fait des propriétés magnétiques de certaines perovskites. Un mélangeur SpeedMixer™ (DAC 150.1 FVZ-K) a été utilisé pour assurer la préparation de suspensions fluides, et homogènes en milieu aqueux. Le processus de mélange repose sur une double rotation du bol (d'où l'appellation «Dual Asymmetric Centrifuge» ou DAC). Cette combinaison de forces

centrifuges a permis de mélanger rapidement l'ensemble du bol avec des vibrations presque nulles et un bruit très faible.

Une vitesse de rotation programmable de 300 tr/min à 3500 tr/min pendant une durée jusqu'à 5 minutes peut être appliquée. Des suspensions homogènes peuvent être obtenues bien plus rapidement qu'avec un broyeur à boulets classique (ball-miling) ou avec un mélangeur tridimensionnel Turbula®.

4.3.2. Dépôt de couches sur supports plans par *spin-coating*

Les couches minces de pérovskites ont été déposées sur les supports plans par *spin-coating*. La méthode permet de faire tourner le substrat rapidement et la suspension préalablement déposée forme, par force centrifuge, une couche régulière dont l'épaisseur est régie par la vitesse de rotation (Figure 17). Le procédé peut être décrit en 4 étapes :

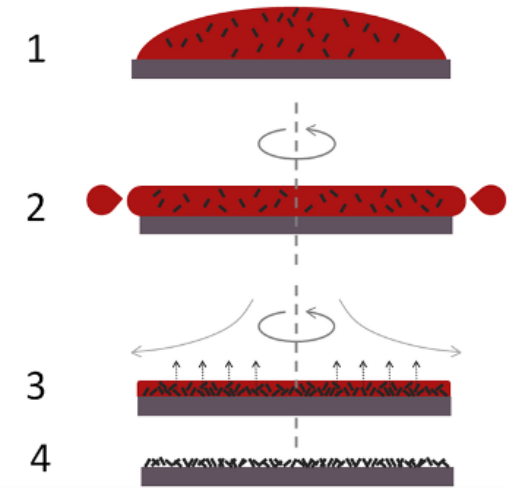


Figure 17 : Principe de réalisation d'un dépôt par *spin-coating* [3].

- Le substrat en CeO_2 est recouvert par la suspension contenant la (ou les) poudre(s) pérovskite (1).
- Le substrat est mis en rotation à grande vitesse. Une grande partie de la suspension est éjectée par effet centrifuge (2).
- Le flux d'air créé par la rotation sèche le solvant, laissant une couche mince plastifiée (grâce à la présence du liant PVA) (3).
- L'ensemble est traité thermiquement afin de retirer les différents organiques (déliantage) et fritter le matériau (4).

Les avantages du dépôt par centrifugation sont la simplicité et la facilité relative avec lesquelles le processus peut être mis en place, mais aussi le revêtement mince et uniforme qui peut être obtenu. En raison de la capacité à avoir des vitesses de rotation élevées, le flux d'air important conduit à des temps de séchage rapides.

Le dépôt des films en pérovskites sur les supports plans en CeO_2 a été réalisé à l'aide d'un appareil de *spin-coating* APT Spin 150 (IEM). Celui-ci est programmable pour atteindre des vitesses de rotation jusqu'à 12000 rpm avec une accélération de 30000 rpm/s (en fonction du

substrat). Le substrat, si peu poreux, peut être directement maintenu sur la platine de mise en rotation par un effet de succion produit par une pompe à vide.

4.3.3. Dépôt de couches par *dip-coating*

Le *dip-coating*, ou dépôt par immersion, est un procédé de simple et économique qui peut être utilisé sur des substrats de géométries variables (plans, tubulaires, mousses…). Le substrat est plongé dans une suspension de pérovskites puis retiré à une vitesse contrôlée (Figure 18). Pour un support dense, l'épaisseur de la couche déposée dépend essentiellement de la viscosité, de la tension de surface de la suspension et de la vitesse de retrait. Dans le cas de supports poreux, la succion capillaire peut aussi intervenir et l'épaisseur déposée dépend alors aussi du temps d'immersion dans la suspension. L'épaisseur déposée peut par ailleurs être augmentée en réalisant plusieurs dépôts successifs.

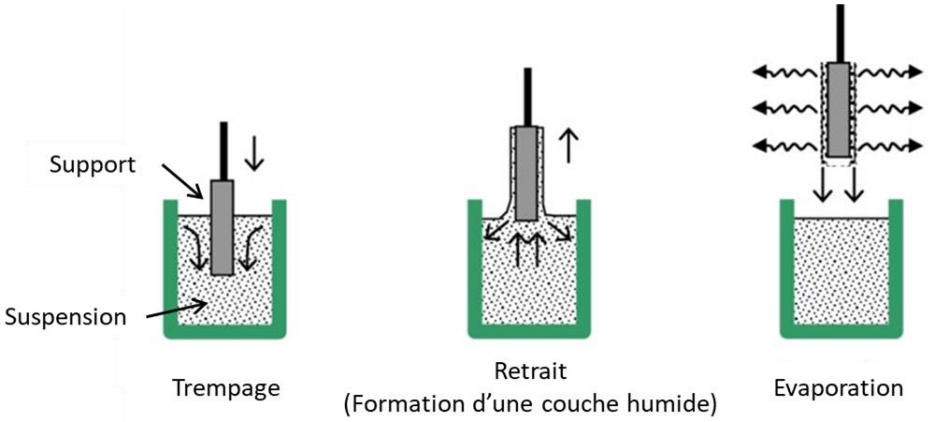


Figure 18 : Principe de de réalisation d'un dépôt par *dip-coating* [4].

Le dépôt des suspensions de pérovskite sur les supports en cérine (supports tubulaires et mousses) a été réalisé à l'aide d'un *dip-coater* Chemat Technology DIP MASTER 201. La vitesse de trempage et de retrait a été fixée à 0,5 cm/min.

4.4. Consolidation des matériaux perovskites - Fours de frittage

Deux fours ont été utilisés pour la consolidation des matériaux céramiques.

Un four Carbolite MRF 16/22 CMAT a été utilisé pour le frittage de la majeure partie des matériaux mis en forme (Figure 19). Ce four prototype programmable permet d'atteindre une température maximale de 1600 °C par convection (résistances en $MoSi_2$). La particularité de ce four hybride est de permettre un couplage chauffage convectif/micro-ondes par la présence d'un magnétron (1800 W). Les micro-ondes produites ont une fréquence de 2,45 GHz. Chaque source de chaleur est indépendante et peut être, ou non, activée.

Un appareil Fuji 632Lx a été utilisé pour réaliser le frittage SPS (Figure 20) des matériaux en pérovskites (Dr. Claude Estournès et Geoffroy Chevallier, Plateforme Nationale de Frittage Flash CIRIMAT, Toulouse). L'appareil permet de produire un courant électrique pulsé à travers une matrice en graphite d'une intensité allant jusqu'à 3000 A. Le frittage peut avoir lieu sous vide (<5 Pa) ou sous argon. La force maximale appliquée par le piston est de 60 kN. Avec ces

caractéristiques, des échantillons allant jusqu'à 25 mm de diamètre peuvent être traités à 2200 °C sous une pression de 150 MPa.

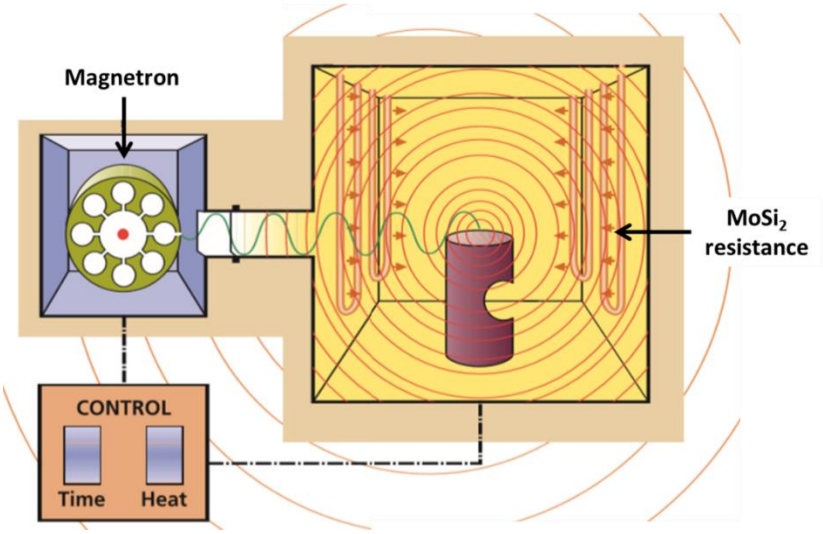


Figure 19 : Couplage des chauffages convectif et micro-ondes dans le four hybride Carbolite MRF 13/22 CMAT.

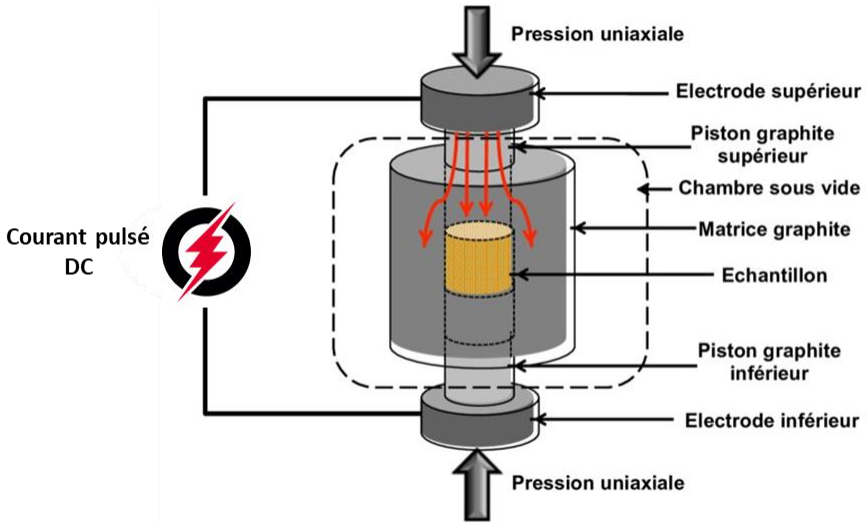


Figure 20 : Représentation schématique du principe d'une cellule de frittage SPS.

5. Caractérisation des matériaux

5.1. Microstructure et morphologie

5.1.1. Masse volumique et pycnomètre à hélium

Deux méthodes peuvent être envisagées afin de déterminer la masse volumique (ρ) d'un matériau solide :

- La masse volumique théorique est calculée comme la masse volumique d'un monocristal et les paramètres de mailles sont nécessaires. Une analyse fine avec affinement de

Rietveld permet d'obtenir ces paramètres par diffraction des rayons X (DRX). La masse des atomes présents dans la maille cristalline divisée par le volume de la maille obtenu par DRX permet de calculer cette masse volumique. La masse volumique théorique des manganites de lanthane dopés au strontium, par exemple, peut être calculée en prenant en compte la teneur en strontium [5]–[7]. La formule employée est la suivante :

$$\rho_{th} = \frac{M * z}{N_A * V} \quad (1)$$

où M est la masse molaire, V le volume de la maille, z le nombre de molécules dans la maille et N_A le nombre d'Avogadro.

Pour des formulations complexes, cette méthode est cependant difficile à appliquer si l'on se base uniquement sur les données de la littérature. En effet, le dopage des sites A et B des pérovskites modifie les paramètres de maille. Le calcul reste tout de même intéressant pour estimation le taux de densification des matériaux.

- La deuxième méthode repose sur l'utilisation d'un pycnomètre à hélium. Le principe de la mesure est d'injecter, à une température donnée, une quantité connue d'hélium dans une cellule contenant l'échantillon parfaitement sec. Le volume global de la cellule étant connu, la mesure de la pression du gaz à l'équilibre permet de déterminer le volume restant disponible pour le gaz, et ainsi, par différence, le volume occupé par le solide. Connaissant la masse de solide introduite, on peut alors déterminer sa masse volumique. Ces mesures ont été effectuées sur un appareil AccuPyc II 1345 (Pascal Szitas, Micromeritics). Les échantillons ont été analysés sans préparation préalable.

5.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la taille des particules/grains des poudres synthétisées, membranes, mousses et des matériaux mis en forme, ont été analysées par microscopie électronique à balayage à émission de champ (*Field Emission Scattering Electronic Microscope* - FESEM/MEB).

L'analyse topographique des échantillons a été réalisée sur un appareillage FESEM Hitachi S-4800 (Didier Cot, IEM). Muni d'un canon à émission de champ froid, il a permis d'analyser les échantillons avec une haute résolution. Les échantillons ont été métallisés avec une fine couche de platine afin d'améliorer leur conductivité électronique et ainsi éviter les effets de charge.

L'évolution de la taille des grains au sein des pastilles de pérovskites avec différents dopants a été étudiée avec un MEB à émission de champ FEI QUANTA 200 ESEM FEG muni d'une platine en température (Renaud Podor et Joseph Lautru, Institut de Chimie Séparative de Marcoule). L'évolution microstructurale des échantillons a pu être observée *in-situ* jusqu'à environ 1200 °C, et avec des rampes de températures allant jusqu'à 50 °C/min.

5.1.3. Analyse d'images

L'analyse des images de microscopie a été effectuée avec le logiciel libre ImageJ afin de mesurer les tailles de grains et l'épaisseur des couches déposées mais aussi d'estimer la porosité des matériaux consolidés par analyse du contraste induit par les pores. L'analyse peut être automatisée. Pour ce faire, la partie du matériau analysée doit être la plus plane possible afin que la rugosité de l'échantillon et la perspective de l'image n'altèrent pas le contraste entre grains et

pores. Pour l'estimation de la taille des grains (cf. plan d'expérience, Chapitre IV et Annexe A), une vingtaine de grains ont été mesurés afin d'obtenir une valeur moyenne. Sinon, un intervalle de valeurs a été donné.

5.1.4. Physisorption d'azote

La physisorption d'azote a été utilisée afin de mesurer la surface spécifique des matériaux (aire développée en m^2 par gramme). Les mesures ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2000 (Abdeslam El Manssouri, IEM). Les échantillons, ne risquant pas de dégradation à faible température, ont été dégazés *in situ* à 200 °C sous vide secondaire pendant une nuit afin d'éliminer les espèces adsorbées.

La méthode de Brunnauer-Emmett-Teller [8], dite « BET » a été utilisée. Elle permet de déterminer la quantité d'azote nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon avec une couche mono-moléculaire, avant la formation des couches supplémentaires. L'obtention du volume adsorbé puis le calcul de l'aire de cette couche de gaz ramenée à la masse de l'échantillon permet d'obtenir la surface spécifique S_{BET} de ce dernier.

5.2. Structure cristalline

Deux appareils de diffraction des rayons X (DRX) ont été utilisés pour étudier les phases cristallines des matériaux :

- L'étude structurale des poudres et matériaux consolidés à température ambiante été réalisée avec un diffractomètre type θ-θ Panalytical X'Pert Pro (IEM). Le rayonnement utilisé est la raie Cu-Kα (λ=0,15418 nm). Le générateur de RX est alimenté par un courant de 20 mA et 40 kV. Le pas de balayage a été fixé à 0,053052 °/s.
- Des études de DRX en température et sous air ont été effectuées afin d'observer les transitions de phases *in-situ* lors de la formation des matériaux. L'appareillage est un Panalytical Empyrean de type θ-θ, équipé d'une chambre environnementale Anton-Paar HTK16 (Bernard Fraisse, Institut Charles Gerhardt de Montpellier, Equipe AIME). Le rayonnement utilisé est la raie Co-Kα (λ=0,17903 nm). Le générateur de RX est alimenté par un courant de 30 mA et 40 kV. Le pas de balayage a été fixé à 0,020516 °/s. La rampe de température de la chambre a été fixée à 5 °C/min.

5.3. Composition chimique

5.3.1. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS ou EDX) est une technique d'analyse chimique qui est souvent couplée au microscope électronique à balayage. L'analyse des photons X émis lors du bombardement des électrons sur le matériau permet de caractériser sa composition élémentaire de surface. Le niveau d'énergie caractérise l'élément à partir duquel le photon est émis alors que le nombre de photons est représentatif de la quantité de cet élément dans la zone analysée.

Les analyses ont été effectuées avec un MEB Zeiss EVO HD15 muni d'un module EDX piloté par AZtec de Oxford Instruments (Bertrand Rebière, IEM). Ces mesures ont permis de cartographier la

composition chimique des échantillons et d'estimer leur formulation. La poire de diffusion intégrée à la mesure est d'environ 1 µm^3. Il faut toutefois noter que l'erreur inhérente à l'analyse EDX est importante, pouvant aller jusqu'à 20% de la valeur donnée par l'appareil.

5.3.2. Electrons rétrodiffusés

L'appareil Zeiss EVO HD15 précédemment cité est également muni d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE – Back-Scatter Electrons). Les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et donnent une image dont le contraste varie en fonction du poids des atomes. Les atomes les plus lourds, émettant plus d'électrons rétrodiffusés, apparaissent plus clairs que les atomes légers. Ceci permet d'obtenir facilement une information sur l'homogénéité de composition de l'échantillon et de ses grains, et éventuellement de mettre en évidence la migration d'éléments après traitements thermiques ou cyclages thermochimiques.

6. Etude des propriétés d'usage des matériaux

6.1. Réactivité au frittage - Dilatométrie optique

La dilatomètrie optique est une technique innovante et polyvalente spécialement conçue pour mesurer sans contact la dilatation et le retrait thermique d'échantillons de petite taille, pressés et de forme régulière (Figure 21).

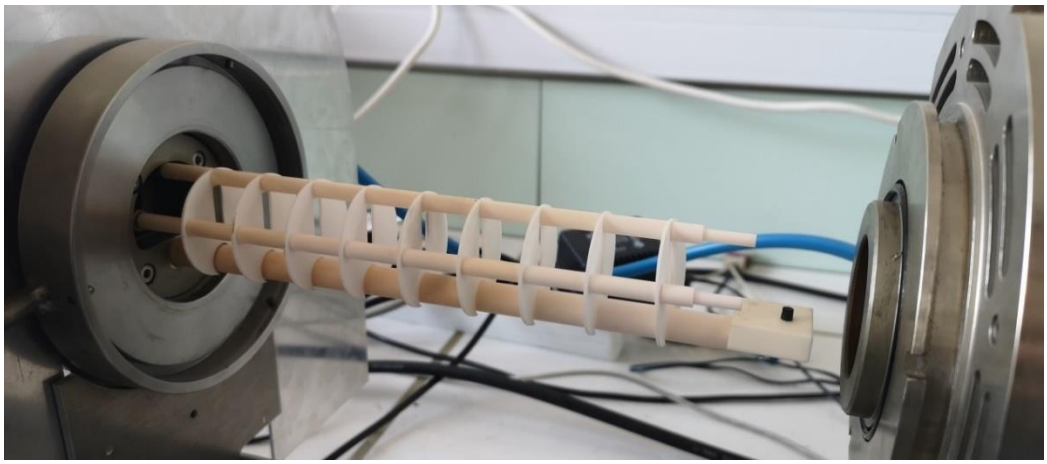


Figure 21 : Four tubulaire, boucliers thermiques et chambre de mesure du dilatomètre Linseis L74 (IEM).

Un dilatomètre Linseis L74 (IEM) a été utilisé pour effectuer les analyses. Un faisceau lumineux, large et plan est projeté sur l'échantillon. L'ombre de l'échantillon est optiquement affiné à l'aide d'un système de filtres et de lentilles avant d'être enregistré par un capteur CCD haute résolution. Le signal détecté est analysé par un processeur de détection de bord numérique, qui fournit une mesure sensible et précise du changement dimensionnel. Ce principe, appelé ombroscopie (Figure 22), fournit une mesure précise et absolue de la dimension de l'échantillon en fonction d'une température variable imposée par un four (jusqu'à 1600 °C) pouvant réaliser des rampes de températures rapides (20 °C/min).

L'analyse d'un échantillon seul permet de tracer sa courbe de frittage et d'observer les différentes étapes de densification menant au produit final. La comparaison avec une référence (expansion thermique connue) permet une mesure plus précise (correction de dilatations parasites). Elle est à utiliser pour déterminer le coefficient d'expansion thermique de l'échantillon.

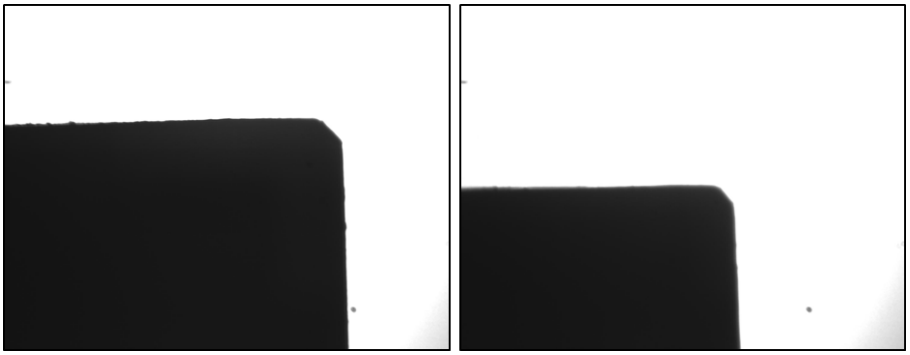


Figure 22 : Image projetée d'une pastille de CeO_2-MT à 25 °C (gauche) et après retrait à 1550 °C (droite).

6.2. Performances redox

6.2.1. Analyse Thermogravimétrique

La réactivité thermochimique des poudres synthétisées (cf. Chapitre III) et commerciales, a été étudiée en considérant la réaction de dissociation du CO_2 après réduction à 1400 °C. L'analyse a été réalisée par thermogravimétrie dans une balance Setaram SETSYS (Dr. Stéphane Abanades, PROMES-Odeillo). Pour chaque expérience, ~100 mg de poudre ont été placés dans un creuset en platine. La température a été augmentée jusqu'à 1400 °C (20 °C/min) sous argon (pureté 99,999% ; <2 ppm O_2 ; 0,020 NL/min) pour effectuer la réduction thermique du matériau. Après 45 minutes à 1400 °C, la température a été abaissée à 1050 °C (20 °C/min). Un mélange de CO_2 et d'Ar (1:1) a ensuite été introduit (0,010 NL/min pour chaque gaz) dans le système pour initier la réoxydation du matériau pendant 60 min. Deux cycles 1400 - 1050 °C ont généralement été effectués par échantillons (cf. Chapitre III). Ces températures ont pu cependant être modifiées en fonction du matériau étudié (cf. Chapitre V).

La variation de masse liée à la libération de l'oxygène pendant la réduction ou son absorption par le matériau lors de l'oxydation a été enregistrée. Les quantités d'O_2 et de CO produites ont alors été calculées. La mesure en continu de la perte ou du gain de masse a permis également de déterminer la vitesse de production du gaz et plus particulièrement la vitesse de réduction et réoxydation.

Une description des réactions mises en jeu lors de ces cyclages ainsi que les calculs effectués est détaillée dans le chapitre III (partie traitant de la non-stœchiométrie des échantillons).

6.2.2. Réacteurs solaires

La réactivité thermochimique des matériaux mis en forme (cf. Chapitre V) a été analysée dans un réacteur solaire prototype conçu au laboratoire PROMES - Odeillo (Dr. Stéphane Abanades, Anita Haeussler). Le réacteur dispose de plusieurs configurations modulables afin d'étudier différentes formes de matériaux : anneaux de mousses, empilements de billes ou membranes. Le réacteur de base (Réacteur SUNFUEL - Figure 23), conçu pour étudier la réactivité de mousses ou

d'empilements de billes, est constitué d'une cavité cylindrique (absorbeur) chauffée par l'énergie solaire concentrée (Figure 24). La cavité tubulaire verticale (H = 80 mm, $\varnothing_{int}$ = 50 mm, $\varnothing_{ext}$ = 60 mm) est directement irradiée par les rayons solaires concentrés et agit comme un corps noir. L'alumine a été choisie comme matériau pour les parois car elle résiste aux hautes températures et aux conditions réductrices et oxydantes du milieu. Ainsi, les interactions chimiques entre le gaz réactif et la paroi du réacteur sont évitées.

Figure 23 : Réacteur solaire SUNFUEL (PROMES-Odeillo).

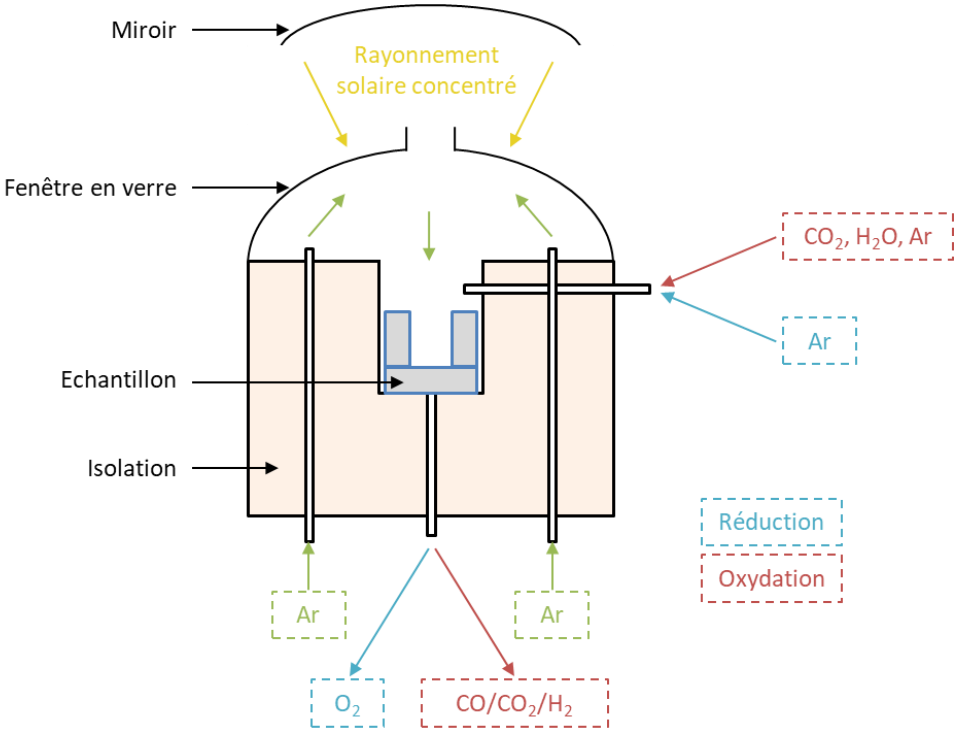


Figure 24 : Schéma de fonctionnement du réacteur solaire SUNFUEL en configuration « mousse » (PROMES, Odeillo).

Une fenêtre hémisphérique en verre borosilicaté à l'avant du réacteur permet au rayonnement solaire d'entrer dans la cavité. La zone de réaction irradiée est maintenue sous atmosphère contrôlée. Les gaz injectés parcourent la cavité de haut en bas afin d'homogénéiser la température. Un flux de gaz (Ar) est injecté en continu sur la fenêtre en verre borosilicaté pour assurer une atmosphère inerte. Ce flux pénètre ensuite dans la cavité par l'ouverture et balaie le volume interne de la cavité. Différents capteurs de température (thermocouples de type B Pt-Rh) sont placés dans le réacteur (paroi de la cavité externe et au contact de la mousse céramique réactive).

Une entrée de gaz auxiliaire au sommet de la cavité permet de changer rapidement la composition gazeuse entre les étapes de réduction (Ar) et d'oxydation (mélange Ar/CO_2 ou Ar/H_2O). Les débits de gaz (Ar - pureté 99,999%, $[O_2] < 2$ ppm) et de CO_2 (pureté 99,995%) sont contrôlés et ajustés avec des débitmètres massiques (Mass Flow Controllers MFC). L'eau est injectée à l'aide d'un contrôleur de débit massique de liquide (de 0 à 60 g/h, précision ± 1% de la pleine échelle) via un capillaire d'alumine déposé à l'intérieur du tube auxiliaire et chauffé par la cavité voisine. L'eau est ainsi vaporisée dans le capillaire et transportée par le gaz vecteur vers le volume de la cavité. La pression dans le réacteur est mesurée à l'aide de transmetteurs de pression placés aux entrées de gaz et dans la cavité. Le réacteur fonctionnant à pression atmosphérique, la pression dans la cavité est d'environ 0,85 bar à 1500 m d'altitude.

Ce réacteur a été conçu pour pouvoir aussi fonctionner comme un réacteur membranaire, par intégration d'une membrane, sous forme d'un doigt de gant. Le fonctionnement de ce réacteur solaire à membrane est quasiment identique au précédent. La plus importante modification repose sur l'intégration du porte-membrane (Figure 25) qui permet d'isoler l'intérieur de la membrane de la cavité principale. L'étanchéité de la membrane peut être assurée par des joints polymères classiques car l'extrémité du doigt de gant est déportée de la cavité principale, dans une zone froide. Un thermocouple supplémentaire est inséré à l'intérieur du doigt de gant.

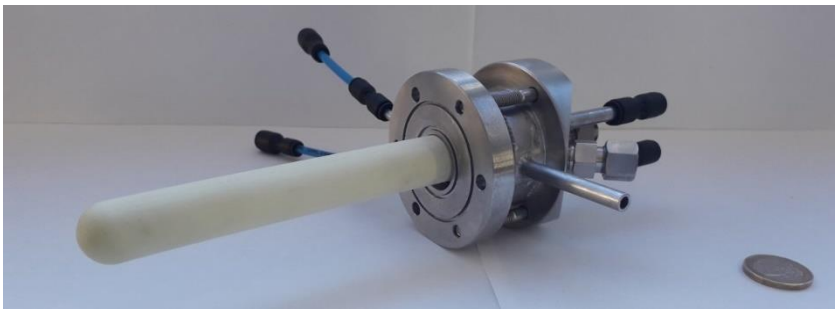


Figure 25 : Porte membrane utilisé dans le réacteur solaire SUNFUEL (PROMES-Odeillo).

Contrairement à la configuration « mousse » où les analyseurs étaient intervertis selon l'étape considérée à la sortie unique du réacteur, dans la configuration « membrane » les analyseurs de CO/CO_2 et de O_2 sont fixés à la sortie du doigt de gant et à la sortie du réacteur, respectivement (Figure 26).

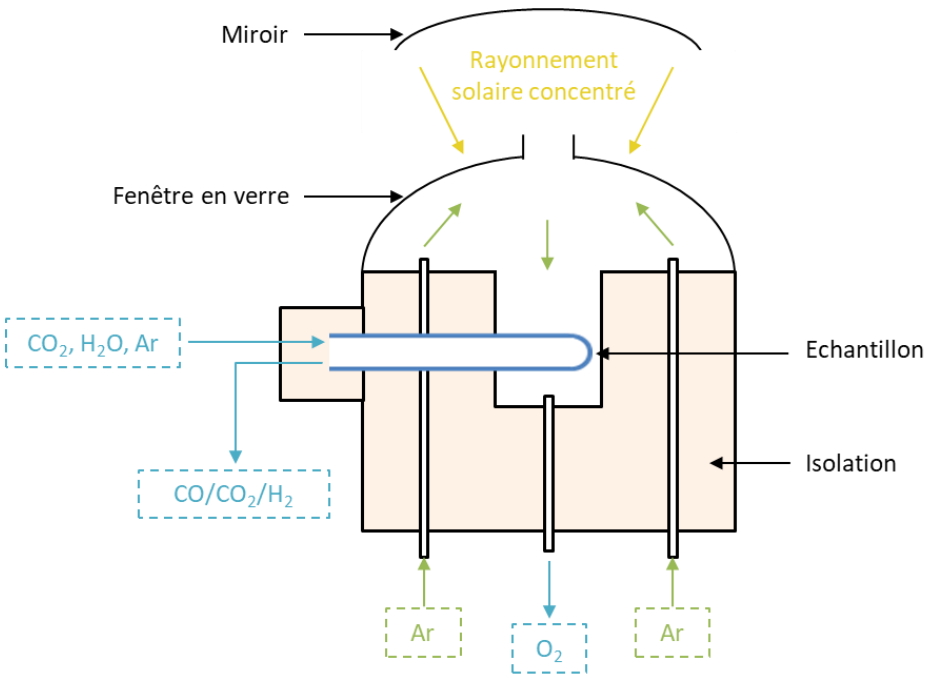


Figure 26 : Schéma de fonctionnement du réacteur SUNFUEL en configuration « membrane » (PROMES, Odeillo).

6.3. Perméabilité des membranes aux gaz et à l'oxygène

Les pastilles densifiées à base de perovskites (membranes) ont été mises en œuvre dans des cellules de perméation pour étudier le transport de gaz, et notamment de l'oxygène, au travers de ces matériaux.

6.3.1. Test d'étanchéité à l'azote à température ambiante

Afin de s'assurer de l'absence de pores interconnectés au sein des pastilles densifiées et limiter les possibles fuites lors des tests en température (cf. Chapitre VI), un test de perméabilité à l'azote à température ambiante a été réalisé.

Pour ces mesures, une cellule de perméation en acier inox constituée de deux flasques (Figure 27, Patrice Montels, IEM) a été utilisée. La membrane a été positionnée entre deux joints plats en silicone et la cellule a été connectée au circuit d'alimentation en gaz par des raccords Swagelok. Les boulons de la cellule ont été resserrés jusqu'à ce qu'aucun flux de gaz ne puisse passer d'un côté à l'autre de l'échantillon sans le traverser. La pression d'alimentation maximum est fixée à 3 bars relatifs (~4 bars absolus). Le débit sortant de la cellule (perméat) a été mesuré, en fonction de la pression appliquée, grâce à un débitmètre à bulle en aval (échelle 1 ou 10 mL). L'étanchéité globale du montage a été vérifiée avec un liquide détecteur de fuite Snoop® sur le pourtour de la cellule.

Si aucun flux de N_2 n'a été détecté sous 3 bars de pression transmembranaire pendant 15 minutes, la pastille a été considérée comme étanche aux gaz et la densification suffisante. L'échantillon a alors été transféré dans un réacteur adapté à l'étude de la semi-perméabilité de l'oxygène à haute température.

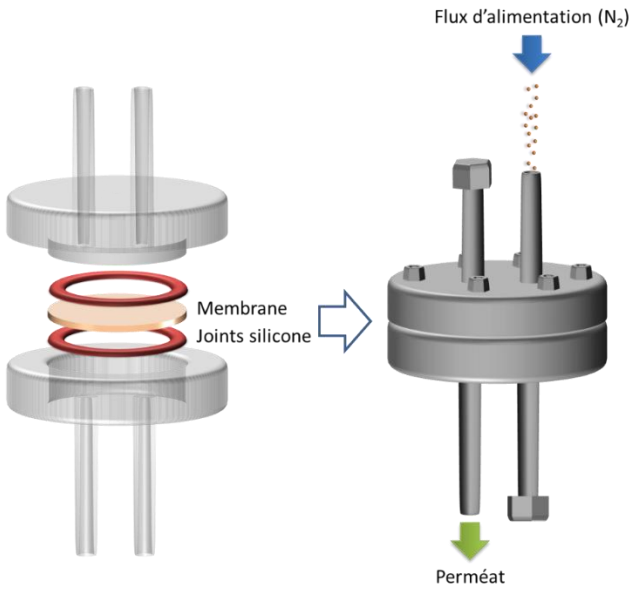


Figure 27 : Schémas de la cellule de perméation de gaz utilisée pour vérifier l'étanchéité aux gaz des membranes céramiques densifiées (disques) à température ambiante.

6.3.2. Mesure de la semi-perméabilité de l'oxygène à haute température

La semi-perméabilité de l'oxygène à haute température a été mesurée à l'aide d'un appareil ProboStat®. Ce système versatile permet de mesurer les paramètres de transport et les cinétiques associées, ainsi que les propriétés électriques des matériaux et des interfaces solide / gaz sous atmosphère contrôlée, jusqu'à des températures pouvant atteindre 1600 °C. L'appareil a été commercialisé après plusieurs années de développement dans le groupe des Professeurs Per Kofstad et Truls Norby de l'Université d'Oslo en Norvège. En 2001, l'entreprise NORECS a été fondée et a commercialisé les premières unités de mesure. De nombreuses adaptations et évolutions ont été réalisées depuis les premiers prototypes.

L'unité disponible à l'IEM est une version 2007. Elle se compose d'un tube support en alumine de 50 cm de long permettant de positionner un échantillon plan de diamètre compris entre 10 et 20 mm. Le four utilisé (Carbolite VST12/600) permet d'atteindre 1200 °C. L'échantillon peut être scellé sur le tube avec différents matériaux (résine polymère, joint métallique ou ciment céramique) en fonction de la température d'analyse. L'échantillon est maintenu sur le porte échantillon à l'aide de cannes en alumine et de ressorts (Figure 28). C'est l'ensemble du système force de compression/joint/température qui assure l'étanchéité du montage. Une fois scellé, le système est enfermé dans un autre tube en alumine dense dont l'extrémité est fermée pour obtenir un montage à double-enveloppe. Un thermocouple permet de contrôler la température au niveau de la membrane.

Pour les mesures de semi-perméabilité de l'oxygène à travers les membranes denses en pérovskites, un débit d'air reconstitué (permettant si besoin de faire varier la pression partielle d'oxygène en entrée) a été introduit d'un côté de la membrane à l'aide d'une tige courbée en quartz. Du côté opposé de la membrane, un gaz de balayage (N_2) a été introduit pour mener l'oxygène issu de la perméation jusqu'à un détecteur. Le débit du gaz de balayage permet, par la même occasion, de contrôler la pression partielle de l'oxygène du côté du perméat. Ceci modifie le gradient de concentration en oxygène entre les deux compartiments séparés par la membrane.

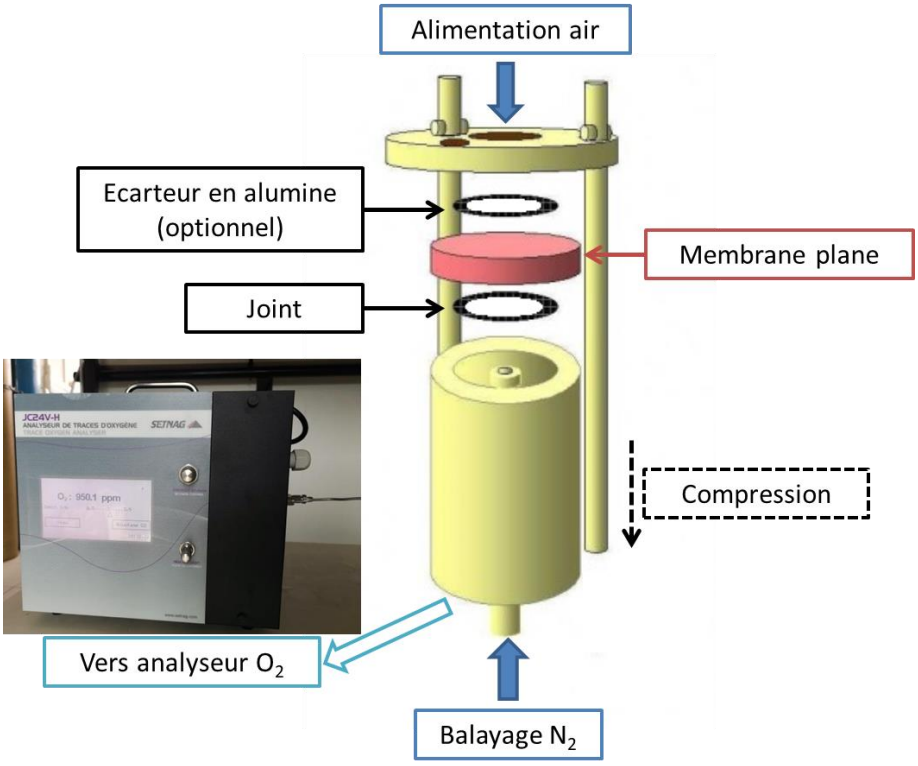


Figure 28 : Principe de fonctionnement du système Probostat développé par NORECS (Pr. Truls Norby, Univ. Oslo, Norway), couplé à un détecteur d'O_2 Setnag.

Un analyseur Setnag JC24V-H a été utilisé pour détecter l'oxygène en sortie de la membrane, y compris à l'état de traces. Cet analyseur est muni d'une jauge électrochimique en zircone qui devient conductrice d'oxygène à haute température (l'analyseur est muni d'un four fixé à 604 °C). Lorsque deux faces métallisées d'une paroi en zircone sont en contact avec deux atmosphères gazeuses à des pressions partielles en oxygène différentes, une tension électrochimique s'établit entre ces deux faces. En fixant l'une des pressions partielles d'oxygène et en mesurant la tension E et la température T, on déduit la pression partielle d'oxygène mesurée puis la concentration volumique en oxygène dans le gaz. L'analyseur permet de mesurer des concentrations d'oxygène comprises entre 0,01 ppm et 25 % volumique.

Pour les pastilles étudiées, deux types de scellements ont été testés : l'or pur et un ciment céramique à base d'alumine (Resbond 989F, Final Advanced Materials).

- L'or est classiquement utilisé pour les scellements à haute température car sa ductilité autorise de grandes différences d'expansions thermiques entre l'échantillon et le support pendant l'utilisation [9]. De plus il peut être facilement retiré/récupéré par fusion du métal ; le tube support en céramique dense peut ainsi être réutilisé facilement. La température de fusion de l'or limite sa température d'utilisation aux environs de 1000 °C (T_f = 1064 °C). Pour effectuer le scellement, le four a été chauffé à 1000 °C avec une rampe de 3 à 5 °C/min puis à 1050 °C avec une rampe de 1 °C/min pour éviter de dépasser le point de fusion du métal. Une dernière rampe à 0,5 °C/min a permis de ramollir le joint près du point de fusion (1055 – 1060 °C). La qualité du joint peut être

testée après un refroidissement à 1000 °C en reliant la sortie du réacteur à un bulleur ou par application d'une faible surpression (~0,01bar) dans le réacteur [10].

- Le ciment céramique à base d'alumine ne permet pas d'obtenir une étanchéité aussi importante que l'or, du fait de la porosité résiduelle entre les grains d'alumine. En revanche, sa température maximale d'utilisation est nettement plus élevée et permet de faire des analyses jusqu'à 1650 °C. Le ciment a été appliqué entre la membrane et le tube support en alumine. Suivant les recommandations du fournisseur, plusieurs traitements thermiques successifs ont été réalisés : séchage à température ambiante pendant 4 h suivi d'un traitement à 65 °C pendant 2 h, 200 °C pendant 4 h et 370 °C pendant 4 h. Le système a ensuite été chauffé à 1200 °C avec une rampe de 2 °C/min et stabilisé pendant une nuit.

Dans tous les cas, les analyses de perméation d'oxygène ont été faites lors du refroidissement. En partant de 1000 °C avec l'or et de 1200 °C avec le joint en alumine, la température a été abaissée par paliers de 50 °C. L'appareil a été stabilisé pendant 1 h à la température choisie afin de laisser le temps aux équilibres chimiques de s'établir et au signal lu sur l'analyseur d'oxygène de se stabiliser. Lors de la modification d'un paramètre opératoire (e.g. le débit de balayage), l'échantillon a été chauffé de nouveau jusqu'à la température de début d'analyse (1200 ou 1000 °C).

Références bibliographiques

[1] M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle, and G. Westmoreland, "Development of low-toxicity gelcasting systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 3, pp. 581–591, 1998.

[2] M. Biswas and A. M. Raichur, "Dispersion of zirconia in the presence of dolapix PC75," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 9, pp. 1173–1177, 2010.

[3] Ossila, "Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques." [Online]. Available: https://www.ossila.com/pages/spin-coating. [Accessed: 17-Sep-2020].

[4] A. J. Sanchez-Herencia, "Water Based Colloidal Processing of Ceramic Laminates," *Key Eng. Mater.*, vol. 333, no. March 2007, pp. 39–48, 2007.

[5] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, and S. Short, "Structural and magnetic phase diagrams of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Pr_{1-y}Sr_yMnO_3$," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 67, no. 9, pp. 094431-1-094431–13, 2003.

[6] A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammou, "Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 3, pp. 367–380, 1989.

[7] Y. Shirai *et al.*, "Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature," *Solid State Ionics*, vol. 256, pp. 83–88, 2014.

[8] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.

[9] NORECS, "What sealing material can be used?" [Online]. Available: https://www.norecs.com/index.php?page=148&faq=36&open=7. [Accessed: 17-Sep-2020].

[10] NORECS, "How can I seal a disk sample to a sample support tube with a gold gasket?" [Online]. Available: https://www.norecs.com/index.php?page=148&faq=37&open=7. [Accessed: 17-Sep-2020].

Chapitre III : Synthèse et caractérisation des poudres de pérovskites : optimisation du protocole de synthèse

Les résultats présentés dans ce chapitre ainsi que les études dilatométriques du chapitre IV ont fait l'objet d'une publication :

Jouannaux, J. *et al.* Lanthanum manganite perovskite ceramic powders for CO_2 splitting: Influence of Pechini synthesis parameters on sinterability and reactivity. *Ceram. Int.* 45, 15636–15648 (2019).

Sommaire

1. Introduction 61
2. Propriétés des oxydes conducteurs mixtes de structure pérovskite 61
2.1. La structure pérovskite 62
2.2. Mécanismes de dopage 63
2.3. Non-stœchiométrie et propriétés redox des matériaux pérovskites 63
2.4. Critères de choix des formulations pour l'application ciblée 64
2.5. Influence du dopage sur les propriétés des matériaux lors des cyclages thermochimiques 67
3. Procédés de synthèse des oxydes mixtes non-stœchiométriques 70
3.1. Synthèses par voie solide 70
3.2. Synthèses par voie liquide 70
4. Protocoles de synthèse Pechini utilisés pour l'obtention de pérovskites de formulation contrôlée 71
5. Caractérisation des poudres obtenues 73
5.1. Morphologie et microstructure 73
5.2. Composition chimique 75
5.3. Analyse structurale 77
5.4. Performances redox 82
5.4.1. Influence du protocole de synthèse 82
5.4.2. Influence des dopants 84
6. Conclusion 86
Références bibliographies 87

1. Introduction

Les céramiques non-stœchiométriques à structure pérovskite $ABO_{3-\delta}$ ont suscité un engouement considérable grâce à leurs propriétés redox attractives et à leur durabilité. En effet, ces matériaux présentent une stabilité structurale dans des environnements réducteurs et à haute température ainsi qu'une capacité de libération d'oxygène élevée. Le fort degré de réduction de ces céramiques à une température modérément basse (typiquement inférieure à 1500 °C), les désigne donc comme remplaçants potentiels de CeO_2 pour les applications impliquant des réactions redox. Ces matériaux possèdent également une conduction mixte, ionique et électronique, très intéressante pour la réalisation de membranes pour le transport sélectif d'oxygène. Finalement, de nombreuses substitutions cationiques sont possibles dans les sites A et B, permettant d'ajuster leurs propriétés redox et d'accéder à un vaste choix de formulations à explorer.

De nombreuses formulations de pérovskites ont été étudiées pour la réalisation de membranes denses présentant des semi-perméabilités à l'oxygène les plus élevées possibles à des températures inférieures à 900 °C [1], [2].

Un bilan détaillé des formulations de pérovskite les plus performantes pour les applications de cyclage thermochimique a été publié avec les partenaires du projet [3]. Un accent particulier a été mis sur leur capacité à produire efficacement H_2 ou CO et sur leur stabilité.

Les voies de synthèse de céramiques à partir d'une phase liquide, telle que la méthode Pechini, sont particulièrement pertinentes pour la préparation de nano-poudres [4], [5] ou de couches minces présentant une composition homogène et une microstructure uniforme. Pour chaque composition ciblée, la structure cristalline, la microstructure et les propriétés de surface des poudres sont des paramètres clés déterminant leur réactivité vis-à-vis du frittage et de l'oxydoréduction.

Ce chapitre commence par un bref rappel bibliographique concernant la structure cristalline de type pérovskite (telle que le manganite de lanthane dopé au strontium). Il aborde ensuite les mécanismes de dopage cationique, les propriétés redox qui en découlent mais aussi les principales méthodes de préparation de ces matériaux.

Dans un deuxième temps, le protocole de synthèse Pechini est décrit pour les poudres de formulation $(La,Sr)(Mn,X)O_3$ et $(La,Ca)(Mn,X)O_3$ avec X = Al, Mg, Ga ou Cr. Une analyse fine des caractéristiques structurales et microstructurales des poudres dérivées permet de comparer les matériaux synthétisés à ceux décrits dans la littérature et obtenus avec d'autres conditions de synthèse.

Une étude du dopage des sites A et B avec, respectivement, une série de cations alcalino-terreux et de métaux de transition, a permis d'évaluer l'impact du dopage sur la réactivité redox et sur la stabilité des poudres lors de la dissociation thermochimique du CO_2. L'étude détaillée de la frittabilité de ces poudres sera présentée dans le chapitre IV.

L'étude structurale et microstructurale vise à offrir la possibilité d'ajuster la réactivité redox, la stabilité structurale et la frittabilité des poudres des pérovskites sélectionnées. Ces résultats permettront de cibler les meilleures formulations et méthodes de synthèse pour les étapes de mise en forme et d'intégration dans les réacteurs thermochimiques.

2. Propriétés des oxydes conducteurs mixtes de structure pérovskite

2.1. La structure pérovskite

La pérovskite est un minéral naturel présent dans le manteau terrestre, de formule $CaTiO_3$. Par assimilation, les composés ayant une formule chimique de la forme ABO_3 et présentant une structure cristalline similaire font partie de la famille des « pérovskites ».

Différents éléments peuvent occuper les sites A et B de la pérovskite en fonction de leur rayon ionique. Le site A est généralement occupé par des cations de terres rares et d'alcalino-terreux tandis que le site B est occupé par des cations de métaux de transition. Le rayon ionique du cation A est compris entre 1,10 et 1,80 Å, tandis que le rayon ionique du cation B est compris entre 0,62 et 1,00 Å [6]. Le cation A est 12 fois coordiné par l'anion O^{2-} et il est plus grand que le cation B. Ce dernier est 6 fois coordiné avec l'anion O^{2-}.

Les pérovskites idéales possèdent une structure cubique avec le groupe d'espace Pm-3m [7] comme représenté sur la Figure 29.

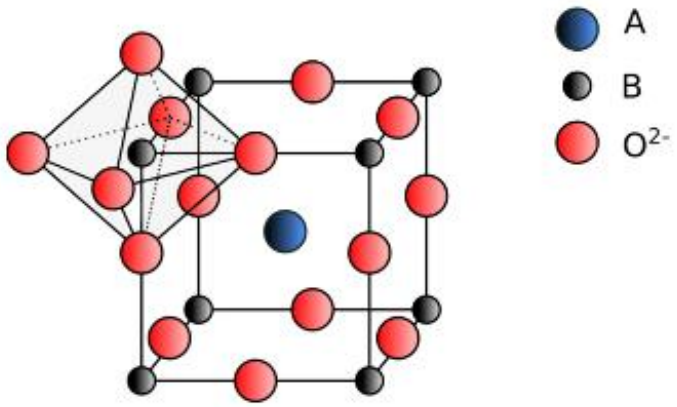


Figure 29 : Structure pérovskite idéale cubique (avec un site octaédrique mis en évidence).

Le facteur de tolérance de Goldschmidt t (équation (1)) détermine si la structure de la pérovskite peut être formée en fonction des rayons ioniques des cations. Dans cette équation, r_A, r_B et r_O sont respectivement les rayons ioniques du cation A, du cation B et de O^{2-} [8]. Ce facteur doit être proche de 1 pour que la pérovskite puisse se former et former une structure pérovskite « idéale » s'il est égal à 1. La valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt influence aussi la structure cristalline du matériau : une pérovskite rhomboédrique est attendue pour t > 1,02 alors qu'elle est orthorhombique ou tétragonale pour t < 1.

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

L'écart à l'idéalité de la structure pérovskite crée au sein des matériaux, en plus des dissymétries structurales, des défauts structuraux ioniques et électroniques qui leur confèrent de nombreuses propriétés telles que : la conduction ou supraconductivité [9], la piézo- et la ferroélectricité [10], le ferromagnétisme et la magnétorésistivité [11], et la catalyse de réactions à moyennes et hautes températures [12].

2.2. Mécanismes de dopage

La possibilité pour la structure pérovskite d'accueillir différents cations de valence différente sur les sites A et B et donc d'accepter divers défauts ioniques et électroniques au sein de la maille cristalline peut être utilisée pour donner aux matériaux synthétisés des propriétés particulières.

Le dopage du cation La^{3+} (site A) par les cations Sr^{2+} ou Ca^{2+} dans le cas des manganites de lanthane (formule générale $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ ou $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$) génère des lacunes d'oxygène dans la structure, ce qui augmente significativement la conductivité ionique [13]. La charge électronique est alors localement perturbée, ce qui entraine l'apparition d'autres défauts pour compenser cette charge négative afin de conserver l'électroneutralité du cristal.

Ces mécanismes sont décrits par un modèle de défauts ponctuels en utilisant la notation de Kröger-Vink [14]. Le mécanisme est ici présenté en prenant Sr^{2+} comme substituant de La^{3+} :

$$SrMnO_3 \xrightarrow{LaMnO_3} Sr'_{La} + h^{\bullet} + 3O_O^x \tag{2}$$

L'équation (2) représente le dopage de $LaMnO_3$ par $SrMnO_3$ et les défauts qui en résultent. La charge négative induite par le remplacement de La^{3+} par Sr^{2+} (Sr'_{La}) est compensée par l'apparition de trous électroniques ($h^{\bullet}$) captés par le manganèse (équation (3)) pour former $Mn^{\bullet}_{Mn}$.

$$h^{\bullet} + Mn^x_{Mn} \rightarrow Mn^{\bullet}_{Mn} \tag{3}$$

Le mécanisme final peut alors s'écrire :

$$SrMnO_3 \xrightarrow{LaMnO_3} Sr'_{La} + Mn^{\bullet}_{Mn} + 3O_O^x \tag{4}$$

Cependant, la multivalence du manganèse sur le site B permet un autre mécanisme de compensation des charges. Celui-ci est décrit par l'équilibre suivant (5):

$$2Mn^{\bullet}_{Mn} + O_O^x \leftrightarrow 2Mn^x_{Mn} + V_O^{\bullet\bullet} + {}^1/_2\, O_2 \tag{5}$$

Lors de la substitution de La^{3+} par des cations possédant un degré d'oxydation plus faible (+II), le degré d'oxydation du manganèse augmente (de +III à +IV). Un équilibre entre les différentes valences du manganèse s'établit alors en fonction des conditions de pression partielle d'oxygène et de température (équation (6)) pour conserver l'électroneutralité de la structure.

$$2Mn^x_{Mn} \leftrightarrow Mn'_{Mn} + Mn^{\bullet}_{Mn} \tag{6}$$

Finalement, les principaux défauts cristallins coexistant dans la pérovskite sont ceux dont les concentrations sont présentées dans l'équation (7), issue des équations (4) à (6) :

$$[Sr'_{La}] + [Mn'_{Mn}] \leftrightarrow 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Mn^{\bullet}_{Mn}] \tag{7}$$

La concentration $[Sr'_{La}]$ ne dépend que de la formulation du composé $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, et donc :

$$[Sr'_{La}] = x \tag{8}$$

Les lacunes d'oxygène sont, quant à elles, incluses dans la solution solide, leur concentration $[V_O^{\bullet\bullet}]$ étant égale à la sous-stœchiométrie δ du composé :

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta \tag{9}$$

L'équation (7) peut alors s'écrire sous la forme :

$$x + [Mn'_{Mn}] \leftrightarrow 2\delta + [Mn^{\bullet}_{Mn}] \quad (10)$$

où δ, $[Mn^{\bullet}_{Mn}]$ et $[Mn'_{Mn}]$ sont fonction de la température T et de la pression partielle en oxygène pO_2.

Avec le même raisonnement, le manganite de lanthane peut être substitué partiellement sur son site B par différents éléments (Sc^{3+}, Cr^{4+}, $Fe^{3/4+}$, Cu^{2+}, Ga^{3+}, Al^{3+}…). Ceci entraine la modification des caractéristiques du matériau comme sa stabilité chimique, ses propriétés redox, dimensionnelles (frittage, dilatation) et électriques [15], [16].

2.3. Non-stœchiométrie et propriétés redox des matériaux pérovskites

La sous-stœchiométrie en oxygène des matériaux est usuellement mesurée en laboratoire par analyse thermogravimétrique (ATG). L'échantillon, placé dans un creuset en platine est chauffé à haute température (T_{red}) sous balayage de gaz inerte (argon ou azote) afin de fixer la pression partielle d'oxygène de la chambre de mesure. Pour des échantillons non volatils et stabilisés à plus haute température, la perte de masse mesurée correspond à la quantité d'oxygène relâchée par le matériau lors de sa réduction.

$$n_{O_2} = \frac{\Delta m_{perdue}}{m.M_{O_2}} \quad (11)$$

où Δm_{perdue} est la perte de masse mesurée par ATG durant la réduction, M_{O_2}est la masse molaire d'O_2 et m, la masse initiale de matériau dans le creuset. n_{O_2} est le plus souvent exprimé en micromole par gramme de matériau (µmol/g).

Il est alors possible de tracer les courbes types suivantes (Figure 30) en faisant varier les paramètres opératoires (T et pO_2).

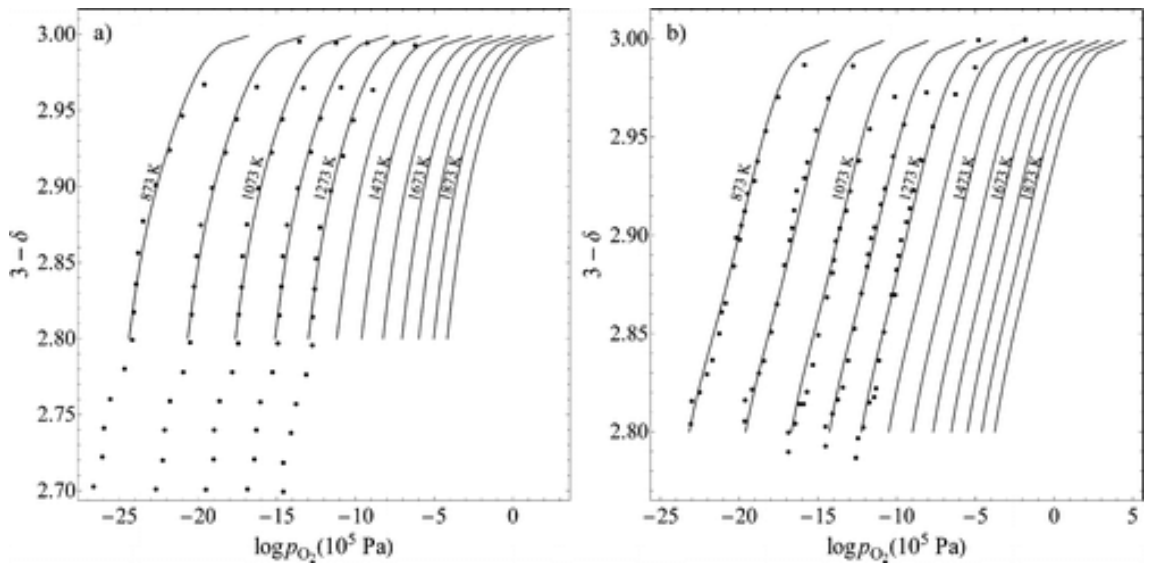


Figure 30 : Evolution de la sous-stœchiométrie en oxygène (3-δ) pour a) $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ et b) $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3-\delta}$, en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène [17]. (Les données initiales ont été obtenues par Tagawa [18]).

De la même manière, l'introduction, dans la chambre, de CO_2 ou de vapeur d'eau permet de réoxyder le matériau à température plus faible (T_{ox}). Celui-ci regagne la masse d'oxygène perdue au terme d'une durée de réaction plus ou moins longue (Figure 31).

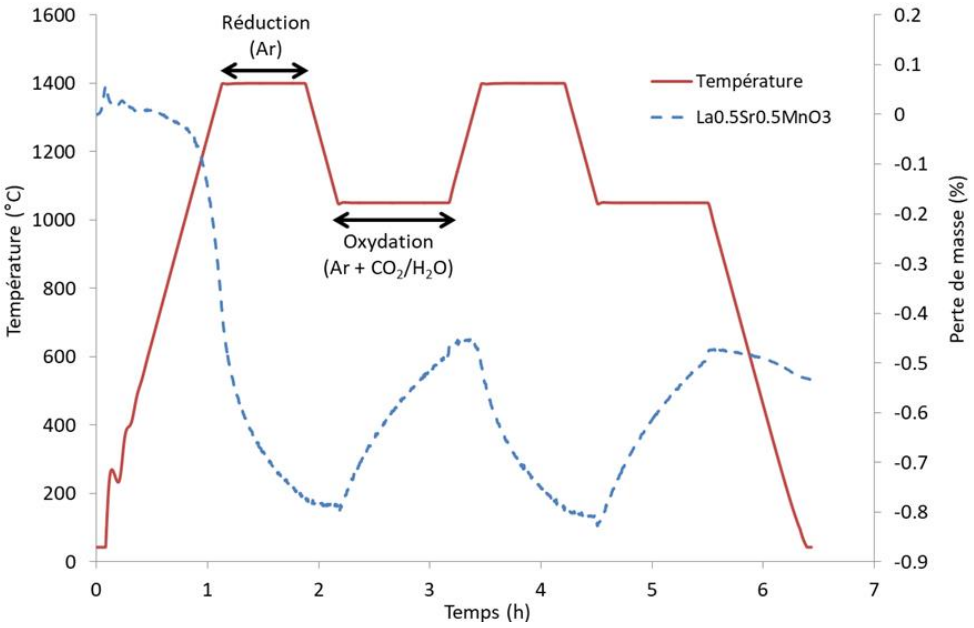


Figure 31 : Thermogramme type obtenu lors du cyclage redox d'un oxyde non-stœchiométrique (pérovskite $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$).

Comme pour O_2, la quantité de CO ou H_2 produite peut être mesurée :

$$n_{CO} = \frac{\Delta m_{gagnée}}{m.M_O} \tag{12}$$

où $\Delta m_{gagnée}$ est la prise de masse mesurée par ATG durant la réduction, M_O est la masse molaire de l'oxygène, et m la masse initiale de matériau dans le creuset.

A chaque instant t de l'étape d'oxydation, il est possible de calculer le taux de réoxydation du matériau. Ceci permet d'étudier la cinétique de réoxydation des matériaux et de savoir si ceux-ci sont entièrement réoxydés après un temps imparti. Le taux de réoxydation est défini comme la quantité d'oxygène récupérée par le matériau par rapport à la quantité d'oxygène perdue lors de la réduction (équation (13)).

$$Taux\ de\ réoxydation = \frac{n_{CO}}{2.n_{O_2}} \tag{13}$$

L'efficacité d'un matériau donné pour le procédé de dissociation thermochimique de CO_2 et/ou H_2O repose donc sur sa capacité à échanger de l'oxygène sous des conditions particulières (haute température, faible pO_2 lors de la réduction). La réductibilité du matériau lors de la première phase du cycle détermine la quantité maximale de CO et H_2 possiblement produite.

La cinétique de réoxydation, quant à elle, dicte la quantité réelle de gaz obtenue pour un temps de réaction donné. L'ATG est très utile pour accéder à ces paramètres et ainsi faire un screening des matériaux en simulant, à petite échelle et sur de faibles quantités d'échantillon, les phénomènes redox opérant dans les réacteurs solaires. Les conditions opératoires restent cependant difficilement comparables, notamment en ce qui concerne la diffusion des réactifs (sous forme de gaz) et les gradients thermiques.

2.4. Critères de choix des formulations pour l'application ciblée

Le choix d'un composé conducteur mixte adéquat pour les réacteurs thermochimiques solaires se base sur différents critères :

- Économiques : éléments disponibles et peu onéreux.
- De performance :
  - réductibilité et cinétique de réoxydation en cyclage thermochimique
  - conductivité ionique et semi-perméabilité à l'oxygène lors de l'utilisation sous forme de membrane dense.
- De stabilité : chimique, structurale et microstructurale dans des conditions parfois sévères d'utilisation.

La problématique technologique énoncée dans le chapitre I explique l'utilisation préférentielle des pérovskites à base d'oxyde de lanthane, privilégié par rapport à d'autres oxydes de terres rares (Sm, Eu, Gd, Dy, Pr, Nd) beaucoup plus onéreux. De nombreuses pérovskites de formule $LaA'BB'O_{3-\delta}$ ont été étudiées au cours des dernières années comme candidates potentielles pour les applications ciblées à haute température :

- A' est généralement choisi parmi Ba^{2+}, Sr^{2+} et Ca^{2+}.
- B et B' sont souvent choisis parmi Fe^{n+}, Cr^{n+}, Mn^{n+}, Co^{n+}, Al^{3+}, Ga^{3+} ou Ti^{n+}.

Comme expliqué précédemment, l'utilisation d'un cation à valence mixte sur le site B participe à la création des lacunes d'oxygène.

L'intérêt pour les perovskites dédiées au cyclage thermochimique solaire est relativement récent avec une majorité de travaux réalisés au cours des 10 dernières années. De nombreuses formulations sont donc encore à étudier. Ces recherches réalisées sur le sujet permettent d'obtenir des listes détaillées de ces composés et de leurs caractéristiques [19], [20]. Le Tableau 1, présenté dans le chapitre I, compare les performances redox ainsi que les conditions d'utilisation de certains de ces matériaux.

Il est intéressant de noter que les formulations des matériaux pérovskites étudiées ont évolué de manière continue depuis plusieurs décennies : à la fin des années 80, les composés ayant une forte conductivité ionique étaient fortement privilégiés au détriment de leur stabilité pour des applications membranaires. Dorénavant, sont préférés des matériaux aux formulations stables dans le temps et dans des conditions expérimentales exigeantes proches des conditions de cyclage thermochimique (haute température, atmosphères réductrices).

Il existe donc un compromis performance/stabilité à trouver pour ces matériaux en fonction des conditions opératoires ciblées, que ce soit en application membranaire ou en cyclage thermochimique. Pour illustrer cela, un exemple frappant est celui des cobaltites de lanthane dopés avec du strontium ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$) dont les performances thermochimiques sont remarquables [21], mais sur une durée limitée. La faible stabilité de ces composés sous atmosphère réductrice induit en effet des modifications structurales et microstructurales importantes qui altèrent rapidement leurs performances [22].

2.5. Influence du dopage sur les propriétés des matériaux lors des cyclages thermochimiques

$LaMnO_3$ ne présente qu'une faible réductibilité et ne permet pas la production efficace de combustible (76 µmol/g de O_2 lors de la réduction à 1300 °C, 48 µmol/g de H_2 lors de la réoxydation à 900 °C soit un taux de réoxydation faible de 31%) [23]. Comme indiqué précédemment, la présence de Sr dans le site A augmente l'état d'oxydation de Mn à cause de sa charge (+II) inférieure à celle de La (+III). L'augmentation du degré d'oxydation de Mn augmente la réductibilité du matériau via la création de lacunes d'oxygène. La réduction du matériau augmente donc avec la proportion de Sr [24], [25]. Dans les mêmes conditions (T_{red} = 1400 °C), environ 110 µmol/g de O_2 sont produits pour un dopage de 20% en nombre de Sr sur le site A (20 at.% Sr) contre plus de 200 µmol/g de O_2 pour un dopage de 40 at.% Sr.

Cependant, il a été montré par Yang et al. [26] que le taux de dopant peut avoir un effet important sur les cinétiques redox du matériau (Figure 32). En effet, les vitesses maximales de production d'oxygène (réduction) et d'hydrogène (oxydation) par la pérovskite sont fortement impactées par l'augmentation du taux de Sr.

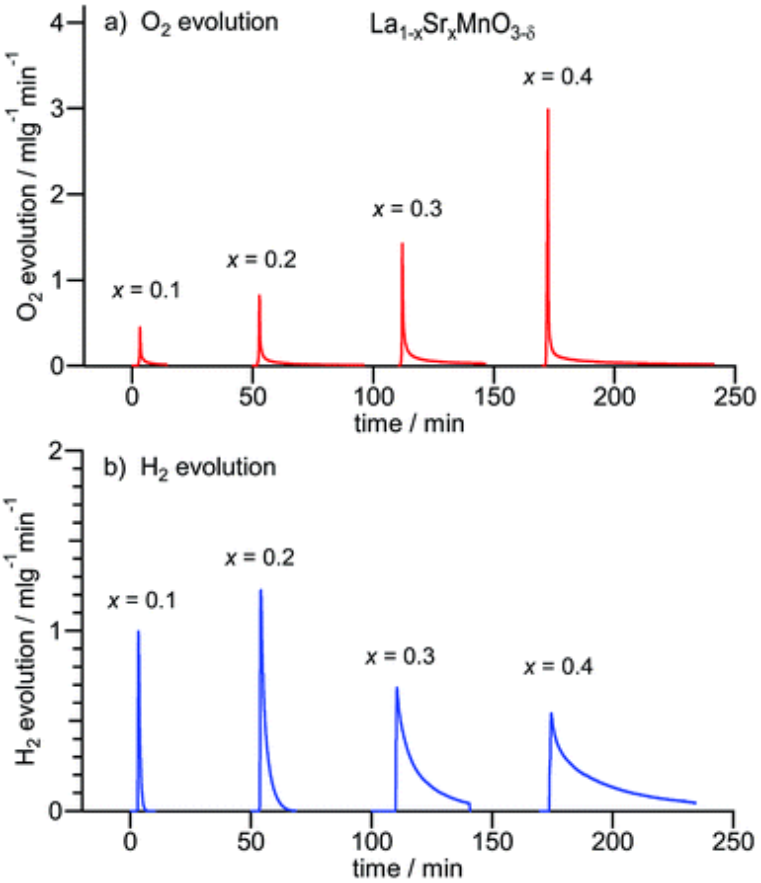


Figure 32 : Impact du dopage en strontium dans $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ sur la dissociation thermochimique de H_2O : a) production d'O_2 à 1400 °C, b) production d'H_2 à 800 °C [26].

D'après Fu et al. [27], le temps nécessaire pour effectuer la dissociation de l'eau avec 40 at.% Sr est plus de 40 fois supérieure à celle d'un LSM avec 10 at.% Sr. L'incorporation de Al et Ga dans le site B est également décrit comme bénéfique pour augmenter la vitesse de production de H_2. Ceci a été

confirmé par Demont et Abanades [28] qui obtiennent un taux de réoxydation de 92% avec 35 at.% Sr contre 14% seulement avec 80 at.% Sr (mesures effectuées à T_{red} = 1400 °C et T_{ox} = 1050 °C).

Avec l'utilisation de Ca comme dopant à la place de Sr, la réductibilité du matériau est encore accrue avec une production de 311 µmol/g d'O_2 en 45 min sous argon (contre 248 µmol/g avec Sr). Ceci peut être imputé au rayon ionique de Ca^{2+}, plus petit que celui de Sr^{2+}, diminuant le facteur de tolérance de Goldschmidt du matériau et à une enthalpie libre de réduction plus faible. A l'inverse, la production de combustible et donc le taux de réoxydation sont plus faibles qu'avec Sr du fait d'une enthalpie libre d'oxydation plus importante [29].

La stabilité des pérovskites sous atmosphère réductrice dépend principalement des caractéristiques redox des métaux de transition [30]. Co et Ni génèrent les stabilités les plus faibles ($pO_2 = 10^{-3} - 10^{-7}$ bar) tandis que Mn, Fe et Cr conduisent à des composés stables pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-15} bar à 1000°C.

Ainsi, les manganites de lanthane dopés au strontium ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$) présentent un bon compromis entre performance et stabilité. Toutefois, le changement de la valence et du rayon ionique de Mn lors de l'ajout d'un dopant comme Sr sur le site A, peut conduire à une modification de la symétrie structurale de la maille. Ceci n'est pas forcément néfaste pour les performances et au développement de tels matériaux, mais doit être pris en considération pour une meilleure connaissance de leur comportement dans des conditions opératoires extrêmes.

La phase cristalline des manganites de lanthane est fortement impactée par l'insertion de Sr. En effet, plusieurs transitions de phase sont à considérer, notamment en fonction des températures de synthèse et de fonctionnement de ces matériaux. Un diagramme de phases type a été proposé par Shirai et al. [31], permettant de mettre en évidence l'influence de Sr^{2+} sur la maille de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (Figure 33).

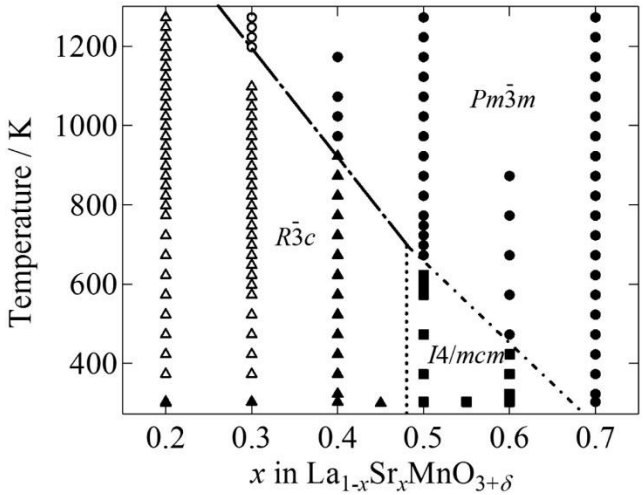


Figure 33 : Diagramme de phases de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ de la température ambiante à 1273 K. Les triangles représentent la phase rhomboédrique (R-3c), les carrés, la phase tétragonale (I4/mcm) et les ronds, la phase cubique (Pm-3m) [31].

Lorsque le taux de Sr incorporé dans la maille est inférieur à 50 % du site A, $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ adopte une structure rhomboédrique. Le cas échéant, la pérovskite possède une structure tétragonale à

faible température. Quelle que soit la formulation, une transition de phase se produit lors du traitement thermique du matériau, à une température d'autant plus faible que le taux de dopant augmente. Lorsque la température de la transition de phase est dépassée, les matériaux adoptent tous une structure cubique. La variation des paramètres de maille qui en résulte a été étudiée [32], notamment pour calculer la densité cristallographique des matériaux (cf. Chapitre IV).

L'expansion thermique des manganites de lanthane a aussi été largement étudiée. Il a été montré une augmentation de ce phénomène avec l'augmentation du taux de Sr dans le matériau [31]–[33]. Des travaux récents suggèrent de remplacer partiellement le manganèse du site B de la pérovskite par un élément de valence fixe, tel que Cr^{4+}, Ga^{3+}, Al^{3+} ou Mg^{2+} pour réduire la dilatation induite par le changement de valence du Mn et ainsi augmenter la stabilité du matériau.

L'introduction de Al^{3+} dans la structure entraîne la diminution du volume de la maille cristalline. Son insertion diminue la quantité du cation Mn et limite donc les capacités redox du matériau [34]. Aussi, la présence de Al^{3+} permet seulement la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} et non celle de Mn^{3+} en Mn^{2+} [35]. McDaniel et al. [36] ont testé le matériau $La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$ pendant 80 cycles successifs (T_{red} = 1350 °C, T_{ox} = 1000 °C) et a obtenu une production de CO constante de ~140 µmol/g, prouvant que le matériau ne se désactive pas sur le long terme au cours des cyclages. Finalement, Deml et al. [37] ont montré qu'un dopage de 40 at.% Al dans le site B de la pérovskite conduit à une composition optimale pour le cyclage thermochimique. Pour $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ et $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ avec Al dans le site B, la présence du dopant a un effet notable pour éviter la formation de carbonates à basse température pendant la dissociation thermochimique du CO_2 [38].

Comme l'aluminium, le gallium a également été étudié comme dopant pour $La_{0,6}Ca_{0,4}MnO_{3-\delta}$ (T_{red} = 1300 °C, T_{ox} = 900 °C). L'insertion de 20 at.% Ga sur le site B permet d'augmenter la production de O_2 (212 µmol/g) et de CO (401 µmol/g) [39] par rapport au matériau non dopé (respectivement 167 et 312 µmol/g). Une telle augmentation de la production de combustible est attribuée à l'augmentation de la surface spécifique du matériau (comparée à la formulation sans dopant) qui favorise les interactions gaz-solide. Il est important de noter, toutefois, que la substitution de Mn par Ga est limitée à 30 at.% dans cette pérovskite, sous peine de former la phase Ga_2O_3.

L'effet pertinent de Mg comme dopant pour ces pérovskites a également été souligné. Ce cation participe peu aux réactions redox mais améliore la résistance au frittage et la stabilité thermique du matériau [40], [41]. L'ajout de Mg^{2+} permet de réduire la croissance des grains pendant les cycles et ainsi de garder des grains de petite taille en comparaison avec le matériau non dopé [19], [29]. Toutefois, comme pour Ga, la faible solubilité du dopant Mg^{2+} limite sa concentration à 15 at.%, pour éviter de former la phase MgO.

L'utilisation du chrome pour doper le site B des pérovskites a aussi été envisagée. Gokon et al. [42] ont montré que $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,7}Cr_{0,3}O_3$ permet un dégagement de O_2 similaire à celui obtenu pour $La_{0,7}Sr_{0,3}Mn_{0,7}Al_{0,3}O_3$, mais avec une meilleure cinétique de réoxydation et donc une production plus importante de H_2. Bork et al. [43] ont montré que les chromites de lanthane, couplées au cobalt, peuvent offrir de bonnes performances thermochimiques et une très bonne cyclabilité. Plus récemment, Carrillo et al. [44] ont montré que, lors d'un cyclage isotherme à 1400 °C, un matériau de formulation $La_{0,6}Sr_{0,4}Mn_{1-x}Cr_xO_3$ offre une stabilité thermique accrue avec une cinétique de réoxydation jusqu'à 2 fois plus rapide que $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3-\delta}$.

3. Procédés de synthèse des oxydes mixtes non-stœchiométriques

3.1. Synthèses par voie solide

La synthèse des oxydes mixtes par réaction à l'état solide est l'une des méthodes les plus utilisées. Ceux-ci sont préparés assez simplement en mélangeant intimement des réactifs, le plus souvent des oxydes simples ou des carbonates, en quantités stœchiométriques et en chauffant pour obtenir le produit souhaité [25], [29], [45]. Bien que les conditions de réaction soient relativement faciles à réaliser, il existe certains inconvénients dus principalement à l'inhomogénéité du mélange initial. A partir d'un mélange de poudres, la conversion complète est limitée par le transport de matière. La réaction démarre aux interfaces entre particules adjacentes et lorsque la diffusion des réactifs est bloquée, il existe des zones où le matériau de départ n'a pas réagi. Certains de ces problèmes peuvent être résolus par un broyage intensif afin de réduire la taille des particules et augmenter les interfaces réactives au sein du mélange. Cependant, un chauffage prolongé et/ou plusieurs traitements successifs sont souvent nécessaires et rendent difficiles le contrôle de la morphologie des particules (grossissement des grains) et de leur homogénéité structurale (phases secondaires).

3.2. Synthèses par voie liquide

Plusieurs alternatives à la synthèse par voie solide ont été considérées dans la littérature, telles que la coprécipitation, la synthèse hydrothermale et les procédés sol-gel. La chimie sol-gel en particulier, permet de produire des matériaux à l'état solide à partir de précurseurs homogènes à l'échelle nanométrique. En assurant un mélange efficace des précurseurs moléculaires ou colloïdaux, des matériaux céramiques de formulation complexes peuvent être obtenus, dans un temps court et à des températures plus basses, avec une bonne maitrise de la morphologie et de la taille des grains.

La méthode Pechini, du nom de l'auteur du brevet original [46], s'appuie sur les principes de la chimie sol-gel en impliquant des agents chélatants (acide citrique) de petite taille afin de former une solution homogène de complexes métal/citrate. La méthode Pechini implique aussi la transformation de ce mélange en un réseau polymérique covalent qui permet de figer spatialement la distribution homogène des ions métalliques. La décomposition progressive de la matrice organique permet de bien contrôler la formation de l'oxyde mixte visé. La réaction clé utilisée dans la synthèse de Pechini est la réaction entre l'acide citrique et l'éthylène glycol conduisant à la formation d'une matrice de polyester (Figure 34).

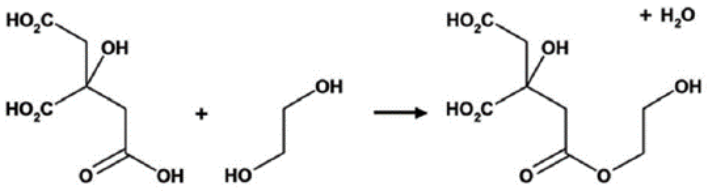


Figure 34 : Réaction de poly-estérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol pendant le procédé Pechini [47].

Dans une synthèse Pechini typique, les sels métalliques sont dissous dans l'eau. L'acide citrique (qui joue à la fois un rôle de chélatant et d'agent polymérisant) et l'éthylène glycol sont alors ajoutés pour former une solution homogène contenant des complexes chélatés métal–citrate. La solution est alors chauffée (à 80°C dans le brevet initial ; variable en fonction des auteurs) pour initier la poly-estérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol, formant un réseau covalent étendu. La Figure 35 présente un schéma décrivant ce processus [47].

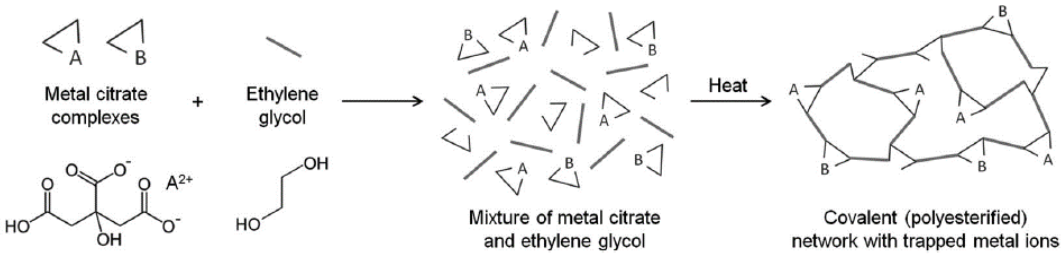


Figure 35 : Représentation schématique de la formation du gel métal-organique par la méthode Pechini [47].

Arès la formation du réseau polymérique, le matériau est chauffé dans un four pour brûler, par auto-combustion, la matrice organique et former l'oxyde mixte désiré. Tai et Lessing [48], [49] ont approfondi les travaux de Pechini et ont montré la possibilité d'obtenir des oxydes mixtes purs par calcination directe de la résine.

L'influence des paramètres de synthèse du procédé Pechini sur la microstructure des pérovskites et matériaux dérivés est un sujet complexe. De nombreuses études ont tenté d'apporter des éclaircissements [50], [51]. Gaudon et al. [52] et Fontaine et al. [53]–[56] ont en particulier étudié l'influence des rapports molaires des additifs (acide citrique/éthylène glycol et acide citrique/cations métalliques) sur la morphologie des poudres de LSM, LSM-YSZ et La_2NiO_4. Il apparaît que l'augmentation de la quantité relative du chélatant participe à la diminution de la taille des particules de poudre. Du fait d'une augmentation de la surface spécifique du matériau, le frittage se voit donc amélioré. En revanche, l'apparition de phases secondaires peut se produire pour certains matériaux. Ceci est confirmé par Yang qui montre que le taux d'acide citrique joue un rôle important sur la structure cristalline [51] (avec apparition de phases secondaires) et sur la microstructure du matériau.

Le pH de la solution, largement impacté par la quantité d'acide citrique, est également à considérer. Wang et al. [57] ont montré que la diminution du pH vers 1 permet d'obtenir des poudres monophasiques de taille nanométrique. L'étude suggère que la valeur du pH de la solution a un effet évident sur le processus de chélation, tandis que le type de surfactant (éthylène glycol, polyéthylène glycol, alcool polyvinylique) a un effet négligeable sur la cristallisation de la poudre de LSM.

4. Protocoles de synthèse Pechini utilisés pour l'obtention de pérovskites de formulation contrôlée

Deux protocoles de synthèse ont été mis au point pour la synthèse des poudres dans cette étude, en faisant varier les rapports molaires entre réactifs :

- M:CA:EG = 1 : 1,5 : 1 pour la méthode Pechini n° 1 (P1)
- M:CA:EG = 1 : 5 : 20 pour la méthode Pechini n° 2 (P2)

La méthode P1 est classiquement utilisée dans la littérature [43], [58] pour préparer des poudres de pérovskite sans mise en forme ultérieure. Ces matériaux divisés sont notamment utilisés dans des réacteurs catalytiques à lit fluidisé ou pour des études comparatives de performances en analyse thermogravimétrique.

Les poudres LSM non dopées, ou ave)c dopage Mg ou Al, ont tout d'abord été préparées par la méthode P1, avec un faible excès d'acide citrique par rapport à l'ensemble des cations métalliques (rapport molaire CA:M = 1,5:1). Dans ce protocole, l'éthylène glycol est ajouté en faible quantité par rapport à l'acide.

La méthode P2, plus comparable au procédé Pechini originel [46], [47], a été mise en œuvre pour synthétiser les matériaux LSM et LCM, avec un large excès d'acide citrique par rapport à la quantité de cations métalliques (CA:M = 5:1). L'éthylène glycol, avec un rapport molaire de 4:1, est ajouté en fort excès par rapport à l'acide.

Une vision d'ensemble du protocole de synthèse et des traitements thermiques est présentée sur la Figure 36. Le Tableau 4 liste les différentes formulations de poudres préparées et les nomenclatures utilisées, en tenant compte des dopants et du protocole de synthèse.

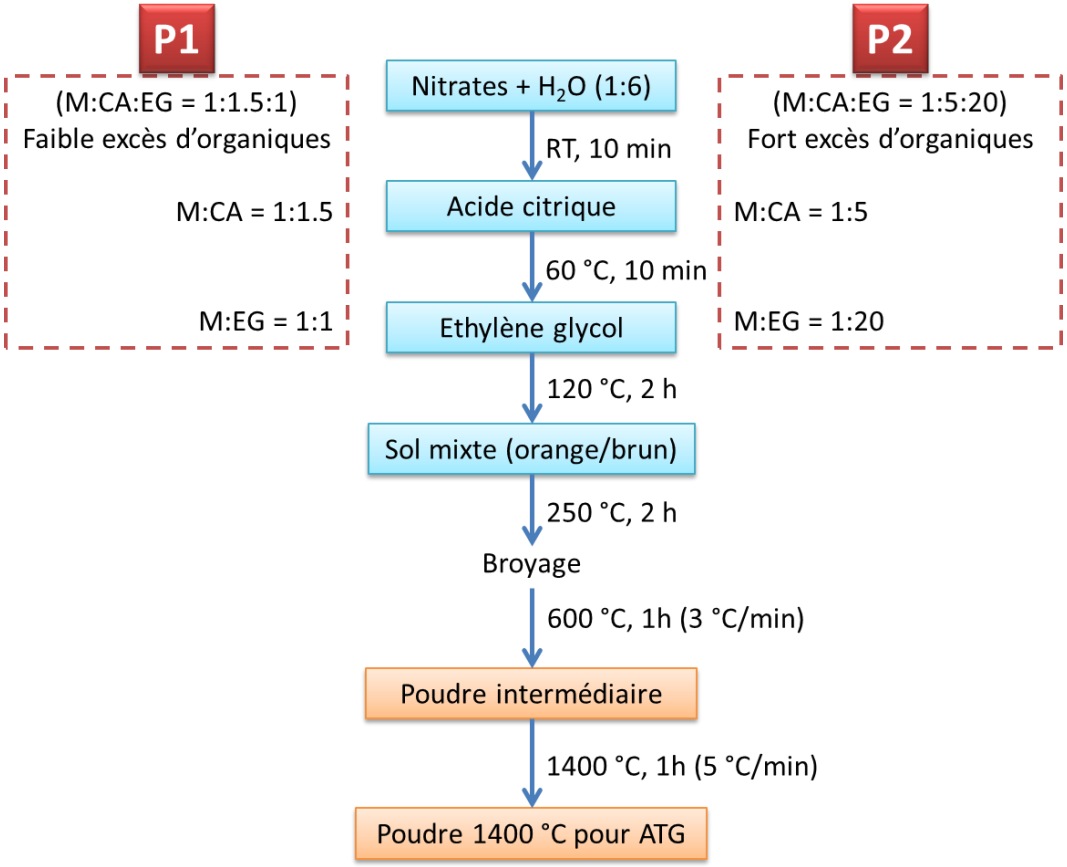


Figure 36 : Protocoles de synthèse P1 et P2 (dérivés de la méthode Pechini) utilisés pour la production de poudres pérovskites.

Tableau 4 : Formulations et nomenclature des différentes poudres pérovskites synthétisées.

Formulation	Protocole de synthèse	Abréviation
$La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$	P1	LSM-P1
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_{3-\delta}$		LSMAl-P1
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$		LSMMg-P1
$La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$	P2	LSM-P2
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_{3-\delta}$		LSMAl-P2
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$		LSMMg-P2
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-\delta}$		LSMGa-P2
$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Cr_{0,4}O_{3-\delta}$		LSMCr-P2
$La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_{3-\delta}$		LCM-P2
$La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_{3-\delta}$		LCMAl-P2
$La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$		LCMMg-P2
$La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-\delta}$		LCMGa-P2
$La_{0,5}Ca_{0,5}Mn_{0,6}Cr_{0,4}O_{3-\delta}$		LCMCr-P2

5. Caractérisation des poudres obtenues

5.1. Morphologie et microstructure

L'évolution morphologique des poudres préparées par les deux protocoles de synthèse a été comparée. L'analyse des poudres libres permet d'observer la croissance des grains sans contrainte à la température intermédiaire de 600 °C (1h, 3 °C/min) et à la température de 1400 °C (1h, 5 °C/min) avant ATG.

Les valeurs de surface spécifique (S_{BET}) mesurées par physisorption de N_2 pour les poudres LSM, LSMAl et LSMMg préparées par les deux protocoles à 600 °C et à 1400 °C, sont comparées dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Surfaces spécifiques (S_{BET}) des poudres pérovskites dérivées des protocoles P1 et P2 à 600 et 1400 °C.

Traitement thermique	S_{BET} (m^2/g)					
	LSM		LSMAl		LSMMg	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2
600 °C	3,2	33,7	11,6	19,8	5,9	31,3
1400 °C	2,8	4,3	13,9	1,3	3,6	1,7

Pour les poudres P1, une surface spécifique faible est obtenue dès 600 °C, avec une faible réduction après un traitement ultérieur à 1400 °C. Le matériau dopé au Mg montre une surface spécifique à peine plus importante que celle de la poudre non dopée. En revanche, LSMAl-P1 présente une surface spécifique nettement plus élevée (11,6 m^2/g) et qui augmente encore après le traitement à 1400 °C (13,9 m^2/g).

Les valeurs de S_{BET} mesurées à 600 °C pour les poudres P2 sont toutes supérieures à celles de leurs homologues P1. Ceci confirme l'influence de l'augmentation de la quantité d'organiques sur la surface spécifique, décrite au début du chapitre. Les valeurs de S_{BET} pour LSM-P2 et LSMMg-P2

sont jusqu'à dix fois supérieures à celles des poudres P1. D'autre part, la valeur à 600 °C pour LSMAl-P2 est environ deux fois plus importante que pour LSMAl-P1. A 1400 °C, les valeurs de S_{BET} diminuent fortement pour toutes les poudres et la surface la plus importante est celle du produit non dopé (4,3 m^2/g). Ces résultats permettent de prévoir que les poudres synthétisées avec le protocole P2 et traitées à 600 °C présenteront une frittabilité plus importante que les poudres P1. Ceci sera confirmé dans le chapitre suivant.

La méthode P1 implique une réaction chimique exothermique, rapide entre les sels métalliques et les combustibles organiques. En accord avec la littérature, cette auto-combustion démarre vers 200 °C et est responsable de la présence d'hétérogénéités dans le matériau céramique final [59]. L'auto-combustion et la décomposition des nitrates en NO_2 et O_2 conduisent à la formation d'une poudre de LSM présentant une structure alvéolée (Figure 37). Cette morphologie de poudre est typique d'un échantillon préparé par combustion [60], [61].

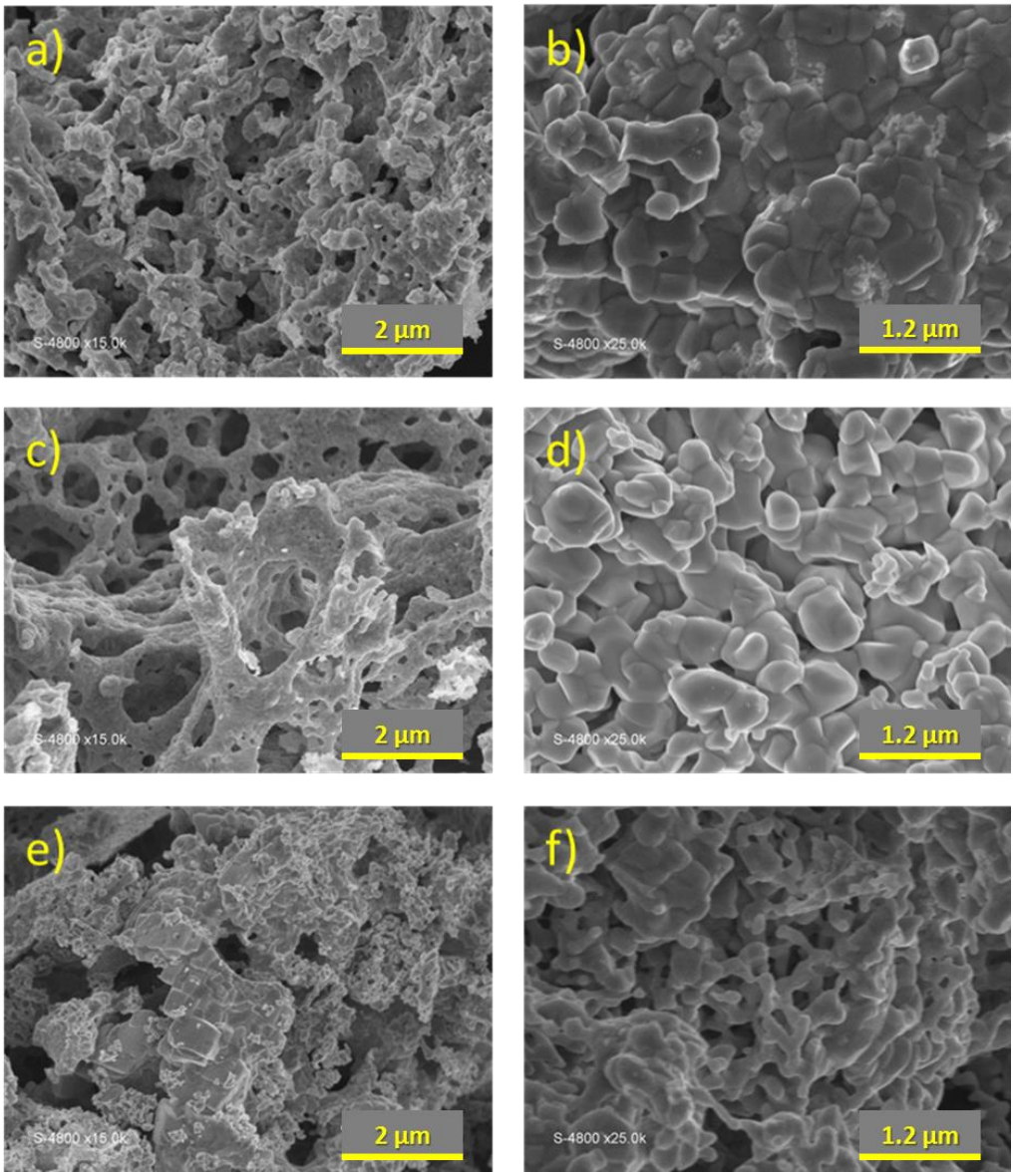


Figure 37 : Images MEB des poudres P1 préparées à 600 °C (gauche) et 1400 °C (droite) : LSM-P1 (a, b), LSMMg-P1 (c, d) et LSMAl-P1 (e, f).

La mesure de la taille des grains (Tableau 6) révèle une distribution large pour les poudres P1 à 600 °C. L'échantillon dopé avec Al présente la distribution de tailles de grains la plus large alors que des grains plus petits et une distribution plus étroite sont obtenus pour les autres formulations. A 1400 °C, la taille moyenne des grains est respectivement 7 fois (LSM-P1) et 3 fois (LSMAl-P1 et LSMMg-P1) plus grande que celle mesurée à 600 °C. Ces résultats démontrent l'effet important de Al et Mg sur la limitation de la taille des grains.

Tableau 6 : Distribution des tailles de grains pour les séries de poudres P1 et P2 préparées à 600°C et 1400°C.

Traitement thermique	Intervalle de tailles (en nm) pour les grains, mesurés grâce au MEB					
	LSM		LSMAl		LSMMg	
	P1	P2	P1	P2	P1	P2
600 °C	50 - 100	20 - 30	20 - 300	30 - 60	50 - 200	10 - 20
1400 °C	300 - 700	600 - 1000	200 - 800	300 - 600	200 - 500	100 - 500

L'utilisation d'une plus grande quantité d'organiques pendant la synthèse, favorise la complexation des cations métalliques dans le sol de départ. Ainsi la matrice polymérique maintient une distribution uniforme des cations et favorise l'obtention de poudres fines. En effet, une microstructure uniforme est observée pour tous les échantillons P2, avec des grains de petite taille obtenus à 600 °C et des agrégats de grains micrométriques à 1400 °C (Tableau 6).

Les images MEB pour les matériaux P2 sont présentées sur la Figure 38. Les grains les plus petits sont observés pour LSMMg-P2, ils sont compris entre 10 et 20 nm. A 1400 °C, la croissance des grains dépend fortement du dopant. Les tailles de grains sont respectivement ~30 fois (LSM-P2), ~10 fois (LSMAl-P2) et ~20 fois (LSMMg-P2) plus importantes que celles mesurées à 600 °C. Une telle croissance de grains n'est pas observée pour les échantillons de la série P1.

Les tailles des grains de LSMAl-P2 et LSMMg-P2 à 600 °C sont 5 à 10 fois inférieures à leurs homologues synthétisés par la méthode P1. Pourtant, à 1400 °C, des tailles de grains similaires sont observées. Une distribution des tailles de grains plus fine est toutefois observée pour l'échantillon dopé avec l'aluminium. A 1400 °C, LSM-P2 présente des grains plus gros que LSM-P1 et atteignant 1 µm.

Encore une fois, Al et Mg s'avèrent impacter fortement la stabilité microstructurale des poudres synthétisées à haute température. Avec une substitution de 10% seulement sur le site B, LSMMg-P2 présente des grains 2,5 fois plus petits que ceux du produit non dopé.

5.2. Composition chimique

Lors de l'analyse MEB des matériaux préparés, aucun contraste de couleur n'a été observé sur les différents grains. Ceci tend à prouver l'homogénéité de composition sur l'ensemble de l'échantillon analysé. Seule la poudre LSMAl-P1 présente des hétérogénéités à 1400 °C (Figure 39) qui n'étaient pas présentes à 600 °C : deux types de grains ont été mis en évidence par les effets de contraste en analysant les électrons rétrodiffusés.

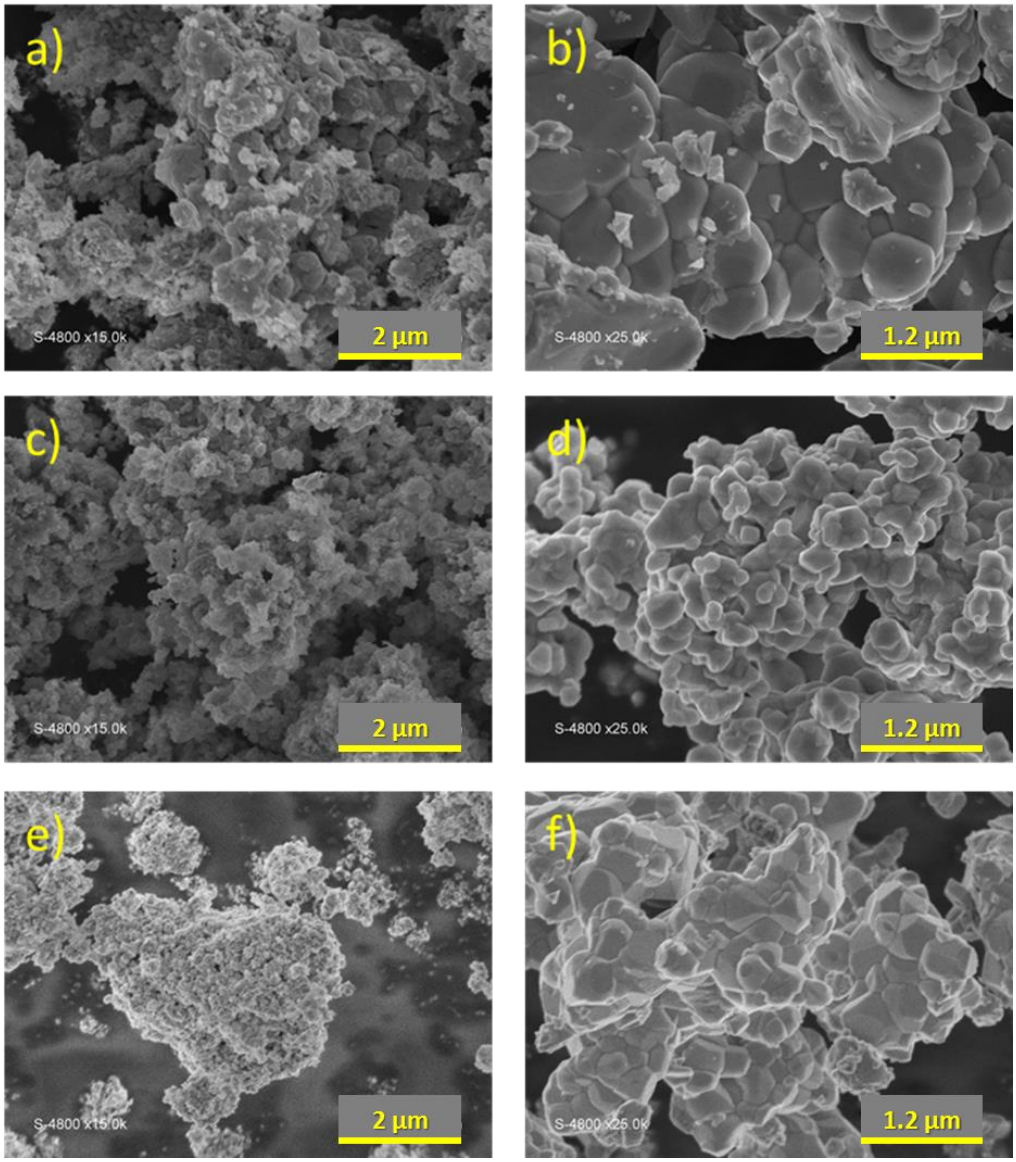


Figure 38 : Images MEB des poudres P2 à 600 °C (gauche) et 1400 °C (droite) : LSM-P2 (a, b), LSMMg-P2 (c, d) et LSMAl-P2 (e, f).

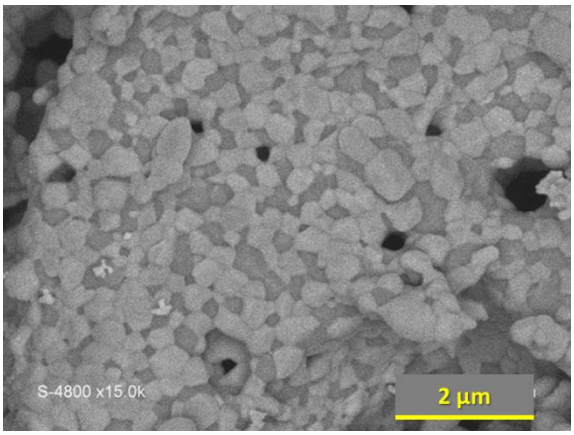


Figure 39 : Image BSE de LSMAl-P1 à 1400 °C.

Une analyse EDX a été réalisée afin de connaître la composition de chaque type de grain. Sur la Figure 40, les grains foncés sont riches en Sr et en Al, tandis que les grains de couleur claire sont enrichis en La et Mn. Les autres échantillons P1 et P2 ont également été analysés par EDX. Les résultats sont compilés dans le Tableau 7.

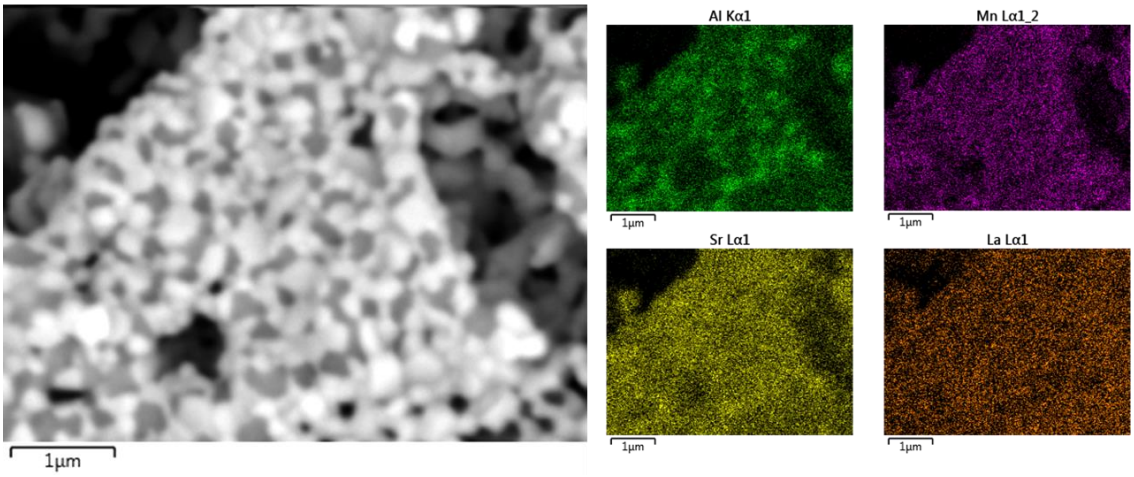


Figure 40 : Cartographie EDX de l'échantillon LSMAl-P1 à 1400 °C.

Tableau 7 : Compositions mesurée par EDX des pérovskites préparées par les méthodes P1 et P2 à 1400 °C.

Echantillon	Concentration atomique (at.%)					
	La	Sr	Mn	Al	Mg	O
LSM-P1	11,6	12,3	25,6	-	-	50,5
LSM-P2	11,0	9,7	20,8	-	-	58,5
LSMAl-P1 (grains clairs)	15,5	4,6	8,8	11,6	-	59,5
LSMAl-P1 (grains sombres)	2,2	12,0	1,0	24,9	-	59,8
LSMAl-P2	11,0	10,2	14,6	7,5	-	56,7
LSMMg-P1	13,1	11,6	26,0	-	1,4	47,9
LSMMg-P2	13,6	9,8	22,7	-	1,9	52,0

Les formulations obtenues par EDX sont proches de celles attendues (hormis pour LSMAl-P1). Cependant, le taux de Sr mesuré est inférieur à celui de La pour tous les échantillons (excepté LSM-P1). Cette perte de Sr pourrait être due à la formation de carbonate de strontium $SrCO_3$ (cf. analyse structurale ci-dessous) pendant les traitements thermiques entre 250 et 600 °C. Lorsque l'échantillon est traité à 1400 °C, ces carbonates forment SrO et CO_2.

En résumé, les deux méthodes Pechini mises au point pour cette étude, et particulièrement la méthode P2, se révèlent efficaces pour la synthèse de poudre pérovskites homogènes de formulations complexes.

5.3. Analyse structurale

Les poudres pérovskites ont été analysées par diffraction des rayons X après traitement à différentes températures sous air, et après cyclage thermochimique dans l'ATG (TCC – *Thermo Chemical Cycling*). Ces cycles thermochimiques ont été réalisés à 1400 °C (45 min) pour la réduction sous argon et à 1050 °C pour la réoxydation sous Ar/CO_2 (60 min).

Les diffractogrammes révèlent une structure multiphasique entre 600 et 1200 °C pour les échantillons dérivés du protocole P1 (Figure 41). Ceci peut avoir un impact important sur l'homogénéité du produit final (zones non réactives lors des cyclages thermochimiques ou non conductrices dans les membranes denses) mais aussi sur son frittage lors de la mise en forme.

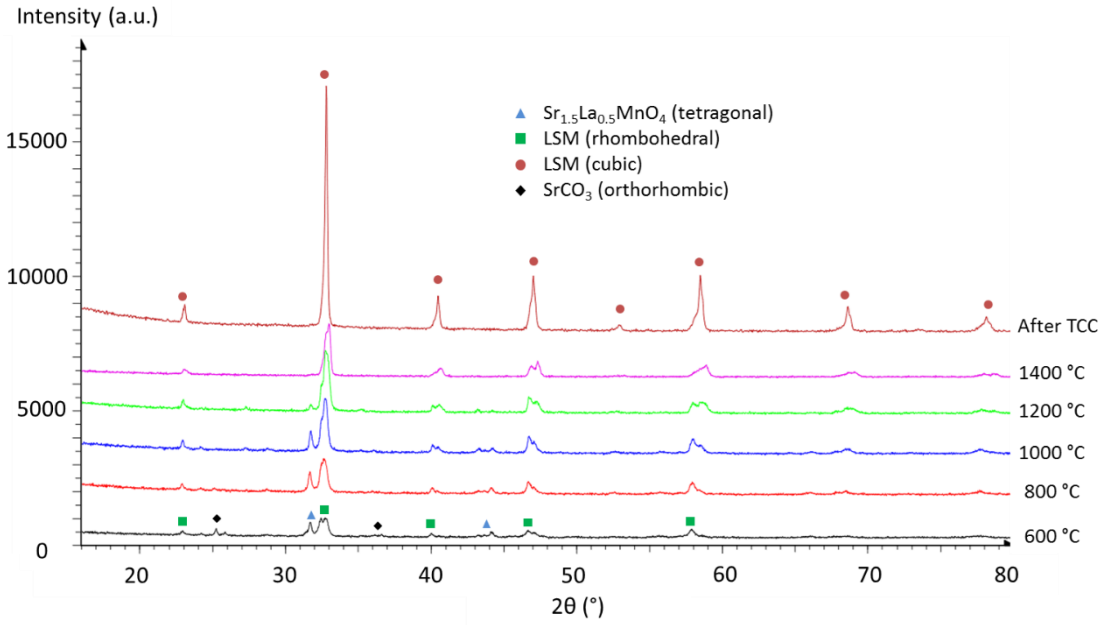


Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de LSM-P1 après traitements thermiques entre 600°C et 1400 °C (5 °C/min, palier 1h), et après deux cycles thermochimiques avec Ar/CO_2 (After TCC).

À 600 °C, des pics supplémentaires à ceux de la phase pérovskite LSM sont détectés. Les pics à 2θ = 25° et 36° montrent la présence de carbonate de strontium $SrCO_3$ (orthorhombique, ICDD 00-005-0418) (Figure 42). Les pics à 2θ = 31° et 44° révèlent la présence de $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$ (tétragonale, ICDD 04-013-5773). Cette phase secondaire se forme dès que la teneur en Sr dans les échantillons dépasse x = 0,3 [62].

L'analyse comparative des poudres préparées à des températures comprises entre 600 et 1400 °C (5 °C/min, 1h) montre que les pics des carbonates disparaissent totalement aux alentours de 1000 °C et que la phase $Sr_{1.5}La_{0.5}MnO_4$ disparaît entre 1200 °C et 1400 °C (Figure 42). Les pics de diffraction de la phase pérovskite obtenue à 1400 °C ne sont pas parfaitement définis. En effet, une forme non symétrique (un double pic) est observée à 2θ = 32 – 33°. Ce double pic est associé à la phase rhomboédrique du LSM (ICDD 04-012-7739). La coexistence des deux phases (cubique et rhomboédrique) est bien mise en évidence sur la Figure 42 : diminution du premier pic le plus intense (2θ = 32,3°) au profit de la forme cubique (ICDD 04-007-0052), lors de la montée en température. Le matériau ne correspond pas à une phase cubique pure même à 1400 °C, du fait de la présence de l'épaulement associé à la phase rhomboédrique résiduelle.

Le diffractogramme de la poudre LSM-P1, après deux cycles thermochimiques (TCC) et une réoxydation au CO_2, est constitué de pics fins et intenses garants d'un matériau pérovskite bien cristallisé. Le cyclage thermochimique semble donc conduire à la formation de la pérovskite cubique, qui n'était pas encore formée après un traitement d'une heure sous air à 1400 °C. La durée du traitement thermique étant déterminante pour la formation des phases, une phase cubique

seule pourrait être obtenue pour LSM-P1 après un traitement thermique prolongé de plusieurs heures.

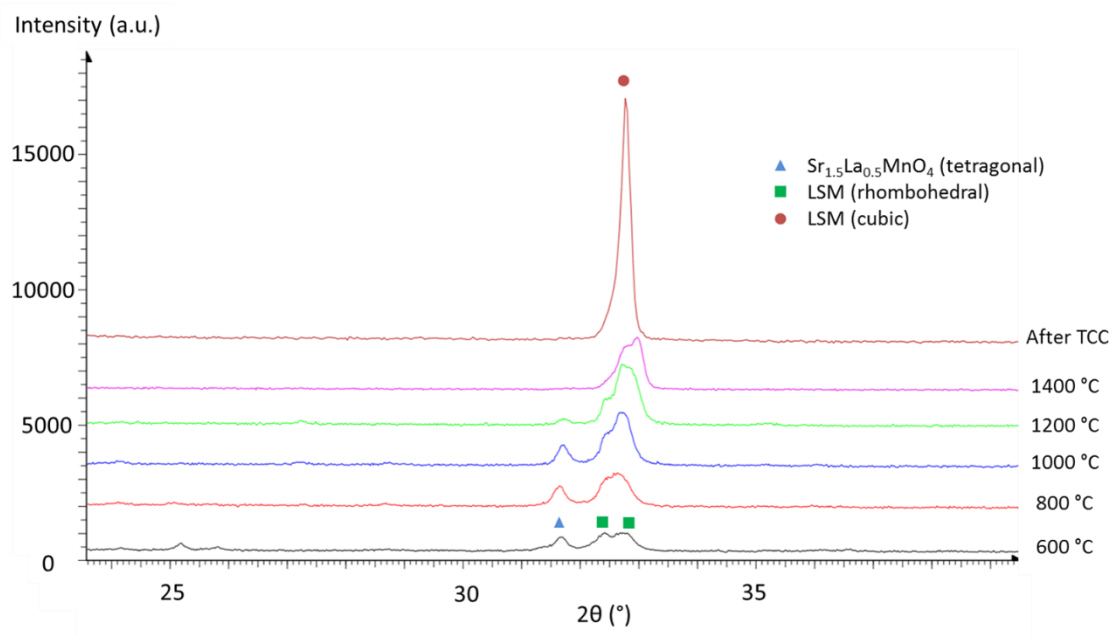


Figure 42 : Zoom sur l'intervalle de 2θ [23°- 40°] pour les diffractogrammes de la figure 13 (LSM-P1).

Une étude *in situ* par diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT) a permis de confirmer les résultats obtenus par analyse à température ambiante, avec notamment la présence de phases secondaires (Figure 43). Le décalage des pics vers les petits angles est attribué à la dilatation de la maille cristalline lors du chauffage.

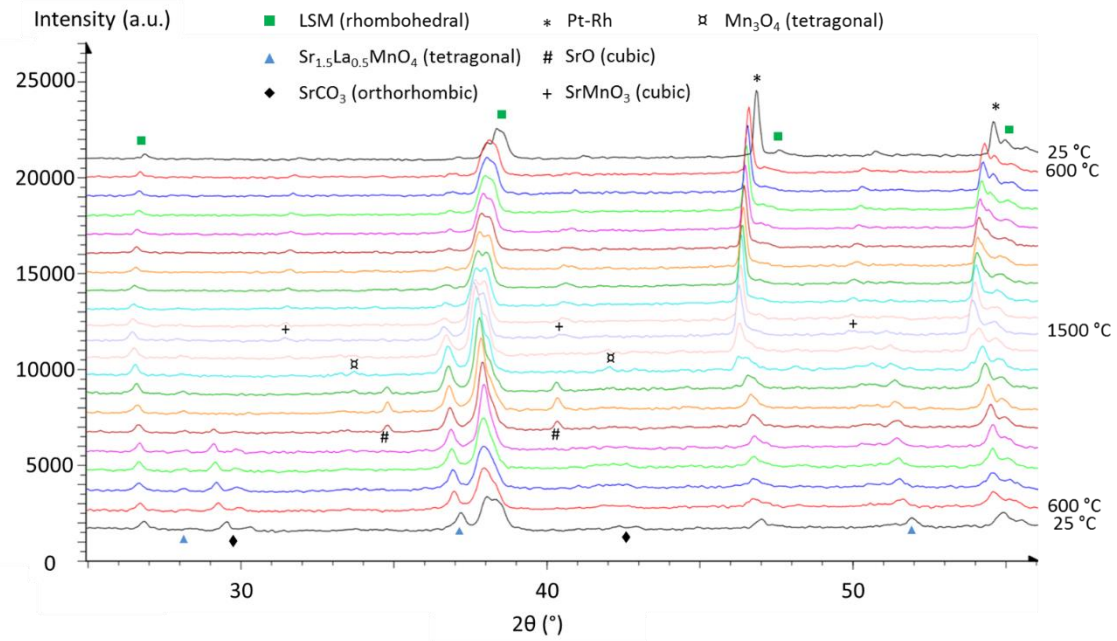


Figure 43 : Diffractogrammes de LSM-P1 obtenus in-situ par DRX-HT, de 600 à 1500 °C sous air (intervalles de 100 °C, 1 h).

Les analyses par diffraction des rayons X en température ont permis d'obtenir d'autres informations importantes :

- L'oxyde SrO (cubique, Fm3m, ICDD 00-048-1477) est détecté entre 1000 °C et 1200 °C (pics à 2θ = 34,5° et 40,5°). La phase SrO peut être issue de la réaction $SrCO_3 \rightarrow CO_2 + SrO$.
- À 1300 °C, la phase Mn_3O_4 (tétragonale, I41/amd, ICDD 00-024-0734) se forme avant de disparaître.
- Entre 1400 et 1500 °C, SrO laisse place à $SrMnO_3$ (hexagonal, P63/mmc, ICDD 00-024-1213) (2θ = 31,8 ° et 41,3 °). $SrMnO_3$ reste présent dans l'échantillon même après le retour à température ambiante.
- La phase rhomboédrique du LSM est toujours présente, après les multiples paliers, après le traitement thermique long et après le retour à température ambiante. Ceci met en évidence l'effet du cyclage thermochimique sur l'obtention de la phase cubique pour LSM-P1. On voit aussi que la phase cubique se forme momentanément entre 800 et 1200 °C mais redevient rhomboédrique dès l'apparition de Mn_3O_4 et $SrMnO_3$.
- Les pics apparaissant au-dessus de 1300 °C (2θ = 46,8° et 50,5°) sont quant à eux attribués au support Pt-Rh : croissance de la cristallinité du support à haute température et faible épaisseur de l'échantillon de poudre sur la lame en Pt-Rh.

Les diffractogrammes obtenus à 1400 °C pour LSM-P2 (Figure 44) montrent une phase pérovskite unique. Cette phase, de structure cubique (Pm-3m), est déjà formée à 600 °C et reste inchangée jusqu'à 1400 °C. Ceci est en accord avec la littérature indiquant que l'augmentation de l'acide citrique et de l'éthylène glycol lors de la synthèse Pechini permet la formation du matériau à des températures plus basses [63]. L'augmentation de l'intensité des pics et la diminution de leur largeur jusqu'à 1400 °C sont le résultat de la croissance continue des cristallites.

En comparaison avec les résultats obtenus pour LSM-P1, la présence des phases $SrCO_3$ et $Sr_{1.5}La_{0.5}MnO_4$ est limitée dans LSM-P2 (Figure 44). Après deux cycles thermochimiques (TCC), la phase cubique, très bien cristallisée, est conservée (Figure 45). Ce même résultat final ayant été obtenu pour LSM-P1, on peut conclure que le protocole de synthèse n'a que peu d'influence sur la structure cristalline du matériau après cyclage thermochimique sous Ar/CO_2 alors qu'il affecte fortement la frittabilité des poudres.

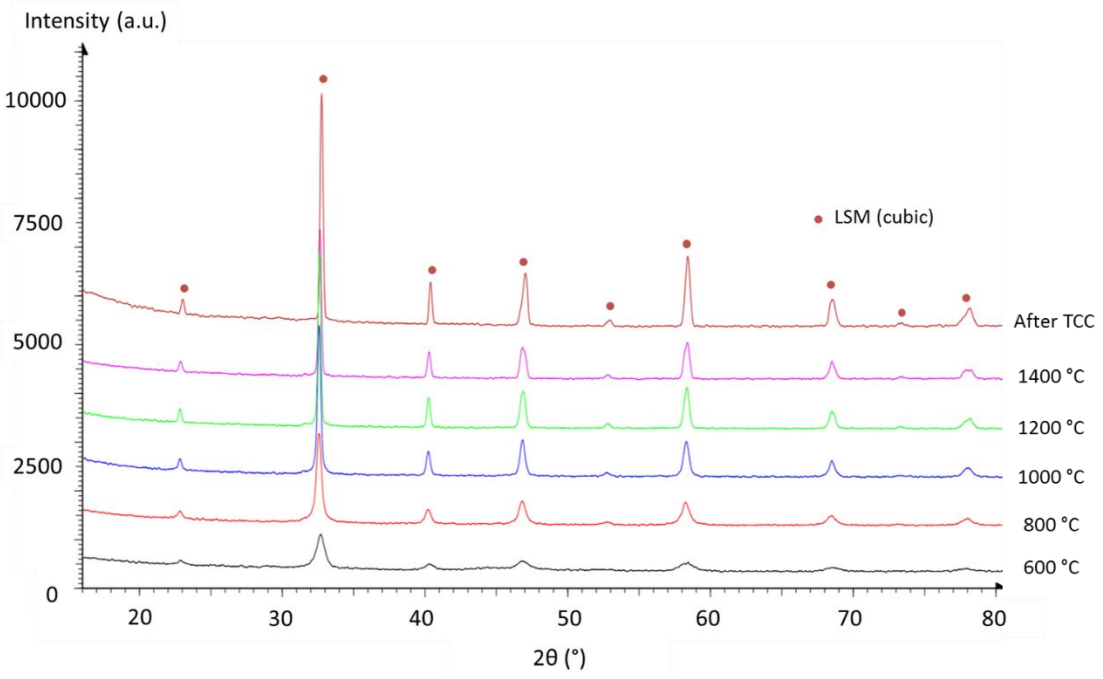


Figure 44 : Diffractogrammes de rayons X de LSM-P2 après traitements thermiques entre 600°C et 1400 °C (5 °C/min, palier 1h), et après deux cycles thermochimiques avec Ar/CO_2 (After TCC).

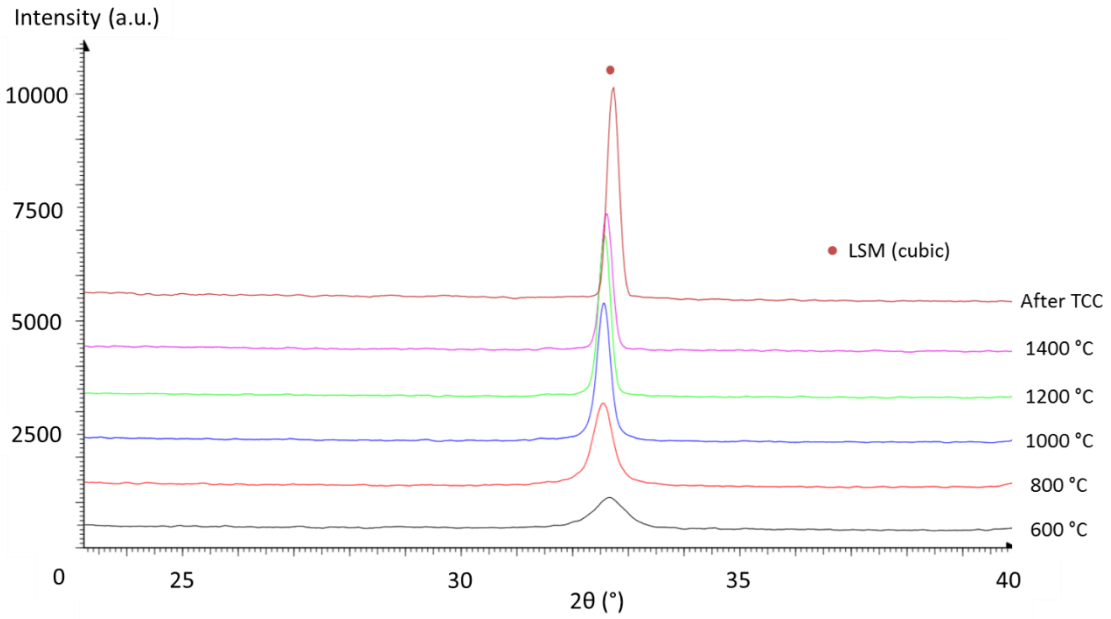


Figure 45 : Zoom sur l'intervalle de 2θ [23° – 40°] pour les diffractogrammes de la figure 16 (LSM-P2).

L'étude *in situ* par diffraction des rayons X à haute température (DRX-HT) confirme les résultats obtenus à température ambiante : les phases $SrCO_3$ et $Sr_{1,5}La_{0,5}MnO_4$ sont présentes en faibles quantités et le LSM est déjà formé à 600 °C (Figure 46).

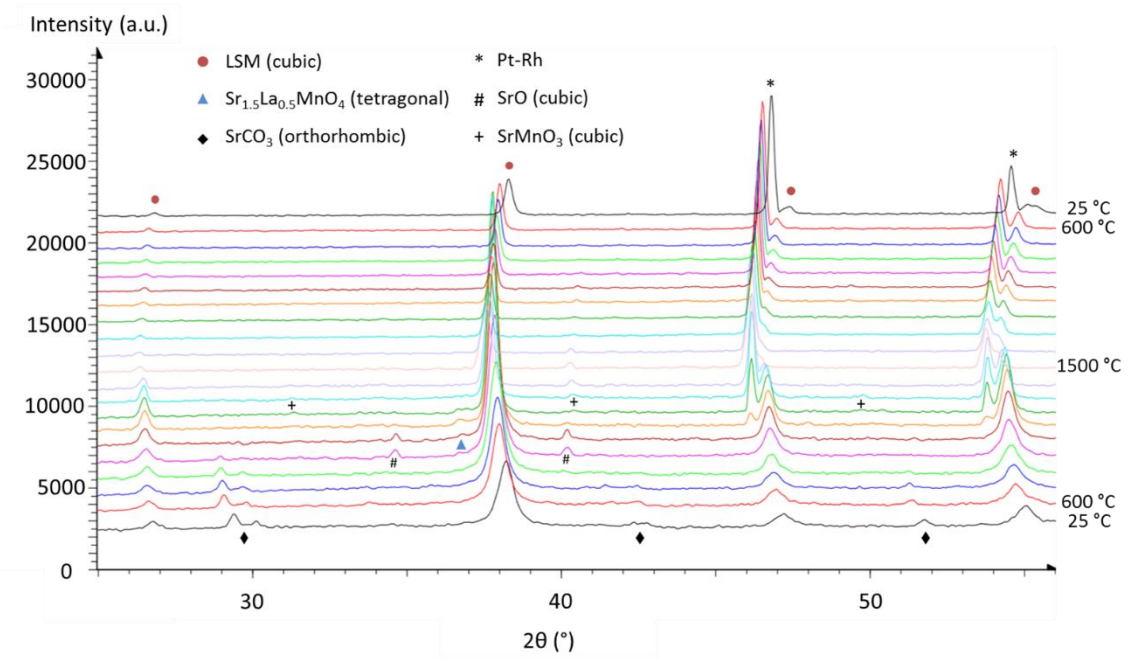


Figure 46 : Diffractogrammes de LSM-P2 obtenus *in-situ* par DRX-HT, de 600 à 1500 °C sous air (intervalles de 100 °C, 1 h).

L'oxyde SrO apparaît à basse température (900 à 1000 °C) tandis que la formation de Mn_3O_4 est très difficile à détecter dans le bruit de fond.

Entre 1100 °C et 1300 °C, la phase secondaire $SrMnO_3$ se forme et disparaît progressivement pendant le refroidissement de l'échantillon (contrairement à LSM-P1 pour lequel la phase $SrMnO_3$ persiste pendant le refroidissement).

Ces différentes constatations seront mises en relation avec les courbes dilatométriques dans le chapitre IV.

5.4. Performances redox

5.4.1. Influence du protocole de synthèse

Lorsque les poudres issues des protocoles P1 et P2 sont traitées dans les conditions d'un cycle thermochimique, leurs caractéristiques structurales et microstructurales tendent à devenir comparables. On s'attend donc à ce que leurs performances redox pour la dissociation du CO_2 soient très similaires.

Les performances, mesurées par ATG environnementale pour deux cycles redox, sont présentées sur la Figure 47 pour les séries de poudres P1 et P2. Les valeurs des productions de O_2, de CO et les taux de réoxydation sont regroupées dans le Tableau 8.

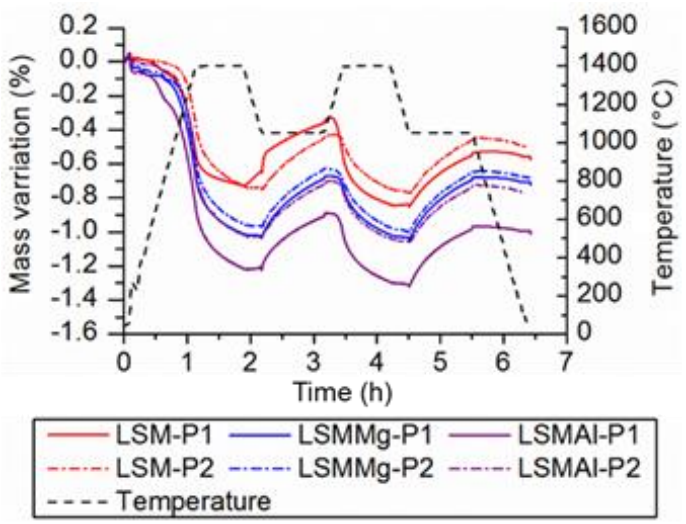


Figure 47 : Analyses thermogravimétriques des performances redox (pour la dissociation du CO_2) d'une série de poudres pérovskites LSM préparées à 1400 °C (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)).

Tableau 8 : Comparaison des quantités de O_2 et de CO produites et du taux de réoxydation lors de 2 cycles thermochimiques successifs (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)).

	Cycle 1			Cycle 2		
Echantillon	O_2 (µmol/g)	CO (µmol/g)	Réoxydation (%)	O_2 (µmol/g)	CO (µmol/g)	Réoxydation (%)
LSM-P1	193	184	48	161	185	57
LSM-P2	232	190	41	104	195	94
LSMAl-P1	310	198	32	129	212	82
LSMAl-P2	302	200	33	109	203	93
LSMMg-P1	287	219	38	112	217	97
LSMMg-P2	269	214	40	111	215	97

Les poudres P1 et P2 présentent une production similaire de O_2 et de CO. La production d'O_2 est comprise entre 100 et 130 µmol/g dès le second cycle. La production de CO est comprise entre 185 et 220 µmol/g. On observe une légère augmentation de la production de gaz en fonction du dopant utilisé. La quantité de CO la plus élevée (215-217 µmol/g) est obtenue avec les poudres LSMMg. On note un taux de réoxydation quasi-total (97%) lors du deuxième cycle, signe de la bonne stabilité de ces poudres.

Lors du second cycle, on observe que la réoxydation est toujours plus complète pour les échantillons issus du protocole P2. En effet, la perte de masse lors de la réduction du cycle 1 ne se stabilise pas après 45 min et se poursuit sur le second. Il en résulte une quantité d'O_2 dégagé importante. Même si la quantité de CO dégagé est similaire pour ces matériaux, le taux de réoxydation est alors largement impacté (57% pour LSM-P1, 82% pour LSMAl-P1).

Ces premiers résultats montrent clairement que la réactivité des poudres à base de LSM n'est que peu sensible au protocole de synthèse utilisé (P1 ou P2). En effet, les quantités de gaz produites sont similaires pour les poudres P1 et P2 préparées à 1400°C, malgré une microstructure initiale

et une évolution très différente lors du traitement thermique. Ceci sera étudié plus en détail dans le chapitre IV, en relation avec le comportement au frittage de ces poudres. La frittabilité des poudres est en effet un paramètre capital à considérer pour leur mise en forme: il est important de pouvoir contrôler la densification des matériaux (couche mince supportée ou pastille densifiée), tout en conservant leur réactivité redox lors des cyclages thermochimiques.

5.4.2. Influence des dopants

Les caractéristiques et les performances des poudres P2 préparées avec différents dopants sur les sites A (Sr^{2+} et Ca^{2+}) et B (Al^{3+}, Mg^{2+}, Ga^{3+} et Cr^{3+}) sont comparées dans le Tableau 9. Des productions similaires de CO sont obtenues pour les pérovskites, que ce soit avec Ca ou Sr, au cours des deux premiers cycles.

Tableau 9 : Influence des dopants des poudres P2 sur la production de O_2 et de CO et sur le taux de réoxydation lors de deux cycles thermochimiques successifs (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)).

	Cycle 1			**Cycle 2**		
Echantillon	O_2 (µmol/g)	CO (µmol/g)	Réoxydation (%)	O_2 (µmol/g)	CO (µmol/g)	Réoxydation (%)
LCM-P2	325	175	27	107	182	85
LCMAl-P2	449	162	18	95	171	90
LCMMg-P2	394	154	20	121	173	71
LCMGa-P2	267	215	40	175	200	57
LCMCr-P2	249	111	22	78	125	80
LSM-P2	232	190	41	104	195	94
LSMAl-P2	302	200	33	109	203	93
LSMMg-P2	269	214	40	111	215	97
LSMGa-P2	231	195	42	101	196	97
LSMCr-P2	215	134	31	76	139	91

Dans un premier temps, on remarque que la quantité d'O_2 dégagée au cours des 2 cycles est globalement plus importante pour les matériaux dopés au Ca. La forte décroissance de la quantité de O_2 émis par ces matériaux entre les deux cycles, associée à un faible taux de réoxydation, montrent que l'équilibre n'est pas atteint après le 2ème cycle. La quantité de CO la plus élevée produite au cours du 2ème cycle est mesurée pour LCMGa-P2 (175 µmol/g), qui ne semble pas pour autant atteindre les performances des pérovskites contenant Sr (Figure 48).

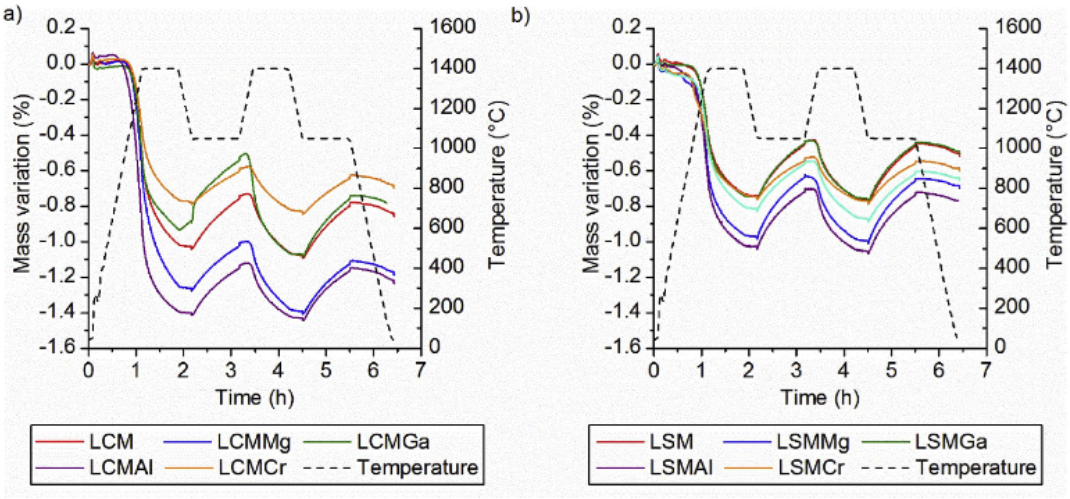


Figure 48 : Courbes ATG des poudres P2 lors de deux cycles thermochimiques successifs avec a) dopage au calcium, b) dopage au strontium (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)).

Des productions de CO similaires sont observées pour l'ensemble des pérovskites entre les cycles 1 et 2. Ceci est révélateur d'une oxydation stable au cours du temps. Globalement, les performances des matériaux dopés au Ca sont inférieures à celles de leurs homologues dopés au Sr. Une réoxydation maximale de 90% est observée pour LCMAl-P2. Ces observations peuvent s'expliquer par une faible cinétique d'oxydation des matériaux dopés au Ca : une réoxydation complète est impossible en 60 min, en accord avec les vitesses de réoxydation et de production de CO (Tableau 10).

Tableau 10 : Vitesses au pic de production de O_2 et de CO pour les pérovskites P2.

	Cycle 1		Cycle 2	
Echantillon	Production max. O_2 (µmol/g/min)	Production max. CO (µmol/g/min)	Production max. O_2 (µmol/g/min)	Production max. CO (µmol/g/min)
LSM-P2	12,5	6,1	5,8	6,5
LSMAl-P2	15,6	8,9	6,7	6,4
LSMMg-P2	14,1	9,6	5,7	7,2
LSMGa-P2	12,7	6,1	6,1	6,2
LSMCr-P2	8,8	4,2	3,9	4,1
LCM-P2	16,9	4,5	4,8	4,8
LCMAl-P2	18,9	4,5	6,5	4,8
LCMMg-P2	17,1	25,9	12,2	6,8
LCMGa-P2	20,5	4,7	5,0	5,4
LCMCr-P2	12,3	2,9	3,2	2,9

Les pics de production de CO pour les matériaux dopés au Sr sont globalement plus élevés que ceux des matériaux dopés au Ca. Une cinétique de réoxydation plus rapide est donc observée pour les matériaux LSM. Les poudres avec un dopage au Mg sur le site B offrent les meilleures cinétiques de réoxydation dans les deux séries d'échantillons. A l'inverse, l'ajout de Cr sur le site B impacte fortement les propriétés redox du matériau avec des productions de CO faibles et lentes.

Pour résumer, les matériaux dopés au Ca possèdent une réductibilité plus importante que leurs homologues dopés au Sr. L'utilisation d'un dopant Mg semble permettre d'obtenir de bonnes cinétiques de réaction comparées à celles des matériaux non dopés ou dopés avec d'autres éléments. L'augmentation de la production de O_2 et de CO place donc le matériau LSMMg comme un candidat potentiel pour remplacer LSM et CeO_2. A l'inverse, l'incorporation dans la maille de Cr, Al ou Ga ne présente pas d'intérêt du point de vue des performances redox. Ces dopants, et en particulier Al, peuvent en revanche avoir des effets notoires sur le comportement au frittage et la mise en forme des poudres (cf. Chapitre IV).

6. Conclusion

Une série de matériaux de structure pérovskite à base de LSM a été préparée en utilisant deux protocoles de synthèse différents basés sur le procédé Pechini (P1 et P2). Les caractéristiques physicochimiques des différentes poudres ont été comparées ainsi que leur évolution morphologique et structurale lors des différents traitements thermiques et lors de la dissociation thermochimique du CO_2 en ATG.

Les sites A et B de la structure pérovskite ont été dopés avec une série de cations alcalino-terreux (Sr^{2+} et Ca^{2+}) et de métaux de transition (Al^{3+}, Mg^{2+}, Ga^{3+} et Cr^{3+}). L'évaluation de leur impact sur les performances des matériaux a été réalisée, avec un intérêt particulier pour la réactivité et la cyclabilité des poudres obtenues. L'influence de ces mêmes dopants sur la frittabilité des matériaux sera examinée par la suite.

La formation de phases secondaires mineures qui est souvent favorisée pour les concentrations élevées de strontium dans les poudres LSM s'avère être réduite lors de l'utilisation d'une concentration plus élevée de réactifs organiques. Une meilleure dispersion des cations métalliques et une plus forte réticulation de la matrice polyester (méthode P2) peut en être la raison. Malgré les différences microstructurales (croissance et taille finale des grains, microstructure alvéolée des poudres P1, forte réduction de la surface spécifique des poudres P2) entre les poudres initiales préparées à 1400 °C, un rendement de production de CO similaire est obtenu pendant la réaction de cyclage redox avec CO_2. La production de CO s'étend de 180 à 220 µmol/g en fonction du dopage (Al, Mg) ou non du produit. Des structures comparables ont en effet été mises en évidence pour les poudres P1 et P2 après le traitement redox.

Les poudres dopées au Mg présentent les propriétés redox les plus attractives, avec une production de CO élevée (215 µmol/g) et un taux de réoxydation proche des 100 % au bout d'une heure. La vitesse maximale de production d'oxygène lors du second cycle est proche de celle de l'oxyde non dopé (5,7 µmol/g/min), mais sa vitesse maximale d'oxydation (7,2 µmol/g/min) est supérieure (6,5 µmol/g/min pour l'oxyde non dopé) et permet un meilleur taux de réoxydation dans le temps de réaction. Si l'on considère de plus la croissance limitée des grains et la bonne stabilité thermique de cet oxyde, il apparait comme le matériau le plus attractif pour une utilisation en cyclage thermochimique.

Le dopage avec le gallium ne semble avoir qu'un effet minime en augmentant le taux de réoxydation par rapport au produit non dopé (94 à 97 %) tout en gardant des productions de gaz très proches.

L'insertion du chrome dans la pérovskite semble avoir un effet néfaste sur les performances redox. Que ce soit pour LSMCr ou LCMCr, les vitesses de production de gaz sont diminuées de plus de 30% par rapport au produit sans chrome. Les productions de gaz qui en découlent sont faibles par rapport à la formulation de base (~40 µmol/g de moins lors du second cycle).

Comme décrit dans la littérature, la substitution du Ca sur le site B favorise la réduction (production d'O_2) mais limite fortement la réoxydation de l'échantillon. Aucun produit ne permet un taux de réoxydation dépassant les 90 % alors que les productions de CO sont inférieures à celles des produits dopés au strontium. Le matériau n'offre donc aucun intérêt particulier pour la dissociation thermochimique du CO_2 en comparaison des matériaux dopés au strontium.

Les résultats présentés ici seront complétés par ceux relatifs au comportement au frittage des matériaux et qui vont être exposés dans le chapitre IV. Ces études ont pour but d'envisager des mises en forme différentes en fonction du comportement de chaque matériau ainsi que du protocole de synthèse employé.

Références bibliographies

[1] L. Guironnet, P. M. Geffroy, N. Tessier-Doyen, A. Boulle, N. Richet, and T. Chartier, "The surface roughness effect on electrochemical properties of $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ perovskite for oxygen transport membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 588, 2019.

[2] S. Baumann *et al.*, "Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 102–109, 2010.

[3] A. Haeussler, S. Abanades, J. Jouannaux, and A. Julbe, "Non-stoichiometric redox active perovskite materials for solar thermochemical fuel production: A review," *Catalysts*, vol. 8, no. 12, p. 611, Dec. 2018.

[4] Y. Wu and X. Wang, "Preparation and characterization of single-phase α-Fe_2O_3 nano-powders by Pechini sol-gel method," *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 13, pp. 2062–2065, 2011.

[5] T. H. Hsieh, S. C. Yen, and D. T. Ray, "A study on the synthesis of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3 nano powders using Pechini polymeric precursor method," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 755–759, 2012.

[6] J. Sunarso, S. S. Hashim, N. Zhu, and W. Zhou, "Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 61, pp. 57–77, 2017.

[7] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides," *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 7. pp. 1981–2017, 2001.

[8] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.

[9] L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, S. M. Zahorak, R. B. van Dover, and T. Siegrist, "Superconductivity in rare earth cuprate perovskites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 22, no. 11, pp. 1467–1473, 1987.

[10] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, and J. Zhu, "Recent development in lead-free perovskite piezoelectric bulk materials," *Progress in Materials Science*, vol. 98. pp. 552–624, 2018.

[11] M. Lobanov *et al.*, "Structural and magnetic properties of the colossal magnetoresistance perovskite," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 61, no. 13, pp. 8941–8949, 2000.

[12] X. Hou, J. Ren, F. Li, C. Ma, X. Zhang, and H. Feng, "Research progress of perovskite materials as catalysts," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 295, no. 3.

[13] P. A. Zink, K. J. Yoon, U. B. Pal, and S. Gopalan, "Analysis of the electronic and ionic conductivity of calcium-doped lanthanum ferrite," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 12, no. 10, 2009.

[14] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids,"

Solid State Phys. - Adv. Res. Appl., vol. 3, no. C, pp. 307–435, 1956.

[15] S. Kuharuangrong, "Effects of Ni on the electrical conductivity and microstructure of $La_{0.82}Sr_{0.16}MnO_3$," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 2, pp. 273–277, 2004.

[16] R. K. Gupta, E. Y. Kim, Y. H. Kim, and C. M. Whang, "Effect of strontium ion doping on structural, thermal, morphological and electrical properties of a co-doped lanthanum manganite system," *J. Alloys Compd.*, vol. 490, no. 1–2, pp. 56–61, 2010.

[17] J. R. Scheffe, D. Weibel, and A. Steinfeld, "Lanthanum–Strontium–Manganese Perovskites as Redox Materials for Solar Thermochemical Splitting of H_2O and CO_2," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 8, pp. 4250–4257, Sep. 2013.

[18] H. Tagawa, "Oxygen Nonstoichiometry in Perovskite-Type Oxide, Undoped and Sr–Doped $LaMnO_3$," *ECS Proc. Vol.*, vol. 1997–40, no. 1, pp. 785–794, 1997.

[19] M. M. Nair and S. Abanades, "Experimental screening of perovskite oxides as efficient redox materials for solar thermochemical CO_2 conversion," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 2, no. 4, pp. 843–854, 2018.

[20] V. V. Kharton, F. M. B. Marques, and A. Atkinson, "Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: A brief review," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4. pp. 135–149, 2004.

[21] L. Wang *et al.*, "Enhanced Thermochemical Water Splitting through Formation of Oxygen Vacancy in $La_{0.6}Sr_{0.4}BO_{3-\delta}$ (B=Cr, Mn, Fe, Co, and Ni) Perovskites," *Chempluschem*, vol. 83, no. 10, pp. 924–928, 2018.

[22] M. Orfila, M. Linares, R. Molina, J. Á. Botas, R. Sanz, and J. Marugán, "Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 42, pp. 19329–19338, Sep. 2016.

[23] L. Wang *et al.*, "Ca^{2+} and Ga^{3+} doped $LaMnO_3$ perovskite as a highly efficient and stable catalyst for two-step thermochemical water splitting," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 5, pp. 1013–1017, Sep. 2017.

[24] S. Dey and C. N. R. Rao, "Splitting of CO2 by Manganite Perovskites to Generate CO by Solar Isothermal Redox Cycling," *ACS Energy Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 237–243, 2016.

[25] A. Demont, S. Abanades, and E. Beche, "Investigation of perovskite structures as oxygen-exchange redox materials for hydrogen production from thermochemical two-step water-splitting cycles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 24, pp. 12682–12692, 2014.

[26] C. K. Yang, Y. Yamazaki, A. Aydin, and S. M. Haile, "Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13612–13623, 2014.

[27] M. Fu, H. Xu, and X. Li, " Mechanism of oxygen vacancy assisted water-splitting of $LaMnO_3$: inorganic perovskite prediction for fast solar thermochemical H 2 production ," *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, no. 12, pp. 2381–2387, 2020.

[28] A. Demont and S. Abanades, "High redox activity of Sr-substituted lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical dissociation of CO_2," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 97, pp. 54885–54891, 2014.

[29] A. Demont and S. Abanades, "Solar thermochemical conversion of CO_2 into fuel via two-step redox cycling of non-stoichiometric Mn-containing perovskite oxides," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 7, pp. 3536–3546, Feb. 2015.

[30] T. Nakamura, G. Petzow, and L. J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase $LaBO_3$ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results," *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, no. 5, pp. 649–659, 1979.

[31] Y. Shirai *et al.*, "Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature," *Solid State Ionics*, vol. 256, pp. 83–88, 2014.

[32] A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammou, "Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells," *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 3, pp. 367–380, 1989.

[33] S. T. Aruna, M. Muthuraman, and K. C. Patil, "Combustion synthesis and properties of strontium substituted lanthanum manganites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$)," *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 12, pp. 2499–2503, 1997.

[34] D. Sastre, A. J. Carrillo, D. P. Serrano, P. Pizarro, and J. M. Coronado, "Exploring the Redox Behavior of $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{1-x}Al_xO_3$ Perovskites for CO_2-Splitting in Thermochemical Cycles," *Top. Catal.*, vol. 60, no. 15–16, pp. 1108–1118, 2017.

[35] S. Cimino, L. Lisi, S. De Rossi, M. Faticanti, and P. Porta, "Methane combustion and CO oxidation on $LaAl_{1-x}Mn_xO_3$ perovskite-type oxide solid solutions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 43, no. 4, pp. 397–406, 2003.

[36] A. H. McDaniel *et al.*, "Sr- and Mn-doped $LaAlO_{3-\delta}$ for solar thermochemical H_2 and CO production," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 8, pp. 2424–2428, 2013.

[37] A. M. Deml, V. Stevanović, A. M. Holder, M. Sanders, R. Ohayre, and C. B. Musgrave, "Tunable oxygen vacancy formation energetics in the complex perovskite oxide $Sr_xLa_{1-x}Mn_yAl_{1-y}O_3$," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 22, pp. 6595–6602, 2014.

[38] M. E. Gálvez, R. Jacot, J. Scheffe, T. Cooper, G. Patzke, and A. Steinfeld, "Physico-chemical changes in Ca, Sr and Al-doped La-Mn-O perovskites upon thermochemical splitting of CO_2 via redox cycling," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 9, pp. 6629–6634, 2015.

[39] L. Wang *et al.*, "Ca^{2+} and Ga^{3+} doped $LaMnO_3$ perovskite as a highly efficient and stable catalyst for two-step thermochemical water splitting," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 5, pp. 1013–1017, 2017.

[40] D. L. Meixner and R. A. Cutler, "Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite," *Solid State Ionics*, vol. 146, no. 3–4, pp. 273–284, Feb. 2002.

[41] M. Kang, X. Wu, J. Zhang, N. Zhao, W. Wei, and Y. Sun, "Enhanced thermochemical CO_2 splitting over Mg- and Ca-doped ceria/zirconia solid solutions," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 11, pp. 5583–5590, Sep. 2014.

[42] N. Gokon, K. Hara, Y. Sugiyama, S. Bellan, T. Kodama, and C. Hyun-seok, "Thermochemical two-step water splitting cycle using perovskite oxides based on $LaSrMnO_3$ redox system for solar H_2 production," *Thermochim. Acta*, vol. 680, 2019.

[43] A. H. Bork, M. Kubicek, M. Struzik, and J. L. M. Rupp, "Perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ solid solutions for solar-thermochemical fuel production: Strategies to lower the operation temperature," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 30, pp. 15546–15557, 2015.

[44] A. J. Carrillo, A. H. Bork, T. Moser, E. Sediva, Z. D. Hood, and J. L. M. Rupp, "Modifying $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$ Perovskites with Cr Incorporation for Fast Isothermal CO_2-Splitting Kinetics in Solar-Driven Thermochemical Cycles," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 28, 2019.

[45] S. Dey, B. S. Naidu, and C. N. R. Rao, "$Ln_{0.5}A_{0.5}MnO_3$ (Ln=Lanthanide, A= Ca, Sr) perovskites exhibiting remarkable performance in the thermochemical generation of CO and H_2 from CO_2 and H_2O," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, no. 19, pp. 7077–7081, 2015.

[46] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor," 1967.

[47] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp, "The evolution of 'sol–gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, Feb. 2016.

[48] P. A. Lessing, "Modified resin—intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 502–510, 1992.

[49] P. A. Lessing, "Modified resin—intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 2, pp. 511–519, 1992.

[50] L. da Conceição, C. R. B. Silva, N. F. P. Ribeiro, and M. M. V. M. Souza, "Influence of the synthesis method on the porosity, microstructure and electrical properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode materials," *Mater. Charact.*, vol. 60, no. 12, pp. 1417–1423, Dec. 2009.

[51] W. D. Yang, Y. H. Chang, and S. H. Huang, "Influence of molar ratio of citric acid to metal ions on preparation of $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ materials via polymerizable complex process," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 16, pp. 3611–3618, 2005.

[52] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, and A. Rousset, "Preparation and characterization of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing," *Solid State Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 125–133, 2002.

[53] M. L. Fontaine, T. Norby, Y. Larring, T. Grande, and R. Bredesen, "Oxygen and Hydrogen Separation Membranes Based on Dense Ceramic Conductors," *Membrane Science and Technology*, vol. 13. pp. 401–458, 2008.

[54] M. L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart, and P. Tailhades, "Composition and porosity graded $La_{2-x}NiO_{4+\delta}$ ($x \geq 0$) interlayers for SOFC: Control of the microstructure via a sol-gel process," *J. Power Sources*, vol. 156, no. 1 SPEC. ISS., pp. 33–38, 2006.

[55] M. L. Fontaine, C. Laberty-Robert, A. Barnabé, F. Ansart, and P. Tailhades, "Synthesis of $La_{2-x}NiO_{4+\delta}$ oxides by polymeric route: Non-stoichoimetry control," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 8, pp. 2087–2098, 2004.

[56] M. L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart, and P. Tailhades, "Elaboration and characterization of $La_2NiO_{4+\delta}$ powders and thin films via a modified sol-gel process," *J. Solid State Chem.*, vol. 177, no. 4–5, pp. 1471–1479, 2004.

[57] J. X. Wang, Y. K. Tao, J. Shao, and W. G. Wang, "Synthesis and properties of $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}MnO_{3\pm\delta}$ nano-powder prepared via Pechini route," *J. Power Sources*, vol. 186, no. 2, pp. 344–348, Jan. 2009.

[58] L. Wang *et al.*, "$La_{1-x}Ca_xMn_{1-y}Al_yO_3$ perovskites as efficient catalysts for two-step thermochemical water splitting in conjunction with exceptional hydrogen yields," *Chinese J. Catal.*, vol. 38, no. 6, pp. 1079–1086, Sep. 2017.

[59] T. O. L. Sunde, T. Grande, and M.-A. A. Einarsrud, "Modified pechini synthesis of oxide powders and thin films," in *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications*, L. Klein, M. Aparicio, and A. Jitianu, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2018, pp. 1089–1118.

[60] A. L. A. Da Silva, L. Da Conceição, A. M. Rocco, and M. M. V. M. Souza, "Synthesis of Sr-doped $LaMnO_3$ and $LaCrO_3$ powders by combustion method: Structural characterization and thermodynamic evaluation," *Ceramica*, vol. 58, no. 348, pp. 521–528, Sep. 2012.

[61] G. Takalkar *et al.*, "Thermochemical splitting of CO_2 using solution combustion synthesized $LaMO_3$ (where, M = Co, Fe, Mn, Ni, Al, Cr, Sr)," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 509, no. November 2018, p. 144908, 2020.

[62] F. Zheng and L. R. Pederson, "Phase Behavior of Lanthanum Strontium Manganites," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 8, pp. 2810–2816, Aug. 2019.

[63] J. D. Tsay and T. T. Fang, "Effects of molar ratio of citric acid to cations and of pH value on the formation and thermal-decomposition behavior of barium titanium citrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 1409–1415, 1999.

Chapitre IV : Etude du frittage des matériaux pérovskites LSM

Sommaire

1. Introduction 93
2. Rappels bibliographiques sur le frittage 93
2.1. Procédés de frittage des céramiques 93
2.1.1. Généralités sur le frittage conventionnel des céramiques 93
2.1.2. Frittage assisté par irradiation micro-ondes 96
2.1.3. Frittage flash 98
2.2. Influence des dopants lors du frittage des pérovskites 99
3. Etude de la frittabilité des poudres à base de LSM par dilatométrie optique 100
4. Influence de la température sur la taille des grains et la densité finale des matériaux 105
4.1. Evolution de la taille des grains de LSM lors du traitement thermique 105
4.2. Densification des pastilles LSM en fonction de la température de frittage 107
5. Application d'un chauffage hybride conventionnel/micro-ondes pour la densification des matériaux LSM 108
6. Frittage SPS appliqué aux manganites de lanthane dopés au strontium 109
7. Conclusion 117
Références bibliographiques 118

1. Introduction

Le frittage est un procédé permettant de produire des matériaux consolidés de densité contrôlée à partir de poudres, préalablement mises en forme, de composés généralement métalliques ou céramiques, en appliquant un traitement thermique en dessous de la température de fusion de ces composés. Le contrôle des paramètres du procédé de frittage doit permettre de produire des pièces solides consolidées, avec une bonne reproductibilité de leur géométrie, de leurs dimensions et de leur microstructure. Suivant les conditions opératoires, le frittage peut conduire à des matériaux consolidés poreux ou complètement denses. La microstructure du matériau final (porosité, taille/géométrie/uniformité des pores et des grains, connectivité et tortuosité du réseau poreux, isotropie…) impacte directement ses propriétés fonctionnelles.

Afin de pouvoir intégrer dans les réacteurs solaires les matériaux pérovskites réactifs sélectionnés et étudiés dans le chapitre III, il est important de pouvoir les mettre en forme et les consolider en prenant en compte les différents designs de réacteurs thermochimiques considérés (à lit de particules, monolithiques ou membranaires). Pour la fabrication de couches consolidées et de membranes denses, une étude du comportement au frittage est ainsi nécessaire.

L'objectif de ce chapitre sera donc d'étudier l'influence de la formulation des poudres pérovskites, du protocole de synthèse, des conditions de mise en forme et des paramètres de frittage (conventionnel, assisté par micro-ondes ou frittage flash) afin d'appréhender au mieux leur mise en œuvre pour une intégration optimale dans le réacteur solaire.

2. Rappels bibliographiques sur le frittage

2.1. Procédés de frittage des céramiques

2.1.1. Généralités sur le frittage conventionnel des céramiques

Le frittage dit conventionnel est un processus de traitement thermique (par convection à l'aide d'un four muni de résistances le plus souvent) au cours duquel un agglomérat de poudre est consolidé, sans fusion de l'ensemble et sans application de pression extérieure (frittage naturel).

Le frittage est généralement décrit grâce à l'évolution de la porosité "p" ou de la densité relative "d_r" (appelée aussi taux de densification, ou compacité) :

$$p = \frac{V_p}{V}; \quad d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p \tag{1}$$

où V_p correspond au volume des pores, V est le volume total (volume des pores et volume de solide) et V_{th} est le volume théorique du matériau à densité maximale, soit le volume de solide [1].

Le taux de densification du matériau peut également être déterminé comme le rapport de sa densité apparente sur la densité théorique à densification maximale. La densité théorique peut être déterminée grâce à l'analyse structurale des matériaux par diffraction des rayons X [2] ou par l'utilisation d'un pycnomètre.

Lors de la chauffe du matériau à une température suffisante pour initier le frittage, sa densité relative évolue donc (Figure 49).

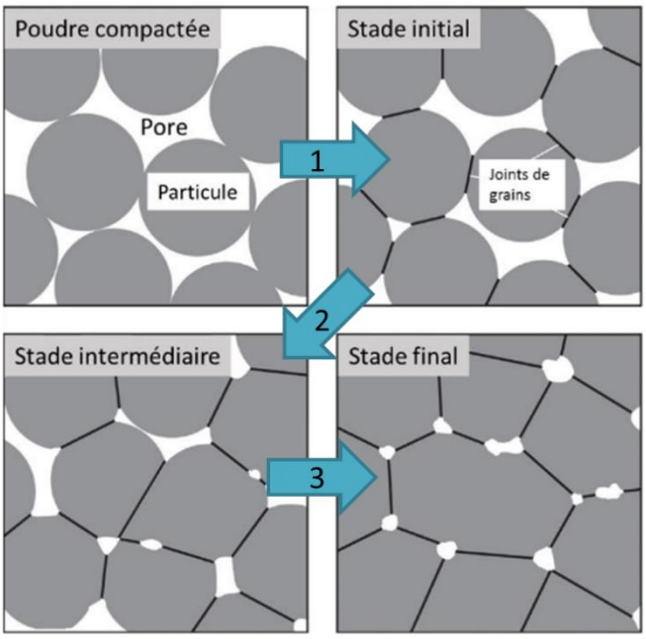


Figure 49 : Représentation schématique des 3 principales étapes de frittage de particules conduisant à la densification d'un matériau, d'après Ndayishimiye et al. [3].

On distingue généralement trois stades au cours du processus de frittage [4]:

- Etape 1 : L'aire de contact inter-particulaire augmente par la création de ponts solides. Le matériau acquiert une certaine cohésion sans réelle croissance de la taille des grains. Cette étape s'accompagne d'une faible diminution de surface spécifique et conduit à une densité relative comprise entre 60 et 65%, quasiment identique à la densité relative initiale associée à un empilement compact de particules.
- Etape 2 : La porosité ouverte du matériau est peu à peu éliminée et un réseau de pores connectés subsiste entre les grains. Une forte hausse de la densité permet d'atteindre 85 à 90% de densité relative et conduit à une perte de connectivité du réseau poreux.
- Etape 3 : A la fin du frittage, les pores fermés sont peu à peu éliminés jusqu'à la densification finale (95 à 99% de densité relative). Cette étape est souvent lente car les gaz contenus dans les pores résiduels doivent être évacués par diffusion entre les grains. C'est lors de cette étape qu'un grossissement important des grains est généralement observé.

Lors du frittage en phase solide, tous les constituants demeurent en phase solide tout au long du traitement thermique. Le transport des constituants dans le matériau est assuré par diffusion (Figure 50) et peut prendre la forme d'un transport à partir de la surface des grains ou de diffusion en volume [5].

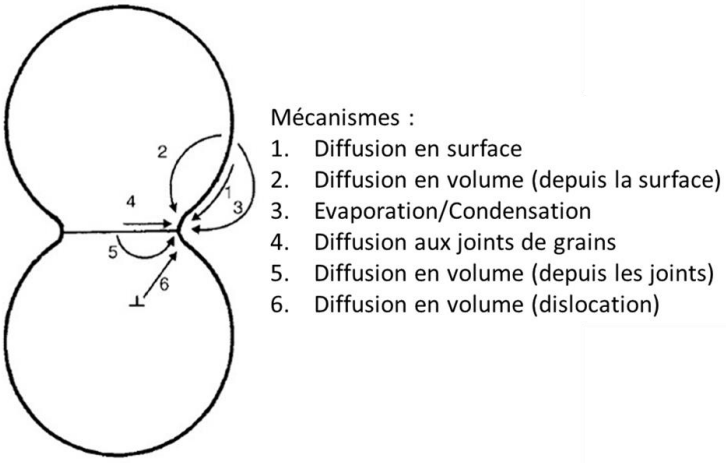


Figure 50 : Principaux mécanismes intervenant dans le frittage des céramiques, d'après De Jonghe et Rahaman [5].

Concernant le transport superficiel :

- Soit le flux de la matière est réalisé en phase solide, et se propage à la surface (1) ou à l'intérieur des grains (2).
- Soit la diffusion est réalisée en phase gazeuse. Il y a alors sublimation de la matière près des grains et diffusion vers le joint de grain suivie de la condensation sur le pont. On parle alors de transport par évaporation-condensation (3).

Le transport des constituants par ce type de diffusion (1, 2 et 3) amène à la consolidation du matériau par formation de nombreux ponts entre les grains. Cependant, les joints de grains se développent sans modification de la distance entre les grains concernés. Il n'y a donc pas de retrait et de densification associés à ces mécanismes.

A l'opposé, les mécanismes de transport se produisant aux joints de grains ou des défauts dans le volume (par exemple les dislocations (6)) nécessitent un retrait du matériau pour assurer la cohésion de l'ensemble. C'est ce qui est observé pour les chemins de diffusion intervenant par les joints de grains (4) ou dans le volume des grains (5).

Le frittage des matériaux fait intervenir, le plus souvent, plusieurs mécanismes de diffusion simultanés. Il est donc important de favoriser les chemins appropriés suivant les caractéristiques et propriétés souhaitées pour le matériau. Dans cette optique, il convient d'introduire dans le matériau des additifs pour contrôler ces mécanismes ou bien de jouer sur les paramètres opératoires (taille des particules, pression extérieure, température et durée des paliers de frittage, atmosphère du four…).

En général, le taux de densification augmente en diminuant la taille des particules (la force motrice du frittage étant l'excès d'énergie libre de surface du système initialement divisé) et en augmentant la température, la durée de traitement thermique et la pression extérieure appliquée sur le compact (Figure 51).

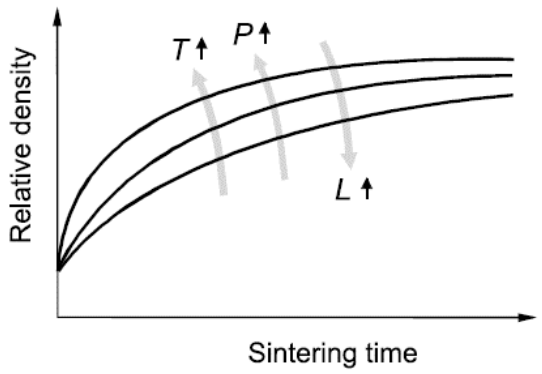


Figure 51 : Influence des principaux paramètres de frittage sur la densification. "T" est la température, "P" la pression et "L" la taille des grains [4].

Le frittage conventionnel (ou frittage naturel) est généralement réalisé par chauffage résistif ou inductif et sans application de contraintes mécaniques (pression). C'est la méthode la plus simple à mettre en œuvre. Cependant, la densification de certains matériaux peut être difficile en raison des faibles cinétiques de diffusion ou encore de l'effet des longs traitements thermiques qui favorisent le grossissement des grains ou l'évaporation de certains constituants. Pour y remédier, d'autres procédés ont été développés pour accélérer les cinétiques de diffusion, permettre des paliers plus courts, limiter le grossissement des grains et élargir la famille des matériaux pouvant être consolidés par frittage. Parmi les différents procédés non-conventionnels de frittage existants, nous avons focalisé sur les deux procédés qui ont été mis en œuvre dans le cadre de cette étude.

2.1.2. Frittage assisté par irradiation micro-ondes

Depuis les années 1970, un fort intérêt a été apporté au chauffage et frittage des céramiques à l'aide des micro-ondes. Lorsque cette technologie peut être mise en œuvre, elle permet d'assurer un procédé plus rapide, homogène et consommant moins d'énergie [6].

La principale différence entre le frittage conventionnel et le frittage assisté par micro-ondes concerne la méthode de chauffage. Avec le chauffage par micro-ondes, les matériaux eux-mêmes absorbent l'énergie provenant des micro-ondes et la transforment en chaleur dans le volume de l'échantillon. La chaleur est générée au sein du matériau du fait de la rapide oscillation des dipôles présents, sous l'influence de la fréquence micro-ondes. Cette fréquence, comprise entre 1 et 300 GHz (longueurs d'onde λ de 0,3 m à 1 mm) [5] est généralement fixée à 2,45 GHz (λ = 122,45 mm) pour le domaine industriel et médical. Les contributions des diffusions venant de l'extérieur de l'échantillon sont alors diminuées et le chauffage intrinsèque permet un frittage rapide et uniforme. Les vitesses de chauffe obtenues pour certains matériaux sous l'influence d'un champ électromagnétique peuvent atteindre plusieurs centaines de degrés par minute. Même s'il est difficile de mesurer les températures locales aux interfaces, les températures globales nécessaires pour atteindre des densités équivalentes peuvent être diminuées de 200 à 250°C par l'effet des micro-ondes [7]. Le frittage assisté par micro-ondes, lorsqu'il est applicable, peut donc permettre une moindre consommation d'énergie, une diminution des températures et durées de frittage et donc une limitation de la croissance des grains.

La capacité d'un matériau d'être chauffé par un champ électromagnétique dépend de ses propriétés diélectriques [8] :

- ε' : la permittivité diélectrique, ou la capacité d'un matériau à emmagasiner l'énergie électromagnétique.
- ε'' : le facteur de perte, ou sa capacité à dissiper cette même énergie.

Plus communément, on utilise la tangente de perte (*tanδ*) comme indicateur de l'interaction possible du matériau et des micro-ondes [9], [10] :

$$tan\delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (2)$$

Un matériau qui a une tangente de perte égale à 0 est complétement transparent aux micro-ondes. A l'inverse, plus la valeur de *tanδ* est importante, plus le matériau est absorbant et chauffera lors du traitement dans le four (Tableau 11).

Tableau 11 : Valeurs de tanδ pour quelques composés à 2,45 GHz [11].

Composé	Alumine	YSZ	Teflon	Eau	SiC	Graphite
tanδ	0,001	0,0011	0,00048	0,15	0,37	0,36 – 0,67
Type de composé	Transparent			Absorbent		

On distingue alors plusieurs types de chauffage [12] :

- Si le matériau peut chauffer par la seule interaction micro-ondes/matière (échantillon absorbant), on parle de chauffage direct.
- A l'inverse, si le matériau est peu absorbant ou transparent aux micro-ondes, l'utilisation d'un suscepteur est nécessaire [11]. Ce matériau très absorbant (e.g. SiC) irradié par les micro-ondes, s'échauffe et retransmet de l'énergie à l'échantillon par rayonnement infrarouge. Proche d'un frittage conventionnel, cette méthode est appelée « chauffage indirect ».
- Enfin, il arrive que l'échantillon devienne absorbant des micro-ondes au-delà d'une température ou d'une durée de traitement. L'énergie provenant des deux sources précédentes (chauffage micro-ondes via le suscepteur puis direct), on parle de chauffage hybride. Le mode de chauffage hybride peut également être obtenu en couplant un four conventionnel (chauffage infrarouge et convectif) et un dispositif micro-ondes.

La synthèse assistée par micro-ondes de certaines céramiques et de quelques pérovskites ($BaTiO_3$) a été largement étudiée dans la littérature [13], mais peu de données sont disponibles sur leur frittage. Les résultats rapportés pour les pérovskites à base de baryum mettent en évidence une réelle diminution du temps de frittage (jusqu'à 10% de la valeur requise en frittage conventionnel) et un faible grossissement des grains [14]. Cependant peu de différence a été observée quant à la température moyenne nécessaire pour obtenir un matériau densifié. Sur d'autres pérovskites ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$), l'influence du taux de strontium a été étudiée par rapport aux propriétés diélectriques : si la teneur en dopant augmente, les propriétés diélectriques sont drastiquement dégradées avec une baisse de *tanδ* [15].

Le frittage assisté par micro-ondes des pérovskites à base de lanthane ($LaMO_3$ avec M = Cr, Co, Ni) a également été étudié par Panneerselvam et al. [16] et des densifications de 95 à 99% ont été observées pour des temps courts (30 à 50 min). Grossin et al. [12], [17] ont étudié le frittage micro-ondes du LSM (avec Sr = 20%) et ont obtenu des matériaux bien frittés mais avec une forte

croissance des grains, ce qui va à l'encontre des observations rapportées dans la littérature. Dans toutes ces études, un frittage indirect a été utilisé par l'intermédiaire de suscepteurs en SiC ou en graphite.

Concernant le chauffage direct des manganites de lanthane dopés au strontium sous irradiation micro-ondes, aucune valeur de *tanδ* ne semble disponible à notre connaissance à 2,45 GHz. Ma et al. [18] ont montré que $LaMnO_3$ présente un pic de *tanδ* pour une fréquence des micro-ondes de 10 GHz. Ce résultat complète les études précédentes de Li et al. [19], montrant un pic de la valeur de *tanδ* pour des fréquences similaires lors du dopage de $LaMnO_3$ avec Sr. Il est à noter que le pic s'élargit quand le dopage en strontium augmente, permettant l'absorption des micro-ondes par LSM sur une plus grande plage de fréquences. Malgré cela, l'absorption des micro-ondes par les manganites de lanthane semble rester très limitée pour des fréquences conventionnelles de l'ordre de 2,45 GHz sans l'utilisation d'un suscepteur pour préchauffer le matériau ou mener un frittage indirect.

2.1.3. Frittage flash

Le « Spark Plasma Sintering » (aussi appelé Frittage Flash ou SPS) est une technique moderne de mise en forme et de densification des matériaux, dérivée du plus courant pressage à chaud. A l'instar du frittage assisté par micro-ondes, elle permet d'augmenter la cinétique du frittage, de réduire le temps disponible pour le grossissement des grains et donc d'obtenir des nanomatériaux denses [20].

Pour le frittage par SPS, les poudres de précurseurs sont introduites dans une enceinte, généralement en graphite, et une pression uni-axiale est appliquée. Contrairement au frittage conventionnel ou au pressage à chaud classique, la source de chaleur n'est pas externe mais induite par un courant électrique (pulsé ou alternatif). Ce courant est appliqué via des électrodes en contact avec l'enceinte de pressage qui est conductrice. C'est la cellule de pressage elle-même qui devient donc source de chaleur par effet Joule et permet d'atteindre des rampes de température supérieures à 600 °C/min [21]. Si le matériau à fritter est lui aussi conducteur électronique, le chauffage par effet joule se produit également dans l'échantillon. Les vitesses de chauffe sont ainsi très élevées et l'application d'une pression externe favorise une densification à plus basse température. Des taux de densification très importants peuvent ainsi être obtenus en un temps record et avec une croissance des grains minimale. Le procédé ayant lieu dans des conditions réductrices (vide ou gaz inerte), il est souvent nécessaire de recourir à un post-traitement de réoxydation du matériau, partiellement réduit en surface et/ou pollué par du carbone provenant de la matrice et des pistons, à une température inférieure à celle du frittage. La principale limitation de ce procédé réside dans la relative simplicité des géométries et dimensions envisageables (généralement formes planes comme des pastilles) pour des pièces industrielles [5].

Des études ont été menées par Maglia et al. [22] afin de développer un procédé de frittage par SPS de manganites de lanthane dopés avec Sr, Ca et Na. Les poudres ont été synthétisées par un procédé Pechini proche de celui présenté dans le chapitre III. L'application d'une pression de 140 MPa et d'un courant pulsé (0 - 10 V, 1000 - 1500 A) a permis d'obtenir des pièces densifiées en ~5 minutes. Les échantillons de haute densité relative (>98%) conservent des grains de petite taille (60 - 70 nm). Plus récemment, Kong et al. ont envisagé le frittage des pérovskites LSM par un tout nouveau procédé proche du SPS mais utilisant l'irradiation produite par une lampe au

xénon [23]. L'atout de ce procédé très prometteur (Flash Light Sintering) réside dans la possibilité de réaliser le frittage en atmosphère oxydante tout en diminuant encore la durée du traitement nécessaire pour une densification totale. Enfin, un tout nouveau procédé de frittage ultra-rapide a été proposé par Wang et al. en 2020 [24]. Celui-ci consiste à entourer une pastille par deux bandes en carbone chauffant par effet Joule et restituant la chaleur à l'échantillon par rayonnement et conduction. Cette méthode permet d'atteindre des rampes de température de 1000 à 10000 °C/min et des températures de l'ordre de 3000 °C sous atmosphère inerte. Il est possible d'obtenir en moins d'une minute des échantillons de faibles dimensions avec une très haute densité et des tailles de grains inférieures à celles observées après un frittage conventionnel.

2.2. Influence des dopants lors du frittage des pérovskites

La formulation complexe des pérovskites et le large choix de dopants possibles lors de leur synthèse est susceptible de modifier les comportements au frittage. Les principaux résultats de la littérature concernant l'influence des dopants sur le frittage des pérovskites à base de manganites de lanthane ont été recensés.

Le frittage des manganites de lanthane dopées au strontium ou au calcium (site A) a déjà été étudié dans la littérature pour des poudres préparées par différents protocoles de synthèse (co-précipitation, voie hydrothermale, mécanosynthèse) [25]–[28].

Ainsi, en 1993, van Roosmalen et al. [25] ont montré que la substitution du lanthane par le strontium retarde le début de la densification en limitant les cinétiques de frittage aux températures intermédiaires (1000 – 1200 °C). Plus le taux de strontium est important, plus la température requise pour densifier le matériau augmente. Lorsque le strontium est remplacé par le calcium, l'effet est inverse : le frittage est beaucoup plus important pour des températures moindres. Enfin lorsque le baryum est choisi comme dopant au lieu du strontium, le frittage est décalé vers de plus hautes températures. Une première piste d'explication est liée au rayon ionique du cation substituant, sachant que les rayons ioniques de La^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} et Ba^{2+} valent respectivement 103, 118, 100 et 135 pm. Plus le rayon ionique est faible, plus le frittage s'opère à basse température. A l'inverse un rayon ionique élevé inhibe le frittage aux températures intermédiaires. Comme abordé dans le chapitre III, la variation du rayon ionique du dopant a une forte influence sur la non-stœchiométrie du matériau. La création de lacunes d'oxygène par l'ajout de strontium ou baryum aux rayons ioniques supérieurs à celui du lanthane semble donc inhiber le frittage de ces oxydes mixtes. La diffusion du lanthane dans le volume lors du frittage est liée à la présence des lacunes de lanthane, dont le nombre diminue quand la teneur en strontium augmente. La taille des grains est également impactée par la présence de strontium. Il est rapporté que plus la quantité de strontium augmente, plus la taille des grains reste fine, ce qui peut être un avantage pour la semi-perméation de l'oxygène au sein du matériau [29], [30].

Des résultats ont été rapportés quelques années auparavant, montrant également une augmentation de la porosité résiduelle avec le taux de strontium [2]. Cette diminution du frittage a été attribuée à la transformation de Mn^{3+} en Mn^{4+} lors de l'insertion de Sr^{2+}. Le ratio cationique A/B a également une influence sur le frittage [25], [26]. Le frittage est nettement plus favorisé pour A/B <1 que pour A/B > 1. Ces résultats et conclusions ont été confortés par diverses études plus récentes [28], [31].

En plus de confirmer les résultats précédemment cités, Meixner et al. [32] ont proposé d'incorporer divers cations sur le site B de la pérovskite pour étudier leur influence en tant qu'aide au frittage (avec un taux de dopage faible de 4 at.%) entre 1275 et 1500 °C. Il ressort de ces travaux que le cobalt augmente la frittabilité par rapport au matériau non dopé. A l'inverse, le magnésium, même en faible quantité, retarde nettement le frittage aux températures inférieures 1300 °C, tout en maintenant de la porosité ouverte dans le matériau.

Abdullah et al. [33] ont étudié l'influence du taux d'aluminium dans le matériau $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{1-x}Al_xO_3$ traité à faible température (650 °C). Il en ressort que l'augmentation du dopant rend les échantillons plus compacts, homogènes et avec des grains plus petits. Cet effet a été attribué par l'auteur au rayon ionique inférieur de Al^{3+} par rapport à celui de $Mn^{3+}/^{4+}$. Des observations similaires ont été rapportées par le même auteur lors de l'étude de $La_{0,67}Ba_{0,33}Mn_{1-x}Al_xO_3$ [34].

Au vu des nombreux effets que peuvent avoir le protocole de synthèse, les dopants ainsi que le procédé de frittage utilisés pour la mise en forme des matériaux, une étude approfondie du frittage est nécessaire. Il convient donc d'observer dans un premier temps le comportement général au frittage, principalement par des analyses dilatométriques, des pérovskites en fonction du protocole de synthèse et des dopants. Ensuite, une étude de l'influence des dopants sur le grossissement des grains et sur la densification des matériaux dans des conditions de frittage plus classiques sera présentée. Les résultats obtenus sur le comportement au frittage permettront ainsi d'orienter l'utilisation des différentes formulations étudiées vers une application spécifique (matériaux poreux consolidés, membranes denses, ou membranes asymétriques avec empilement de couches denses et poreuses). Les conditions de mise en forme et de consolidation/densification nécessiteront par la suite des études et optimisations supplémentaires (cf. Chapitre V). Afin d'élargir le plus possible le spectre des conditions de frittage ou de proposer des matériaux avec des propriétés singulières (conservation d'une taille de grain minimale par exemple), des études de frittage non-conventionnels assistées par micro-ondes ou par frittage flash ont été réalisées et seront présentées.

3. Etude de la frittabilité des poudres à base de LSM par dilatométrie optique

La frittabilité des séries de poudres à base de LSM de type P1 et P2 préparées à 600 °C (cf. Chapitre III) a été étudiée par dilatométrie optique sous air jusqu'à 1550 °C avec une rampe de 15 °C/min. Pour cette étude, des pastilles de poudre (Ø = 5 mm) ont été préparées par pressage uni-axial (200 MPa, 5 min). Le retrait linéaire a été mesuré selon le diamètre de ces pastilles.

Les valeurs des densités obtenues pour les poudres grâce au pycnomètre à hélium seront utilisées afin de calculer le taux de densification des matériaux. Ces densités mesurées ainsi que les densités théoriques calculées à partir des données structurales (cf. Chapitre II) sont reportées dans le Tableau 12. La densité relative des pastilles crues, estimée à partir des mesures dimensionnelles à l'aide d'un pied à coulisse numérique, se trouve dans la gamme d_r ~28 - 40%. L'intervalle assez important de ces densités relatives avant traitement thermique peut être imputé à la nature des poudres (taille et distribution des particules) et aux contraintes de

compression qui y sont liées, mais aussi au broyage manuel pouvant varier d'un échantillon à l'autre.

Tableau 12 : Densités mesurées (d_{Pyc}) et théoriques (d_{th}) des pérovskites synthétisées.

Formulation	$La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$	$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,9}Mg_{0,1}O_3$
Abréviation	LSM	LSMAl	LSMMg
d_{th} (DRX [2])	6,25	5,92	6,15
d_{Pyc} (pycnométrie He)	6,36	6,11	6,25

Un frittage à une température supérieure à la température de fonctionnement étant nécessaire pour stabiliser le matériau, les analyses doivent permettre d'observer le comportement du matériau jusqu'à des températures élevées. L'étude a donc été réalisée jusqu'à 1550 °C, comprise entre la température maximale d'utilisation du dilatomètre (1600 °C) et la température maximale de l'étape de réduction lors du cyclage thermochimique (1300 - 1400 °C). Les courbes dilatométriques des échantillons LSM, LSMMg et LSMAl dérivés du protocole P1 sont présentées sur la Figure 52.

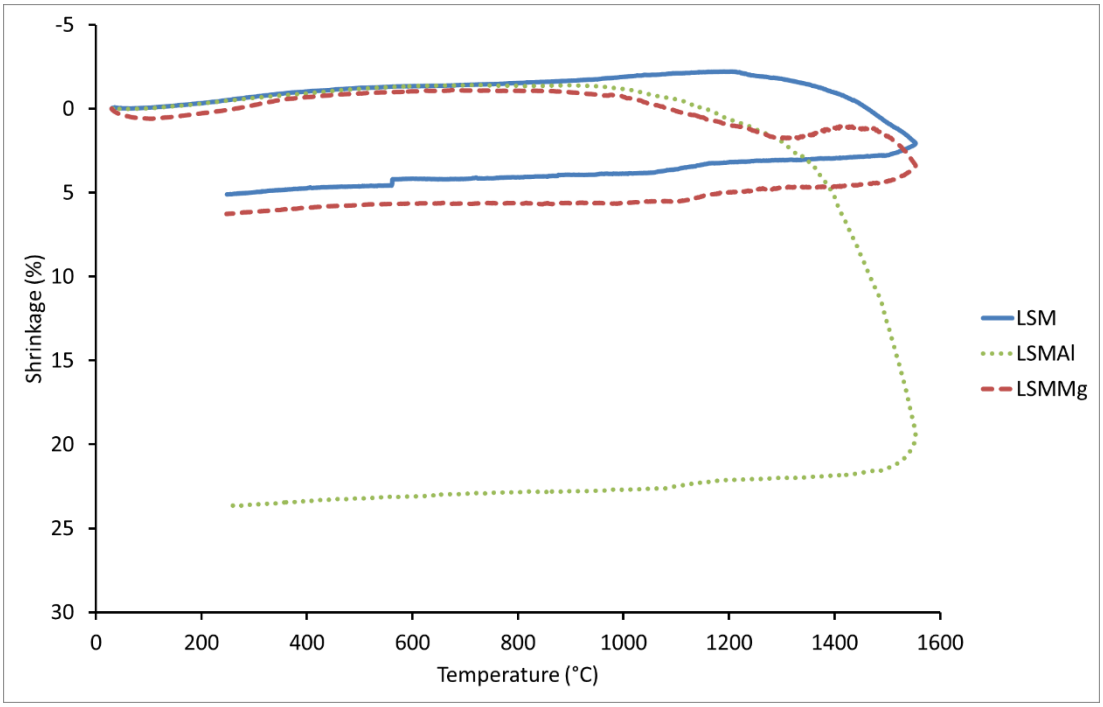


Figure 52 : Courbes dilatométriques donnant le retrait linéaire en fonction de la température, pour le frittage des échantillons P1 sous air.

Les échantillons synthétisés avec la méthode P1 présentent tous le même comportement jusqu'à environ 900 °C. Les valeurs de retrait négatives obtenues avant cette température correspondent à l'expansion par dilatation thermique du matériau avant le début du frittage. Le frittage de la poudre non dopée LSM-P1 commence vers 1200 °C alors qu'il débute plus tôt, vers 900 °C, pour LSMAl-P1 et LSMMg-P1. Une densification très faible (~1%) est observée à 1400 °C et atteint 4% à 1550 °C. La densité finale mesurée pour l'échantillon est de 2,7, ce qui correspond à une densité relative d_r ~42%.

LSMAl-P1 et LSMMg-P1 présentent un même comportement au frittage jusqu'à 1300 °C. Au-dessus de cette température, le retrait de l'échantillon avec l'aluminium est bien plus prononcé. A 1400 °C, le retrait de LSMAl-P1 est ~6% et atteint ~20% à 1550 °C (densité finale = 3,2, soit d_r ~52%).

Pour ce qui est de LSMMg-P1, le retrait commence dès 900 °C mais connait une interruption entre 1300 °C et 1400 °C, attribuable à une transition de phases (cf. Chapitre III). Le retrait de LSMMg-P1 à 1400 °C est de ~2% et de ~4% à 1550 °C (densité finale = 2,8, soit d_r ~45%).

Dans le cas des poudres synthétisées par le protocole P2 (Figure 53), le frittage est nettement plus important. Le retrait de l'échantillon non dopé LSM-P2 commence vers 800 °C alors qu'il commence seulement vers 1200 °C pour LSMAl-P2 et LSMMg-P2. Une stabilisation du retrait est observée au-dessus de 1500 °C pour LSM-P1 alors qu'il n'est toujours pas stabilisé pour les échantillons dopés, même à 1550 °C.

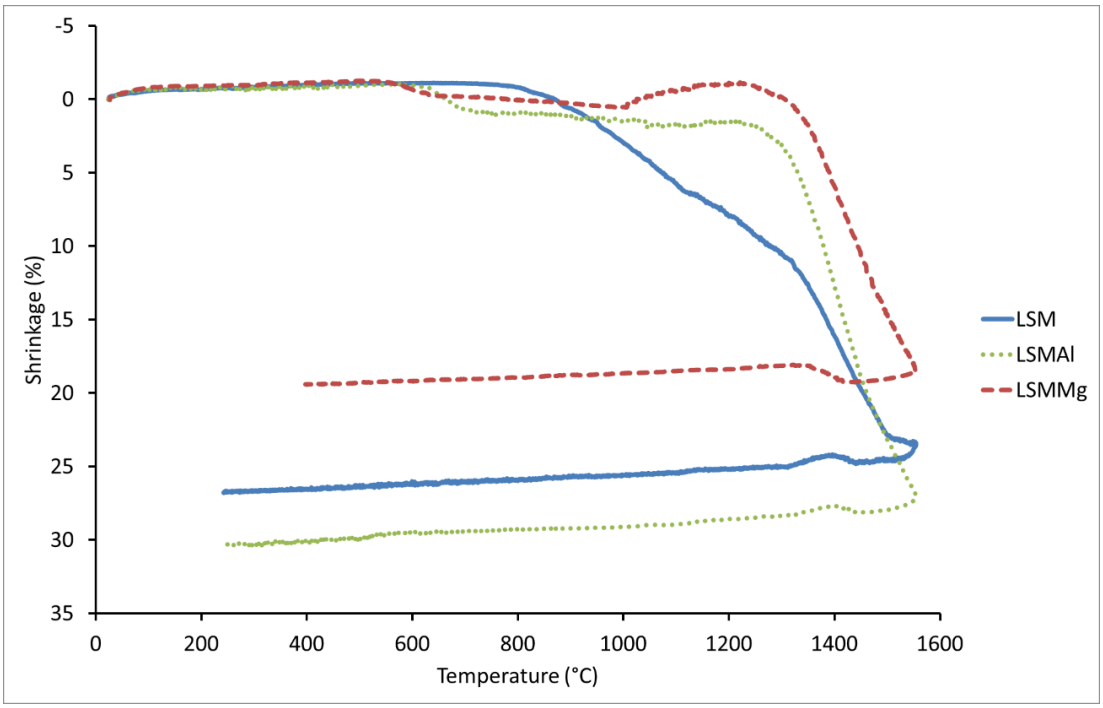


Figure 53 : Courbes dilatométriques donnant le retrait linéaire en fonction de la température, pour le frittage des échantillons P2 sous air.

La différence de retrait entre les séries d'échantillons P1 et P2 est très nette à 1400 °C et la valeur la plus importante est obtenue pour LSM-P2 (~17%). Les transitions de phases discutées dans le chapitre III pourraient être ici observées pour tous les échantillons : l'intervalle de température entre 1100 à 1300 °C (pour LSM-P2) est une zone d'apparition/disparition de différents composés secondaires comme SrO ou $SrMnO_3$. Il ne serait pas étonnant que des phénomènes similaires se produisent pour LSMAl-P2 et LSMMg-P2 dans la même gamme de températures. Pour ces échantillons dopés, le changement de régime de la courbe dilatométrique est d'autant plus probant que le frittage est encore faible. La rupture observée dans les courbes dilatométriques vers 650-700 °C pour les échantillons dopés peuvent provenir de la transition de phases rhomboédrique/cubique comme décrit par Shirai et al. [35]. Cette transition, qui peut avoir eu lieu à plus basse température pour le LSM non dopé, n'est pas observée car les poudres sont prétraitées 3 heures à 600 °C.

Au-dessus de 1200 °C, un frittage important est observé pour l'échantillon dopé avec l'aluminium (LSMAl-P2). Un comportement similaire, en moins intense, avait été observé pour LSMAl-P1. Un retrait linéaire de ~15% est mesuré à 1400 °C et on atteint 27% à 1550 °C pour LSMAl-P2. Un retrait similaire est mesuré à 1400 °C pour LSM-P2 et LSMAl-P2, mais un frittage nettement plus brutal, commençant 400 °C plus haut, est observé pour l'échantillon dopé. Les densités finales après le traitement thermique à 1550 °C sont, respectivement pour LSM-P2 et LSMAl-P2, de 5,5 (d_r ~86%) et 5,1 (d_r ~83%).

Le magnésium se révèle être un dopant efficace pour augmenter la stabilité thermique et retarder le frittage des poudres LSM. Ceci est mis en évidence par la faible frittabilité de LSMMg-P2 : ~5% de retrait à 1400 °C et moins de 18 % à 1550 °C (densité finale = 3,9, soit d_r ~62%). Cette affirmation confirme les résultats obtenus par Meixner et al. en 2002 [32], révélant Mg comme un inhibiteur du frittage des manganites de lanthane dopés au strontium. Pour une meilleure clarté, l'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Densité relative des pastilles à base de LSM avant et après frittage à 1550°C à l'air dans le dilatomètre.

Formulation	LSM-P1	LSMAl-P1	LSMMg-P1	LSM-P2	LSMAl-P2	LSMMg-P2
d_r avant analyse (%)	39	28	35	32	28	29
d_r après analyse (%)	42	52	45	86	83	62

Pour tous les échantillons dérivés du protocole P2, une transition de phase est suspectée au cours du refroidissement entre 1400 et 1300 °C. Le saut du signal donné par le dilatomètre peut être assimilé à la phase réversible $SrMnO_3$ mise en évidence dans le chapitre III. La même transition de phase semble être observée pour les échantillons P1 entre 1200 et 1100 °C, mais la faible amplitude de variation du signal rend cette attribution plus délicate.

Afin d'étudier l'influence de la teneur en strontium sur le frittage des poudres LSM-P2, nous avons comparé les courbes dilatométriques de deux échantillons LSM-P2 non dopés et formulés avec 40% et 50% de strontium. Les courbes dilatométriques correspondant aux échantillons LSM64-P2 (60% de lanthane et 40% de strontium) et LSM55-P2 (50% de lanthane et 50 % de strontium) sont tracées sur la Figure 54. La densité de LSM64-P2, mesurée par pycnométrie He, est de 6,33.

L'échantillon le plus pauvre en strontium subit un frittage plus brutal que son homologue à 50% de strontium. Comme précédemment, des transitions de phases sont observées à 650 °C, 1200 °C puis vers 1500 °C, lors de la chauffe et du refroidissement. Le décalage observé entre les deux profils confirme les résultats de van Roosmalen et al. [25] qui mettent en évidence une diminution des cinétiques de frittage pour le LSM enrichi en strontium. L'échantillon LSM64-P2 passe d'une densité 1,67 (d_r ~26%, pastille crue) à 5,62 (d_r ~89%, pastille frittée à 1550°C), soit une densification plus importante que LSM55-P2 commençant avec une densité en cru supérieure (d_r ~32%). La cinétique avantageuse pour le frittage de LSM64-P2 permet d'obtenir un échantillon densifié à une température inférieure. Par exemple, à 1400 °C, un retrait linéaire de l'ordre de 26% est observé pour LSM64-P2 contre 16% pour LSM55-P2.

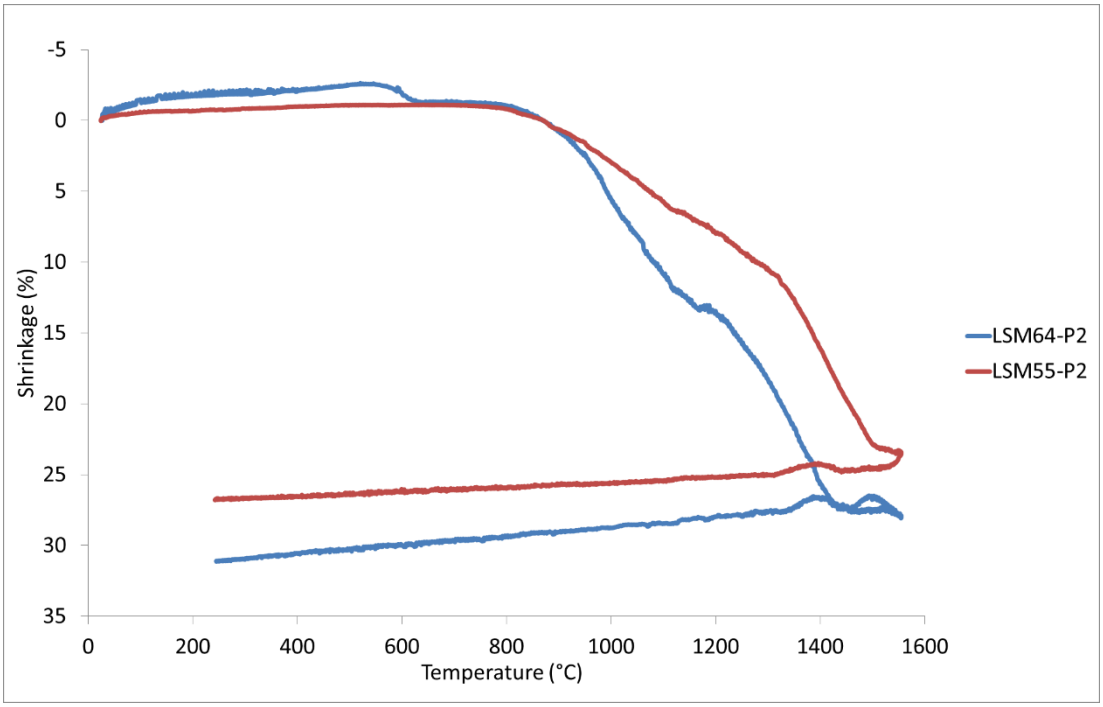


Figure 54 : Courbes dilatométriques sous air, donnant le retrait linéaire en fonction de la température, pour les échantillons LSM-P2 avec variation du taux de strontium (60% pour LSM64 et 50% pour LSM55).

En résumé, les résultats obtenus par dilatométrie mettent clairement en évidence que les poudres P1 présentent une très faible frittabilité et une mauvaise densification avant 1400 °C alors que les poudres P2 permettent une densification plus poussée. D'après la littérature, la méthode P1 est souvent utilisée pour préparer des poudres d'oxydes non stœchiométriques ne nécessitant pas de procédé de mise en forme/densification spécifique (réacteurs à lit fluidisé ou analyses thermogravimétriques) [36]. La méthode P2 développée dans le chapitre III est mieux adaptée pour la mise en forme et la consolidation de matériaux LSM, notamment ici des pastilles sans défauts, obtenues par compaction et frittage. En conséquence, la réalisation de telles pastilles avec les poudres P1 s'avère pratiquement impossible (délamination, désagrégation) avec les méthodes de pressage et de frittage conventionnelles utilisées, et sans additifs.

Ainsi, les poudres (P1) présentant une faible frittabilité pourraient être directement utilisées comme telles ou sous formes d'agrégats qui évolueront peu à 1400°C, alors que les poudres présentant une bonne frittabilité (P2) peuvent être utilisées pour la réalisation de membranes denses. Un frittage partiel des poudres P2 (consolidation) pourra aussi être avantageusement exploité pour former des couches poreuses sur des supports céramiques. L'introduction d'agents porogènes lors de la mise en forme du matériau pourra être aussi envisagée pour maintenir un réseau de pores interconnectés dans le matériau redox (cf. Chapitre V), favorisant à la fois la diffusion des gaz réactifs vers les sites actifs et l'évacuation rapide des produits formés au sein du réacteur solaire.

Finalement, le choix d'un dopant pertinent est un paramètre supplémentaire pour affiner la maîtrise du taux de densification des matériaux LSM à une température donnée. Un dopage par l'aluminium permet d'assurer une densification importante à haute température (~1500 °C), favorable pour la préparation de membranes denses par exemple. L'utilisation du magnésium permet d'obtenir des matériaux réactifs (poudres, couches poreuses supportées) de

microstructure peu dense mais thermiquement stable jusqu'à 1400°C, favorable pour les cyclages thermochimiques. Enfin, la réduction du taux de strontium peut aussi être une option pour la fabrication de membranes LSM denses non dopées pour l'extraction de l'oxygène (mais au détriment de la formation de lacunes d'oxygène (cf. Chapitre VI).

4. Influence de la température sur la taille des grains et la densité finale des matériaux

4.1. Evolution de la taille des grains de LSM lors du traitement thermique

Un microscope électronique à balayage équipé d'un four (MEB environnemental, Institut de Chimie Séparative de Marcoule) a permis de suivre en temps réel l'évolution microstructurale (notamment taille des grains) d'une série d'échantillons LSM lors de la montée en température. L'analyse s'avère très délicate pour des températures supérieures à 1200 °C en raison du rayonnement de l'échantillon qui ne permet pas la formation d'une image nette et avec un contraste satisfaisant. Les échantillons ont été chauffés rapidement sous air jusqu'à environ 600 °C (~30 °C/min) puis l'analyse s'est poursuivie avec une rampe de ~10 °C/min jusqu'à 1200 °C. Un film a été enregistré en continu pendant le traitement thermique. Les tailles moyennes en nombre des grains ont été mesurées (logiciel ImageJ) sur des clichés obtenus par capture d'écran à partir de cet enregistrement. L'évolution des tailles de grains mesurées pour les poudres pérovskite est présentée sur la Figure 55. L'écart à la valeur moyenne des tailles de grain est compris entre 8 et 25 % en fonction de la formulation et de la température considérées.

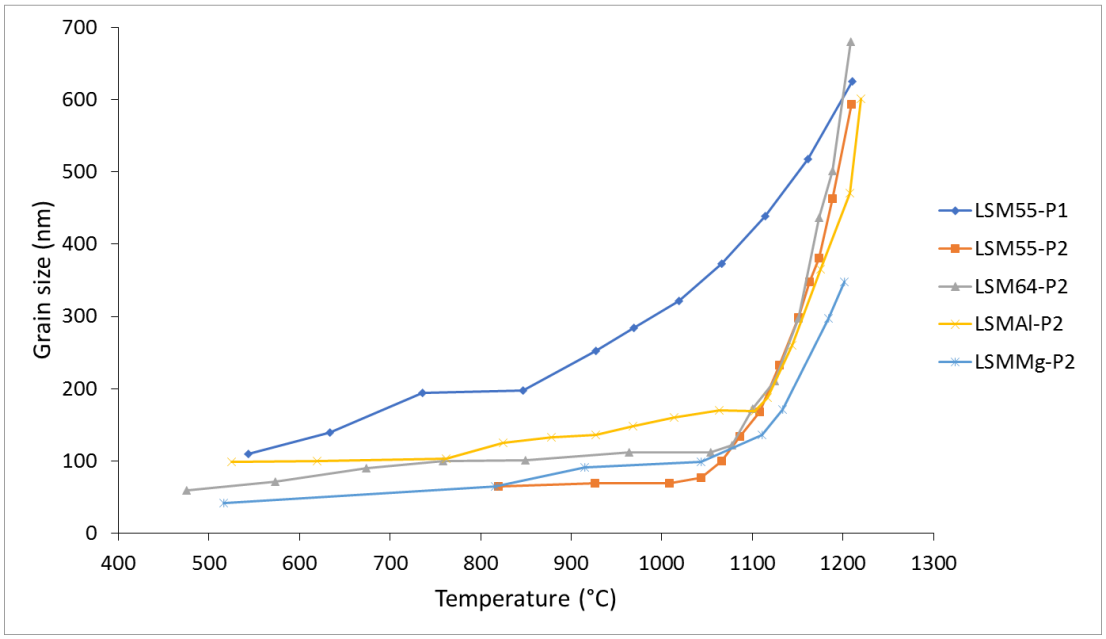


Figure 55 : Evolution de la taille des grains des poudres à base de LSM mesurées lors du traitement thermique dans un MEB environnemental (influence de la méthode de synthèse et des dopants dans la maille pérovskite).

Les grains mesurés pour LSM-P1 ont une croissance plus progressive que ceux des matériaux synthétisés par la méthode P2. En effet, les grains mesurés pour les 4 formulations P2 montrent peu de croissance avant 1050 °C, puis, la taille des grains augmente rapidement. Seule la formulation LSMMg-P2 semble retarder la croissance des grains, en accord avec les courbes de frittage présentées précédemment. Il apparaît clairement que la croissance des grains des poudres dérivées du protocole P2 est nettement plus rapide que celle observée pour le protocole P1 et présente un départ retardé en lien avec un frittage plus franc. Des images des grains observés pour LSM-P1 et LSM-P2 à des températures équivalentes sont présentées sur la Figure 56. Trois températures ont été choisies à partir de la courbe de croissance des grains de LSM-P2 : 950 °C pour laquelle la croissance des grains n'est que peu observée ; 1070 °C au niveau du début de frittage et de la croissance des grains ; 1180 °C vers la fin de l'analyse où les grains les plus gros sont mesurés.

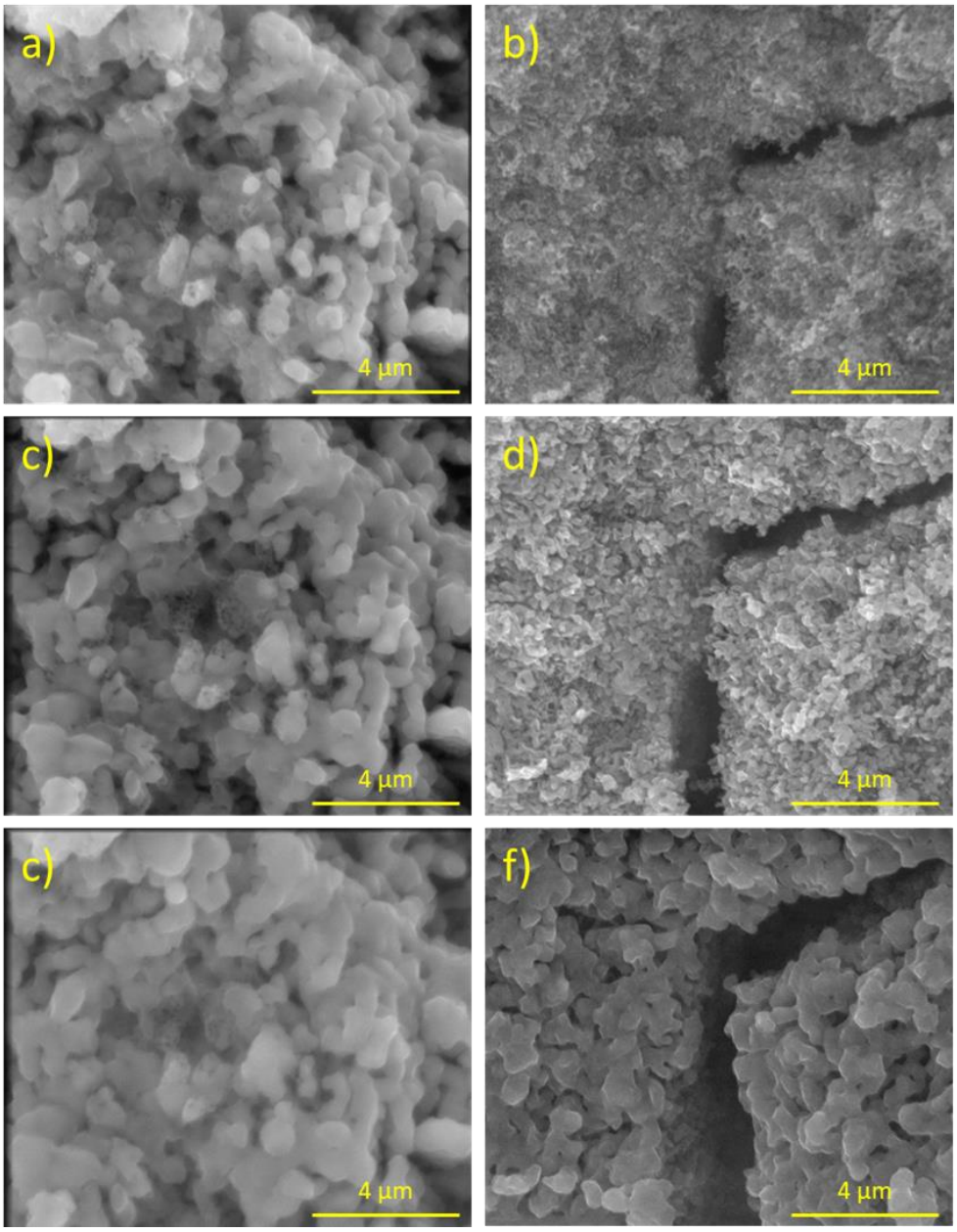


Figure 56 : Grains de LSM-P1 (gauche) et LSM-P2 (droite) observés au MEB environnemental (ICSM) à 950 °C (a, b), 1070 °C (c, d) et 1180 °C (e, f).

En accord avec les courbes présentées précédemment, deux comportements bien distincts sont observés pour la croissance des grains en fonction de la méthode de synthèse employée. L'utilisation d'une plus grande quantité d'acide citrique et d'éthylène glycol permet de diminuer la taille initiale des particules qui a pour conséquence d'augmenter la surface spécifique et le frittage des matériaux (cf. Chapitre III). Les grains de LSM-P1 sont déjà de taille importante à 950 °C (200 – 400 nm) et leur croissance faible jusqu'à 1180 °C (300 – 600 nm). Pour le matériau pérovskite synthétisé à partir de la méthode P2, la croissance des grains reste faible jusqu'à 1050 – 1070 °C (80 – 180 nm) puis devient nettement plus importante au-delà. A 1180 °C, les grains de LSM-P2 (250 – 550 nm) restent plus petits que ceux de LSM-P1.

4.2. Densification des pastilles LSM en fonction de la température de frittage

L'étude dilatométrique précédente a permis d'étudier de manière globale la réactivité au frittage des matériaux pérovskites choisis. La forte rampe de température (15 °C/min) et l'absence de paliers de températures lors des analyses ne représentent pas des conditions de frittage accessibles avec les fours de frittage conventionnels. Ainsi, des taux de densifications obtenus lors d'essais de frittage sous air avec des paramètres affinés (2 °C/min, palier de 8 heures) sont présentés dans la Figure 57.

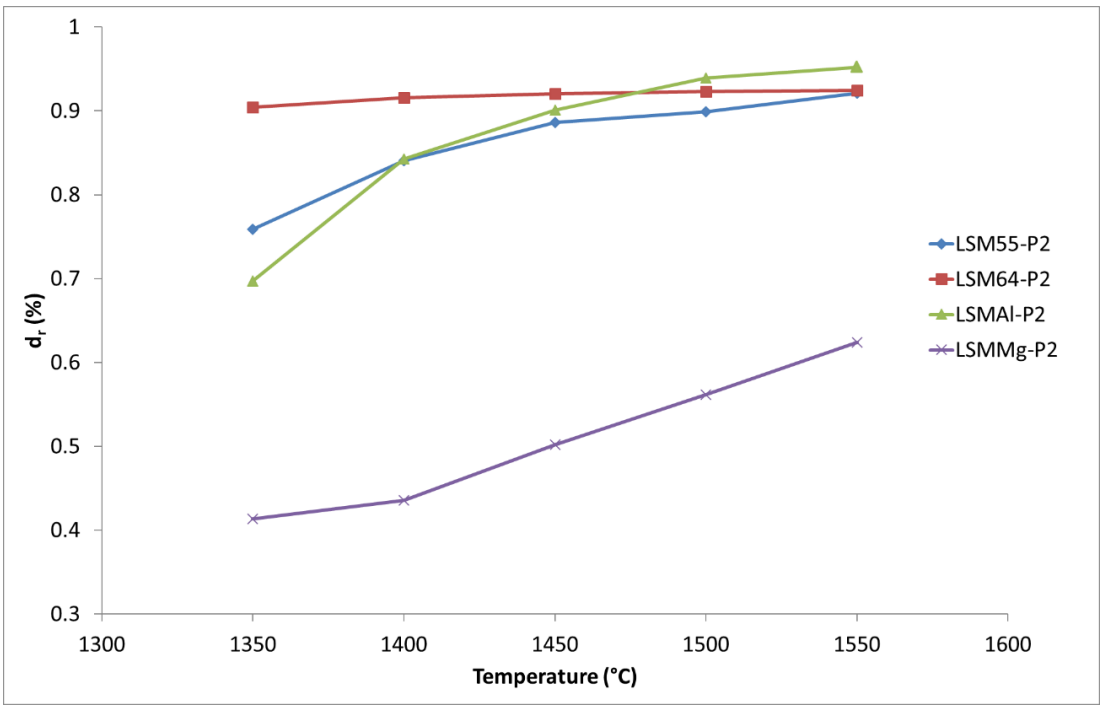


Figure 57 : Densités relatives obtenues pour les poudres P2 en fonction de la température de frittage sous air (palier de 8 h, 2 °C/min).

Les expériences réalisées entre 1350 et 1550 °C permettent de confirmer l'étude dilatométrique : les échantillons non dopés et dopés avec l'aluminium montrent des taux de densification nettement supérieurs à LSMMg-P2. Ce dernier est donc totalement exclu pour la préparation de membranes complétement denses pour le transport d'oxygène et imperméables aux autres gaz

(azote, argon, CO_2, H_2O…). La forte vitesse de frittage à haute température de LSMAl-P2 est également mise en évidence avec un taux de densification faible à 1350 °C (d_r ~70%) et supérieur à 90% dès 1450 °C.

La réalisation d'un frittage à 1500 °C permet d'obtenir des échantillons de densités relatives comprises entre 90 et 94% (excepté LSMMg), mais aussi de stabiliser les matériaux pour une utilisation postérieure à haute température (phase de réduction lors du cyclage thermochimique et utilisation en isotherme des membranes jusqu'à 1400 °C).

Comme vu précédemment, la durée de ces traitements thermiques entraine une consommation énergétique accrue (cf. §2.1.2.) ainsi que la croissance des grains de pérovskites. Afin d'y remédier, l'utilisation de techniques de frittage assistées par micro-onde ou plasma a été envisagée.

5. Application d'un chauffage hybride conventionnel/micro-ondes pour la densification des matériaux LSM

L'étude de l'influence des micro-ondes sur le frittage direct des pérovskites LSM a été réalisée en utilisant un four hybride (Carbolite MRF 16/22 CMAT, cf. Chapitre II) et à l'aide d'un plan d'expérience. Pour plus de clarté, l'intégralité des résultats est présentée en annexe (Annexe A).

Le plan d'expérience a été mené pour étudier l'influence des paramètres opératoires : température (1300 – 1500 °C), temps de palier (0 – 180 min) et irradiation micro-ondes (2,45 GHz, 0 – 1800 W) sur les caractéristiques microstructurales des pastilles de pérovskites. L'irradiation des matériaux par les micro-ondes a lieu pendant la totalité du traitement thermique (montée et palier). L'étude a été réalisée sur 6 types d'échantillons différents : 3 formulations de poudres de LSM non dopé ou dopé avec Mg ou Al, préparés par les protocoles de synthèse P1 ou P2 (cf. Chapitre III). Les résultats obtenus ont permis de conforter ceux obtenus lors de l'étude dilatométrique. Les conclusions sur l'ensemble du plan d'expérience sont les suivantes :

- Le paramètre influençant le plus la densification est la température. Une augmentation de 1300 à 1500 °C améliore fortement la densité finale des pastilles. Cet effet est plus important pour les pastilles réalisées avec les poudres dérivées du protocole P2.
- En cohérence avec l'observation ci-dessus, les pastilles réalisées avec des poudres P1 sont plus sensibles au temps de palier que leurs homologues P2. Une augmentation du temps de palier à la température maximale permet d'augmenter la densité des pastilles et plus particulièrement celles de LSM dopé avec Mg ou Al. Nous avons, dans ce cas, observé une synergie importante température/temps de palier.
- Un effet de la température particulièrement prononcé est observé entre 1300 °C et 1500 °C pour les échantillons de LSM dopé. Ceci confirme le décalage vers les hautes températures du début de frittage pour ces échantillons. A 1300 °C, la densité des pastilles de LSM non dopé est déjà de l'ordre de 4 alors qu'elle n'est que de ~2,5 avec le LSM dopé.

- Les phénomènes de grossissement des grains pour l'ensemble des échantillons P1 et P2 sont homogènes. Les facteurs influents pour les six échantillons sont la température et le temps de palier, avec une forte synergie observée entre ces deux facteurs.
- Comme pour la densification, le grossissement des grains est plus important pour les échantillons dérivés des poudres P2.

Au niveau de l'influence de l'irradiation micro-ondes lors du frittage, cette étude a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Dans les conditions étudiées, l'utilisation de micro-ondes a un effet non significatif, voire négatif, pour la densification de ces céramiques.
- Aucun effet significatif (ni synergie remarquable) n'a été observé quant à l'influence des micro-ondes sur la taille des grains des pérovskites étudiées.

Une modification des paramètres opératoires pourrait peut-être permettre d'augmenter l'influence des micro-ondes sur le frittage des pérovskites : augmentation de la fréquence ou de la puissance des micro-ondes, utilisation d'un suscepteur, etc. Ces hypothèses corroborent les affirmations de Ma et al. [18] et Li et al. [19] montrant une absorption des micro-ondes par le LSM à des fréquences élevées (~10 GHz, cf. §2.1.2).

6. Frittage SPS appliqué aux manganites de lanthane dopés au strontium

Les séries de matériaux pérovskites LSM synthétisés par la méthode Pechini ont également été densifiés à l'aide d'un frittage flash (SPS - CIRIMAT-Toulouse). Comme abordé au début du chapitre, le frittage SPS permet une densification efficace et rapide des matériaux tout en limitant le grossissement des grains du fait de la courte exposition du matériau aux températures élevées. Plus particulièrement, pour la conception de membranes denses pour le transport de l'oxygène, une faible taille moyenne des grains peut être intéressante. En effet, l'augmentation de la longueur totale des joints de grains permet de favoriser les échanges d'ions oxygène et donc le transport aux interfaces [29], [30].

Les matériaux sélectionnés pour l'étude SPS sont : LSM55-P2, LSM64-P2, LSMAl-P2 et LSM-MT. Ce dernier échantillon est la poudre commerciale (Marion Technologies) de LSM. Du fait de sa faible frittabilité et de son intérêt pour la réalisation ou le dépôt de matériaux poreux, le LSM dopé au magnésium n'a pas été considéré pour l'étude SPS.

Une première série d'échantillons a été traitée par SPS, afin de mettre en évidence la réactivité des matériaux et la stabilité de leur composition/homogénéité lors de ce traitement brutal. Pendant la première minute de l'expérience, le matériau est comprimé progressivement de 0,3 kN à 17,7 kN (1,7 à 100 MPa) et l'argon est introduit dans la cellule. Le matériau est ensuite chauffé avec une rampe de 100 °C/min. Une température finale de 1200 °C est ciblée, mais l'expérience s'arrête avec le mouvement du piston de pressage, à des températures inférieures en fonction de la formulation de la pérovskite. Un palier de 3 minutes est respecté pour chaque échantillon. Après refroidissement (50 °C/min), les échantillons ont été traités sous air à 800 °C

pendant 4 heures (2 °C/min). Outre la réoxydation de la pérovskite, ce traitement permet d'éliminer toutes traces de graphite résiduel en surface des pastilles (e.g. Papyex® utilisé lors du traitement SPS). Les images par MEB des échantillons obtenus sont présentées sur la Figure 58.

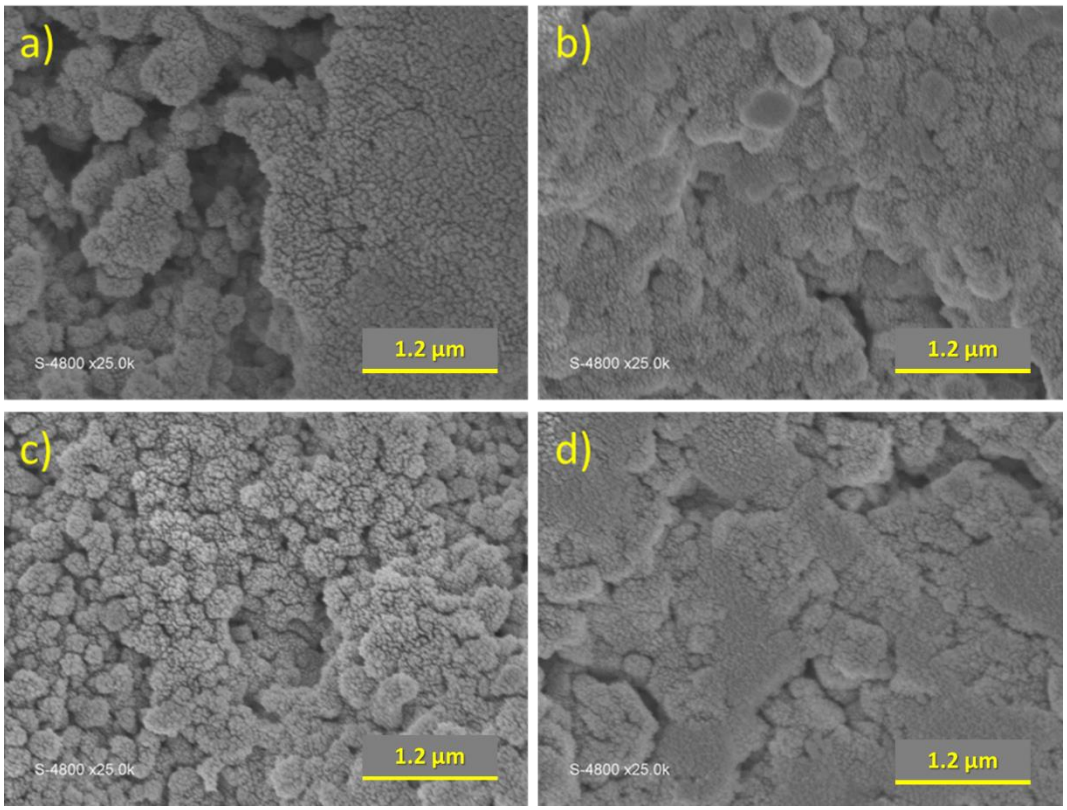


Figure 58 : Images MEB de la section (faciès de rupture) de pastilles pérovskites frittées par SPS (série 1) : a) LSM55-P2, b) LSM64-P2, c) LSMAl-P2 et d) LSM-MT.

La température maximale de frittage ainsi que la taille des grains des matériaux sont reportées dans le Tableau 14. Des agglomérats de grains sont observés sur l'ensemble des échantillons quelle que soit la formulation (Figure 58). Leurs tailles sont également répertoriées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Température de frittage et taille des grains (mesurées grâce aux images MEB) des échantillons densifiés par SPS (série 1).

Formulation	$La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$
Abréviation	LSM55-P2	LSM64-P2	LSMAl-P2	LSM-MT
Température max. de frittage (°C)	950	1050	1100	1150
Taille des grains (nm)	20 - 40	20 - 40	25 - 50	30 - 60
Taille des agglomérats (nm)	200 - 800	150 - 600	150 - 400	250 - 500

Etant donné que la densification des échantillons se fait en un temps très court (~30 minutes) et sans palier à haute température, les tailles des grains du matériau final sont nettement inférieures (typiquement d'un facteur 10) à celles obtenues pour un frittage conventionnel à 1400 °C pendant 3 heures. Ces échantillons (série 1) possèdent peu de porosité résiduelle (Figure 59). Ils montrent, en revanche, un aspect plus dense près de la surface de l'échantillon (sur les 3

premiers micromètres) et notamment pour les échantillons LSMAl-P2 et LSM-MT. Ceci peut être le résultat des contraintes de compression inhomogènes dans le volume de la pastille lors du frittage flash.

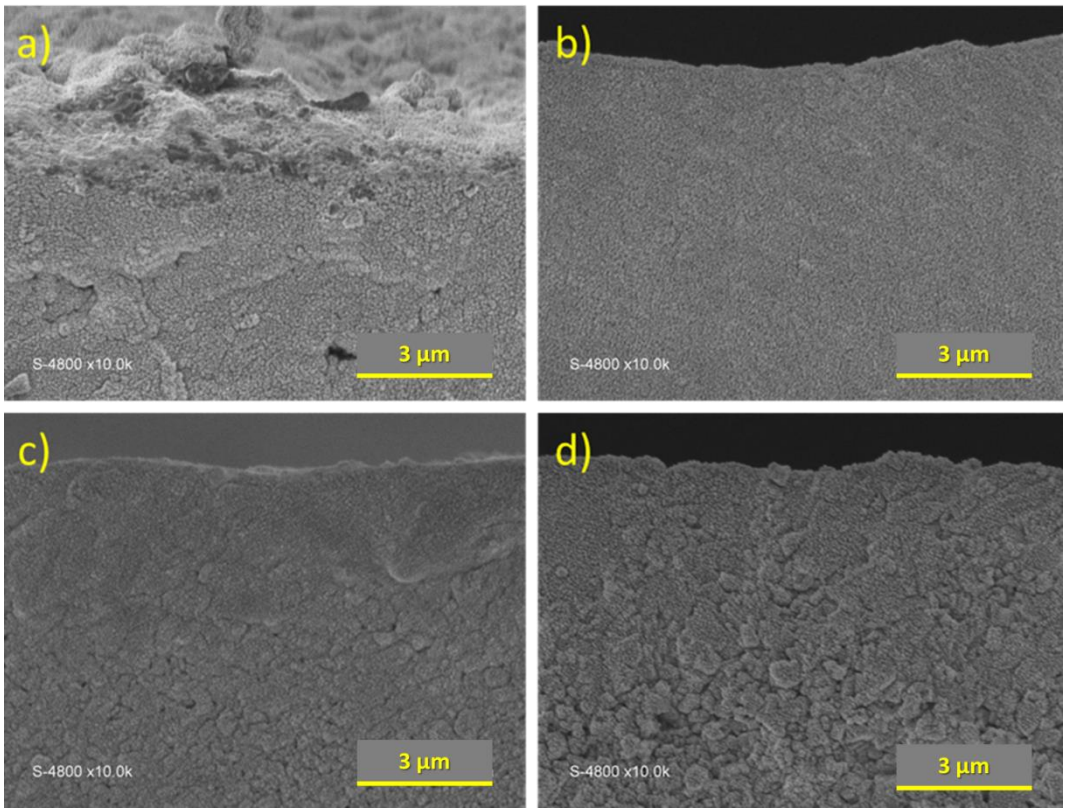


Figure 59 : Images MEB de la section (faciès de rupture) des pastilles de pérovskites frittées par SPS (série 1) : a) LSM55-P2, b) LSM64-P2, c) LSMAl-P2 et d) LSM-MT. Les échantillons sont les mêmes que ceux présentés dans la figure 10, la densification proche de la surface est mise en évidence.

Lors de l'analyse EDX de la coupe des pastilles, l'échantillon LSM55-P2 a révélé des zones stratifiées présentes sur l'ensemble de l'échantillon (Figure 60).

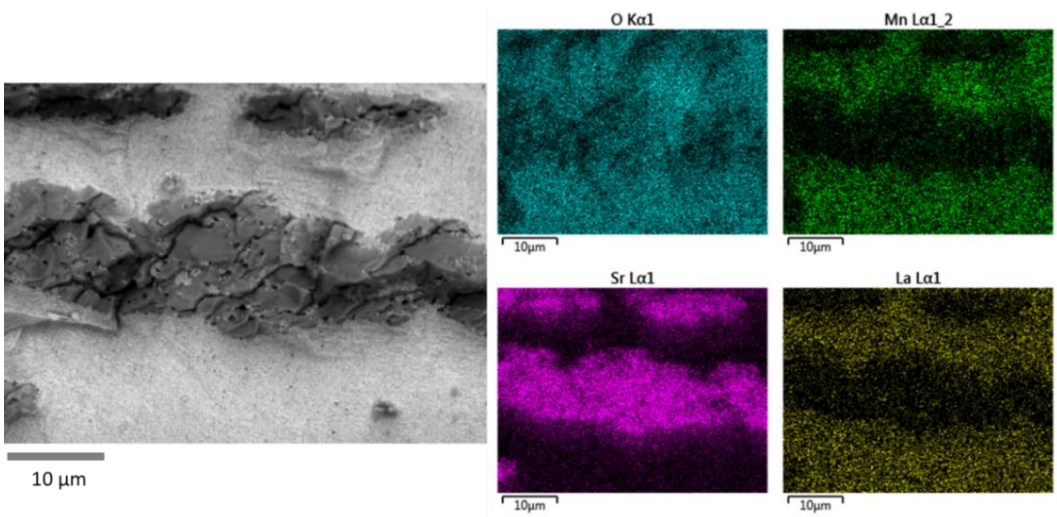


Figure 60 : Cartographie EDX de la structure stratifiée de LSM55-P2 après frittage SPS - Mise en évidence de la migration du strontium.

Les strates sombres sont majoritairement composées d'oxyde de strontium SrO et les parties claires correspondent à du LSM déficitaire en strontium (La = 65 à 75 %). Cette migration du strontium est attribuée au traitement thermique violent du SPS et fortement réducteur pour un échantillon riche en strontium. A l'inverse, les trois autres échantillons (possédant entre 40 et 50 at.% de Sr) ne présentent pas de ségrégation de strontium et gardent une formulation uniforme sur la totalité de l'échantillon.

L'apparition de cette phase SrO est en adéquation avec les analyses de diffraction de rayons X présentées dans le chapitre III. En effet, l'oxyde de strontium se forme vers 900 °C avant de disparaitre au-delà de 1000 °C. Cet effet ne se produisant que pour LSM55-P2 (préparé à 950 °C), il peut être relié à la forte concentration du strontium qui a pour effet d'augmenter le nombre de lacunes d'oxygène et donc la réductibilité du matériau à haute température ou dans des atmosphères pauvres en oxygène (cf. Chapitre III). C'est le cas du frittage SPS ayant lieu sous argon. L'apparition (puis disparition) de cette phase pour les matériaux comprenant 40 at.% de strontium pourrait également avoir lieu en dehors de la gamme de température servant à la préparation des matériaux (950 à 1150 °C). Enfin, l'aluminium semble avoir un effet stabilisant pour la structure LSM car aucune migration de strontium n'est observée dans cet échantillon malgré une teneur en strontium identique à celle de LSM55-P2. L'aluminium, de valence fixe, en substitution du manganèse multivalent stabilise le matériau diminuant drastiquement la quantité de lacunes d'oxygène et donc la réductibilité de la pérovskite.

La mesure du taux de densification sur ces premiers échantillons n'a pas été possible car lors du traitement de réoxydation sous air (800 °C, 4 h, 2 °C/min), les échantillons ont éclaté (Figure 61). Ce phénomène est imputé à plusieurs effets : i) dilatation de la pastille par effet de la réoxydation, ii) relâchement des contraintes de pressage.

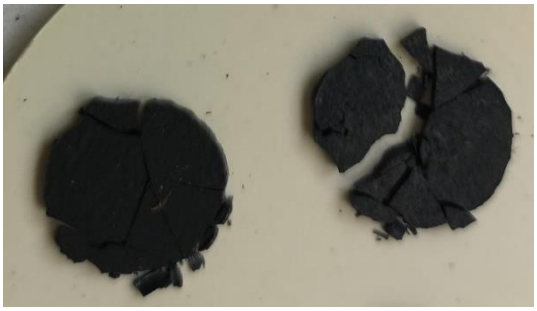


Figure 61 : Première génération (série 1) de pastilles LSM64-P2 (gauche) et LSMAl-P2 (droite) après frittage SPS puis réoxydation sous air à 800 °C (4h, 2 °C/min).

Une nouvelle série de pastilles densifiées a donc été préparée au CIRIMAT de Toulouse, avec une évolution des paramètres opératoires lors du frittage SPS : la pression du piston est relâchée progressivement deux minutes avant la fin du palier de température (5 minutes au total). Ceci permet de diminuer les contraintes de compression à l'intérieur du matériau. La réoxydation des matériaux a également été effectuée de manière plus douce afin de limiter l'expansion rapide et la casse des échantillons tout en éliminant le Papyex® présent à la surface des pastilles. Un protocole de réoxydation à 650 °C pendant 10 h sous air avec une rampe lente de 0,2 °C/min a été utilisé. Sur 4 échantillons, deux sont ressortis indemnes du traitement thermique : LSM55 et LSM-MT. Ces deux échantillons, ayant résisté à une première réoxydation partielle, ont été traités

par la suite à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min) pour stabiliser le matériau avant une possible analyse de perméation d'oxygène dans le Probostat®. En effet, l'étude de tels matériaux serait un plus pour la compréhension des phénomènes de transport d'oxygène avec des grains de taille très faible. Les taux de densifications des échantillons à chaque étape sont reportés dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Taux de densification des pastilles pérovskites (série 2) après frittage SPS, après réoxydation à 650 °C (10 h, 0,2 °C/min) et frittage à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min).

Formulation	$La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$
Abréviation	LSM55-P2	LSM64-P2	LSMAl-P2	LSM-MT
Température max. de frittage (°C)	900	1000	1050	1150
d_r après SPS (%)	75	83	78	85
d_r 650 °C (%)	75	80	80	80
d_r 1250 °C (%)	72	-	-	77

Les échantillons frittés par SPS possèdent des taux de densification compris entre 75 et 85% avant réoxydation. Un taux de densification modeste implique indéniablement que l'échantillon présente des pores ouverts et interconnectés, et donc qu'il n'est pas utilisable comme membrane dense pour le transport d'oxygène. Après réoxydation à 650 °C, les taux de densification des échantillons ont diminué. Ceci est attribué à la dilatation du matériau à la suite du relâchement des contraintes de compression.

L'analyse EDX permet d'observer l'évolution de la composition chimique pour cette deuxième série de matériaux frittés par SPS. Les compositions obtenues restent proches de celles des poudres initiales. Le même phénomène est observé que pour le frittage conventionnel, avec une faible diminution du taux de strontium (formation de $SrCO_3$ puis de SrO, non détecté par EDX en surface – Cf. Chapitre III) pour les échantillons LSMAl-P2 et LSM-MT. On obtient respectivement 40 et 30 at.% de strontium sur le site A au lieu de 50 et 40 at.% attendus (Tableau 16). La composition de LSM64-P2 semble être plus stable, restant proche de 40 at.% de strontium après le frittage flash.

Tableau 16 : Compositions mesurées par EDX des pérovskites frittées par SPS, puis traitées par frittage conventionnel à 1250 °C (2 h, 0,2 °C/min).

	Concentration atomique (at.%)				
	La	Sr	Mn	Al	O
LSM55-P2	8,5	10,2	18,2	-	63,1
LSM64-P2	10,4	6,8	16,9	-	62,7
LSMAl-P2	15,3	10,2	16,7	8,7	57,2
LSM-MT	18,7	8,3	27,8	-	58,3

En accord avec la première série de pastilles, une migration de strontium est observée pour l'échantillon LSM55-P2. Cependant, contrairement à l'analyse de diffraction des rayons X présentée dans le chapitre III où la phase SrO disparait au-delà de 1000 °C, celle-ci est toujours observable après le traitement thermique à 1250 °C. La concentration de strontium mesurée par EDX est par ailleurs supérieure à celle de lanthane (Tableau 16). La formation de zones riches en strontium a lieu à de nombreux endroits de l'échantillon (Figure 62).

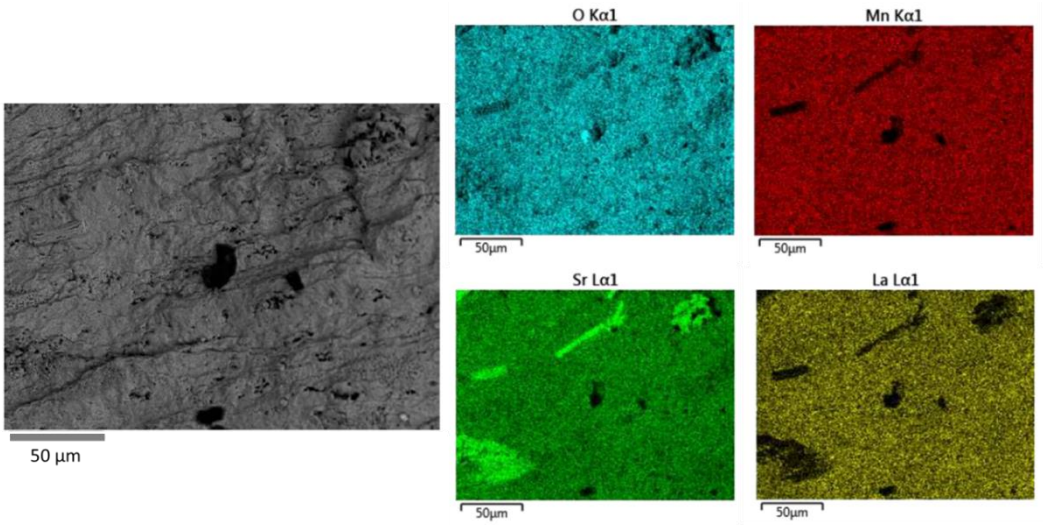


Figure 62 : Cartographie EDX de l'échantillon LSM55-P2 fritté par SPS, puis traité par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min).

Après le traitement à 1250 °C sous air (0,2 °C/min), les taux de densification des matériaux semblent encore davantage diminués. Ceux-ci sont respectivement de 72 et 77% pour LSM55-P2 et LSM-MT. Ces échantillons ne peuvent donc pas être utilisés pour l'analyse du transport d'oxygène sur le Probostat® à cause de leur trop grande porosité. L'évolution du matériau, et notamment le grossissement des grains, ont tout de même été observés par MEB (Figure 63).

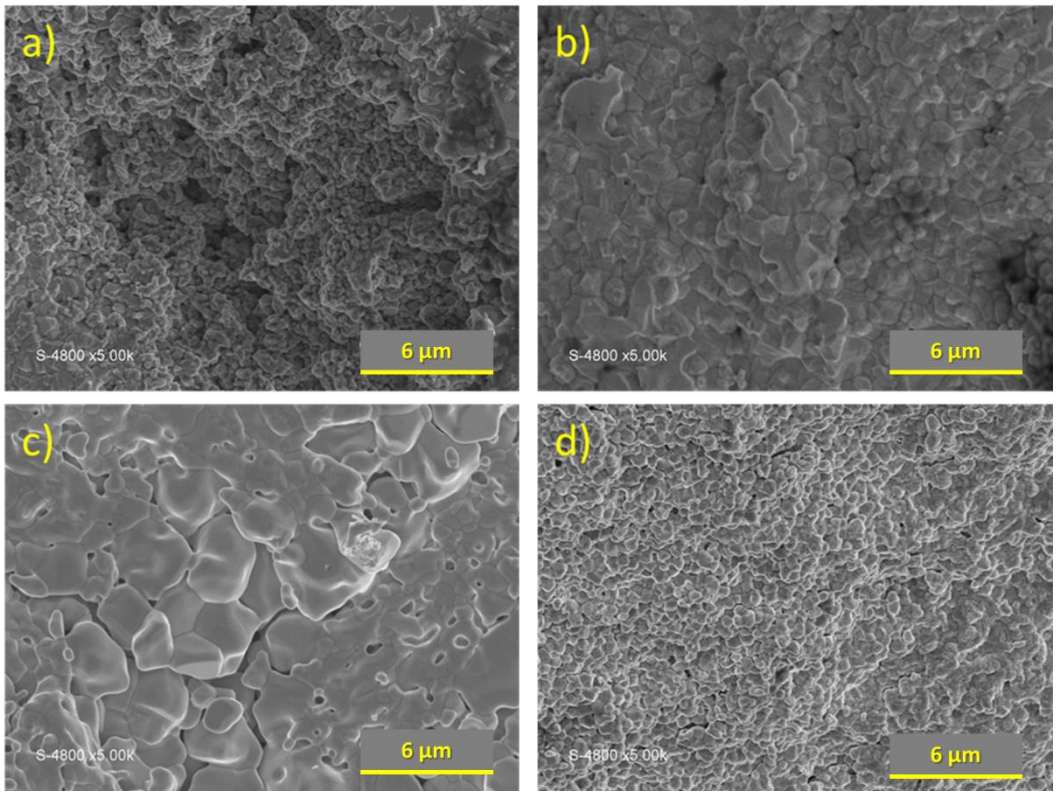


Figure 63 : Faciès de rupture de pastilles pérovskites frittées par SPS (série 2) puis traitées par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min) : a) LSM55-P2, b) LSM64-P2, c) LSM-MT et d) LSMAl-P2.

La présence de nombreuses microfissures et de pores entre les grains est bien représentative de la faible densification des échantillons et de la porosité résiduelle. Les quatre échantillons ont une évolution très singulière à 1250 °C. La taille des grains pour chaque échantillon est reportée dans le Tableau 17. Les tailles de grains mesurées après le traitement thermique à 1250°C sont 10 à 100 fois supérieures à celles obtenues après le frittage flash.

Tableau 17 : Taille des grains (mesurées grâce aux images MEB) des échantillons densifiés par SPS (série 1) et frittés à 1250 °C (série 2).

Formulation	$La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$	$La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_3$	$La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_3$
Abréviation	LSM55-P2	LSM64-P2	LSMAl-P2	LSM-MT
Taille des grains série 1 – après SPS (nm)	20 - 40	20 - 40	25 - 50	30 - 60
Taille des grains série 2 – 1250 °C (nm)	200 - 900	400 - 2000	250 - 650	250 - 5000

L'échantillon préparé à partir de la poudre industrielle LSM-MT présente une distribution des tailles de grain très large suite à la très forte croissance de certaines parties du matériau. Un aspect « fondu » est observé avec des zones très densifiées et aux grains de petite taille. A l'inverse, certains grains ont une croissance très forte, provoquant l'apparition de microfissures (Figure 64).

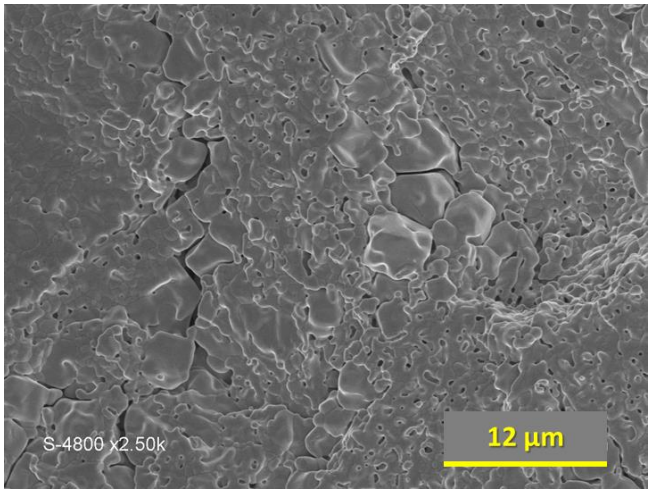


Figure 64 : Faciès de rupture d'une pastille LSM-MT frittée par SPS (série 2), puis traitée par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min).

Les échantillons obtenus à partir de poudres synthétisées à l'IEM présentent, quant à eux, une évolution de la taille des grains plus habituelle avec des distributions en taille plus étroites. Une tendance similaire à celle du frittage conventionnel est observée. En effet, LSM64-P2 présente un frittage plus important que LSM55-P2 que ce soit au niveau du taux de densification après frittage SPS (Tableau 15) ou de la croissance des grains (Tableau 17).

Les grains de l'échantillon dopé à l'aluminium sont les plus petits obtenus et avec une distribution très resserrée. Le frittage de LSMAl-P2 étant retardé par rapport aux produits non dopés (cf. §3 et §4.2), à 1250 °C l'échantillon n'a pas encore connu une croissance importante des grains. Ces derniers ont une

forme nettement plus ronde et régulière que pour les échantillons non dopés (Figure 65), en adéquation avec les études de Abdullah et al. [33].

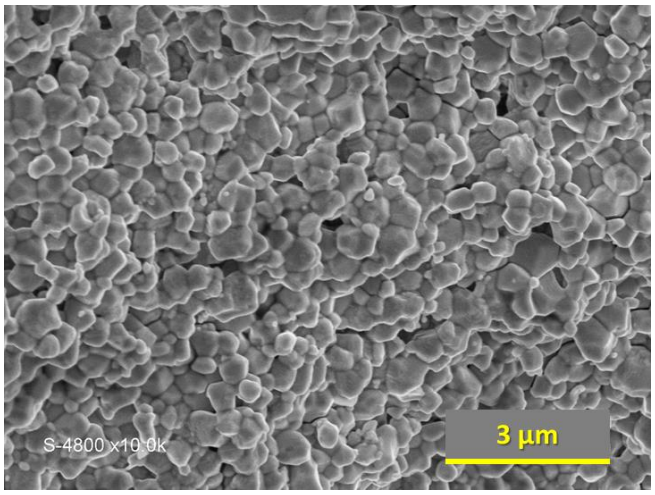


Figure 65 : Faciès de rupture d'une pastille LSMAl-P2 frittée par SPS (série 2) puis par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min).

La présence de pores entre les grains est cependant facilement observable, expliquant le faible taux de densification. Les échantillons obtenus à partir des poudres synthétisées à l'IEM restent tout de même très intéressant, montrant la possibilité de contrôler la taille des grains des matériaux en utilisant deux frittages successifs : SPS puis conventionnel.

Les taux de densifications inférieurs à 85% étant trop faibles pour la réalisation de membranes denses, les paramètres opératoires doivent être optimisés pour l'acquisition d'échantillons suffisamment densifiés. La pression appliquée lors du frittage flash pourrait être augmentée au risque d'entrainer un relâchement des contraintes de compression encore plus important lors de la réoxydation du matériau (et augmenter les risques de ruptures). La poudre pérovskite ou l'intérieur de la matrice en graphite elle-même pourraient de plus être lubrifiées pour faciliter la compaction à cru de la poudre avant le chauffage. Cette dernière technique est notamment utilisée pour la compaction à chaud des métaux [37], [38].

Ces échantillons obtenus par SPS peuvent trouver un intérêt certain pour une utilisation nécessitant la présence de grains et de pores homogènes et de petite taille. C'est le cas, par exemple, des membranes très faiblement poreuses mises en œuvre pour la séparation de gaz en utilisant les propriétés magnétiques des manganites de lanthane [39]. En effet, le LSM présente un comportement semi-métallique avec une transition ferromagnétique à paramagnétique à une température de Curie comprise entre 80 et 100 °C (350 et 370 K) dépendamment du taux de strontium et de la taille des particules [40].

Le comportement ferromagnétique et la température de Curie élevée des matériaux LSM énoncées précédemment les désignent comme très prometteur pour des applications de capteur entre -196 °C (azote liquide) et la température ambiante [41]–[44]. En effet, dans le but de détecter des signaux magnétiques extrêmement faibles (jusqu'au femtotesla), comme ceux générés par le corps humain, des capteurs très sensibles sont nécessaires. Des capteurs mixtes ont vu le jour, composés de deux parties principales : une boucle supraconductrice agissant comme un transformateur flux-champ et amplifiant le champ, et un élément magnéto-résistif

pour la détection du champ magnétique. Dans le cas de ces capteurs mixtes à base d'oxydes, le supraconducteur est souvent composé de $YBaCuO_3$ [44], [45]. Le LSM pourrait alors jouer le rôle d'agent magnéto-résistif pour capter le champ magnétique.

7. Conclusion

Ce chapitre a montré le comportement des matériaux pérovskites sélectionnés sous l'influence de différentes techniques de frittage : conventionnel, assisté par micro-ondes et flash (SPS). La densification des matériaux ainsi que la croissance des grains ont été étudiées afin de mieux comprendre ces phénomènes pour chaque formulation et protocole de synthèse.

L'option de privilégier une poudre initiale synthétisée par voie sol-gel avec de petits grains (protocole P2) semble la plus efficace pour obtenir des matériaux hautement densifiés. L'incorporation dans la maille cristalline d'un dopant permet de modifier davantage le mécanisme de frittage. L'ajout de l'aluminium sur le site B de la pérovskite a pour effet de décaler le frittage vers les hautes températures mais entraîne un frittage rapide permettant d'atteindre des taux de densification élevés. A l'inverse, l'ajout de magnésium, même en faible quantité, semble inhiber le frittage et permet d'obtenir une stabilité thermique accrue du matériau. La diminution du taux de strontium sur le site A permet également d'améliorer le frittage aux températures intermédiaires au détriment des performances redox du matériau (taux de réduction amoindri).

En ce qui concerne l'utilisation des micro-ondes lors du frittage, elle ne trouve que peu d'intérêt que ce soit pour la taille des grains ou la densification des échantillons. L'utilisation d'un four micro-ondes pouvant dépasser 2,45 GHz et possédant un suscepteur serait un complément non négligeable pour étudier l'influence des micro-ondes dans d'autres conditions. Dans le cas des travaux présentés, les pérovskites étudiées ne semblent pas impactées directement par ces micro-ondes.

Le frittage flash, ou SPS, permet d'obtenir en un temps record des échantillons frittés de LSM. L'utilisation de cette technique se révèle très avantageuse pour le maintien de grains de très petite taille (20 - 60 nm à la sortie du frittage). Des taux de densification trop faibles (<85%) ont cependant été obtenus rendant l'utilisation de la méthode, en l'état, inadaptée pour la réalisation de membranes complétement denses pour le transport ionique d'oxygène. Les paramètres opératoires doivent davantage être optimisés afin d'atteindre des densifications plus importantes.

Nécessitant des taux de densification très élevés (92 – 93%), la réalisation de membranes denses (cf. Chapitre V) sera réalisée à base de LSMAl-P2, LSM55-P2 et LSM64-P2, formulations présentant le frittage le plus important. A l'inverse, le dépôt de couche de surface réactive, ou la réalisation d'objets poreux avec des performances redox importantes sera possible avec des formulations comme LSMMg-P2 et LSM55-P2.

Dans cette optique, plusieurs mises en forme ont été étudiées pour un procédé membranaire : membranes denses et asymétriques par pressage à froid, dépôt de couches pérovskites denses sur support CeO_2 poreux par spin-coating ou dip-coating ; et pour le cyclage thermochimique : dépôt d'une couche réactive poreuse pérovskite sur mousse en CeO_2.

Références bibliographiques

[1] A. Malinge, “Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l’élaboration de fibres.” Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux 1, France, 2011.

[2] A. Hammouche, E. Siebert, and A. Hammou, “Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, no. 3, pp. 367–380, 1989.

[3] N. Arnaud, “Sur un nouveau procédé de frittage de céramiques à basse température : le frittage hydrothermal. Développement et approche mécanistique,” Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, France, 2017.

[4] S.-J. L. Kang, *Sintering: densification, grain growth, and microstructure*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

[5] M. N. Rahaman and L. C. De Jonghe, *Sintering of ceramics*, vol. 1. Academic Press, 2007.

[6] M. Oghbaei and O. Mirzaee, “Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 494, no. 1–2, pp. 175–189, 2010.

[7] K. H. Brosnan, G. L. Messing, and D. K. Agrawal, “Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 8, pp. 1307–1312, 2003.

[8] J. D. Katz, “Microwave Sintering Of Ceramics,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 22, pp. 153–170, 1992.

[9] S. L. Suib and N. E. Leadbeater, “Microwave heating as a tool for materials chemistry,” in *Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry*, CRC Press, 2010, pp. 207–230.

[10] P. R. Matli, A. M. A. Mohamed, and R. R. Rajuru, “Microwave Fast Sintering of Double Perovskite Ceramic Materials,” in *Advanced Ceramic Processing*, IntechOpen, 2015, pp. 1–24.

[11] M. Bhattacharya and T. Basak, “A review on the susceptor assisted microwave processing of materials,” *Energy*, vol. 97, pp. 306–338, 2016.

[12] D. Grossin, “Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l’élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières.” Thèse de Doctorat, Université de Caen, France, 2006.

[13] D. Agrawal, “Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders,” in *Sintering of Advanced Materials*, Zhigang Zak Fang, Ed. Elsevier, 2010, pp. 222–248.

[14] R. B. Nuernberg and M. R. Morelli, “Microwave Assisted Synthesis and Sintering of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. 1, pp. 85–91, Feb. 2015.

[15] A. Ioachim *et al.*, “Barium strontium titanate-based perovskite materials for microwave applications,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 35, no. 2–4, pp. 513–520, 2007.

[16] M. Panneerselvam and K. J. Rao, “Microwave preparation and sintering of industrially important perovskite oxides: $LaMO_3$ (M = Cr, Co, Ni),” *J. Mater. Chem.*, vol. 13, no. 3, pp. 596–601, 2003.

[17] D. Grossin, S. Marinel, and J. G. Noudem, “Processing of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ by rapid microwave heating,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 9, no. 3, pp. 71–72, 2005.

[18] W. Ma, Q. Cao, B. Wang, Z. Yang, T. Zhou, and Q. Zhao, “Enhanced microwave absorption properties of Y-doped LaMnO3 prepared by a solid state reaction method,” *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, vol. 10, no. 3–4, pp. 180–184, 2016.

[19] G. Li, G. G. Hu, H. D. Zhou, X. J. Fan, and X. G. Li, “Attractive microwave-absorbing properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ manganite powders,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1–3, pp. 101–104, 2002.

[20] P. Guyot, “Frittage SPS de matériaux céramiques et métalliques : étude des phénomènes électromagnétiques associés et comparaison avec le frittage sous charge par modélisation analytique” Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2013.

[21] Y. Aman, V. Garnier, and E. Djurado, “Spark plasma sintering kinetics of pure α-alumina,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 9, pp. 2825–2833, 2011.

[22] F. Maglia *et al.*, “Synthesis and characterization of pure and doped (Na, Ca, Sr) nanograined $LaMnO_3$ magnetoresistive ceramics,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 2, pp. 846–853, 2008.

[23] S. won Kong, Y. Lim, J. Park, H. Lee, and Y. B. Kim, “Ultra-fast fabrication of lanthanum strontium manganese thin films using intense pulsed light irradiation,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 2, pp. 1526–1531, 2019.

[24] C. Wang *et al.*, "A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds," *Science*, vol. 368, no. 6490, pp. 521–526, 2020.

[25] J. A. M. van Roosmalen, E. H. P. Cordfunke, and J. P. P. Huijsmans, "Sinter behaviour of (La, Sr)MnO_3," *Solid State Ionics*, vol. 66, no. 3–4, pp. 285–293, 1993.

[26] J. W. Stevenson, P. F. Hallman, T. R. Armstrong, and L. A. Chick, "Sintering Behavior of Doped Lanthanum and Yttrium Manganite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 3, pp. 507–512, 1995.

[27] B. P. McCarthy *et al.*, "Enhanced shrinkage of lanthanum strontium manganite ($La_{0.90}Sr_{0.10}MnO_{3+\delta}$) resulting from thermal and oxygen partial pressure cycling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 10, pp. 3255–3262, Oct. 2007.

[28] M. T. Colomer, A. L. Ortiz, V. López-Domínguez, J. M. Alonso, and M. A. García, "Preparation, thermal and phase evolution and functional properties of non-stoichiometric strontium-doped lanthanum manganite perovskite ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 11, pp. 3527–3533, 2017.

[29] S. Diethelm, J. van Herle, J. Sfeir, and P. Buffat, "Influence of microstructure on oxygen transport in perovskite type membranes," *Br. Ceram. Trans.*, vol. 103, no. 4, pp. 147–152, 2004.

[30] Y. Zhu, J. Wang, A. I. Rykov, X. Zhu, and W. Yang, "Oxygen transport kinetics affected by grain size – A permeation model study," *J. Memb. Sci.*, vol. 603, no. December 2019, p. 118038, 2020.

[31] B. P. McCarthy, L. R. Pederson, Y. S. Chou, X. D. Zhou, W. A. Surdoval, and L. C. Wilson, "Low-temperature sintering of lanthanum strontium manganite-based contact pastes for SOFCs," *J. Power Sources*, vol. 180, no. 1, pp. 294–300, 2008.

[32] D. L. Meixner and R. A. Cutler, "Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite," *Solid State Ionics*, vol. 146, no. 3–4, pp. 273–284, Feb. 2002.

[33] H. Abdullah, M. S. Zulfakar, and S. K. Chen, "Effect of Mn-site for al substitution on structural, electrical and magnetic properties in $La_{0.67}$ $Sr_{0.33}$ Mn_{1-x} Al_x O_3 thin films by sol-gel method," *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–10, 2014.

[34] H. Abdullah and M. S. Zulfakar, "Structural and surface morphology studies of $La_{0.67}Ba_{0.33}(Mn_{1-x}Al_x)O_3$ thin films prepared by sol-gel method," *J. Nanomater.*, vol. 2013, pp. 15–20, 2013.

[35] Y. Shirai *et al.*, "Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature," *Solid State Ionics*, vol. 256, pp. 83–88, 2014.

[36] A. H. Bork, M. Kubicek, M. Struzik, and J. L. M. Rupp, "Perovskite $La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ solid solutions for solar-thermochemical fuel production: Strategies to lower the operation temperature," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 30, pp. 15546–15557, 2015.

[37] W. Kehl, M. Bugajska, and H. F. Fischmeister, "Internal or Die Wall Lubrication for Compaction of Al Powders?," *Powder Metall.*, vol. 26, no. 4, pp. 221–227, Sep. 1983.

[38] S. S. M. Nor, M. M. Rahman, F. Tarlochan, B. Shahida, and A. K. Ariffin, "The effect of lubrication in reducing net friction in warm powder compaction process," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 207, no. 1–3, pp. 118–124, Oct. 2008.

[39] J. Gwak *et al.*, "Porous ceramic membranes exhibiting ferri/ferromagnetic properties for separation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 118–124, 2005.

[40] Y. Tokura and Y. Tomioka, "Colossal magnetoresistive manganites," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 200, no. 1–3, pp. 1–23, 1999.

[41] O. J. González, G. Bistué, E. Castaño, and F. J. Gracia, "Room temperature colossal magnetoresistance in nanocrystalline $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ sputtered thin films," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 222, no. 1–2, pp. 199–206, 2000.

[42] J. Mera, M. Mera, C. Cordoba, O. Paredes, and O. Morán, "$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles synthesized via the (Pechini) polymeric precursor method," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 7, pp. 2553–2556, 2013.

[43] G. Kurij, "Magnetic tunnel junctions for ultra sensitive all-oxide hybrid sensors for medical applications." Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay, France, 2016.

[44] A. Solignac, R. Guerrero, G. Agnus, C. Fermon, M. Pannetier-Lecoeur, and P. Lecoeur, "Magnetic tunnels junctions for all-oxide spin valves devices," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 303, no. 1, 2011.

[45] L. Parlato *et al.*, "Time-resolved optical response of all-oxide $YBa_2Cu_3O_7/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ proximitized bilayers," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 13, 2013.

Chapitre V : Mise en forme des matériaux pérovskites pour leur intégration dans le réacteur solaire SUNFUEL

Sommaire

1. Introduction 123
2. Généralités sur la mise en forme des matériaux céramiques pour les cyclages thermochimiques 124
2.1. Matériaux poreux 124
2.2. Membranes denses conductrices mixtes pour le transport d'oxygène 126
2.3. Suspensions de poudre de pérovskites 128
3. Cahier des charges des matériaux pérovskites pour les réacteurs solaires 129
3.1. Mousses céramiques poreuses 129
3.2. Membranes denses 130
4. Elaboration de membranes denses à base de LSM 131
4.1. Membrane monocouche par pressage à froid et frittage conventionnel 131
4.2. Membrane bicouches par pressage à froid 132
4.3. Dépôt de pérovskites sur supports plans en CeO_2 par cofrittage 133
4.3.1. Etude des supports en cérine fournis par Alsys-CTI 133
4.3.2. Réalisation des suspensions de pérovskites à base de LSM 136
4.3.3. Dépôt des suspensions de pérovskites par *spin-coating* et frittage 139
5. Dépôts de pérovskite à base de LSM sur mousses en CeO_2 143
5.1. Dépôt des couches de pérovskite 143
5.2. Caractérisation des couches LSMMg supportées sur la cérine 144
5.2.1. Réaction potentielle entre CeO_2 et LSMMg 144
5.2.2. Microstructure des mousses composites CeO_2-LSMMg 145
5.2.3. Performances dans le réacteur solaire SUNFUEL 146
5.2.4. Analyse après usage des mousses LSMMg/CeO_2 suite aux cyclages thermochimique 148
6. Dépôt de couches de pérovskites sur supports « doigts de gant » en CeO_2 153
6.1. Dépôt des couches 153
6.2. Caractérisation des couches de pérovskites sur les doigts de gant 154
6.2.1. Microstructure 154
6.2.2. Performances des doigts de gant revêtus dans le réacteur solaire SUNFUEL 156
6.2.3. Vieillissement des doigts de gant (revêtus ou non) 157
Conclusion 161
Références bibliographiques 162

1. Introduction

Les séries de poudres pérovskites synthétisées à l'IEM ont été étudiées dans les chapitres III et IV, tant au niveau de leur comportement en température (frittage et densification, croissance des grains) que de leurs performances thermochimiques pour la production de CO à partir de CO_2 (ATG réalisées par PROMES-Odeillo). Le présent chapitre est dédié à l'étude de la mise en forme de ces poudres sous forme de membranes denses ou de couches poreuses supportées. L'objectif est d'utiliser les membranes denses pour l'extraction continue et sélective de l'oxygène en conditions isothermes. Les couches poreuses quant à elles auront une formulation ciblée permettant d'augmenter la capacité d'échange d'oxygène et les cinétiques des réactions redox en surface du support en cérine et donc la production globale de CO et H_2.

Des membranes denses entièrement à base de pérovskites ont d'abord été élaborées sous forme de pastilles homogènes et de pastilles multicouches. Ces pastilles ont été utilisées pour étudier le transport de l'oxygène à travers les membranes perovskites denses à l'échelle laboratoire (système ProboStat® - NorECs). La préparation et les caractéristiques de ces membranes sont présentées dans ce chapitre. L'étude du transport d'oxygène au travers de ces membranes denses fera l'objet du chapitre VI.

Parallèlement, nous avons étudié le dépôt et la densification de couches de pérovskite sur des supports poreux en CeO_2 (matériau de référence) développés et fournis par Alsys-CTI dans le cadre du projet. En dépit des problèmes potentiels associés aux empilements cérine/perovskite (interdiffusion des espèces, décomposition de la pérovskite avec formation de phases non conductrices à l'interface...), le choix de ces supports en cérine (de géométrie « doigt de gant ») a été fixé par l'industriel pour des raisons économiques. Etant donné le faible nombre de supports de type doigt de gant optimisés disponibles chez Alsys-CTI, l'étude des dépôts des couches de pérovskites et leur densification a été réalisée sur des séries de pastilles de cérine plus ou moins consolidées (3 générations différentes) dont la microstructure est difficilement comparable à celle des doigts de gant.

In fine, des couches de pérovskites poreuses ont été développées pour revêtir deux catégories de supports en cérine : des mousses et des doigts de gant (prototypes développés et fournis par Alsys-CTI). Les performances des mousses de CeO_2 vierges dans le réacteur solaire ont été préalablement testées par PROMES-Odeillo [1], [2]. Ces résultats, couplés à ceux de la littérature, ont servi de référence pour évaluer et discuter l'intérêt des couches de pérovskites pour améliorer les performances de la cérine. A ce jour, de telles structures composites pérovskite/CeO_2 n'ont jamais été étudiées dans des réacteurs solaires pour la production thermochimique de combustibles. Les résultats de l'étude complète menée par PROMES-Odeillo sur ces mousses composites CeO_2-LSMMg sont présentés dans une publication [3].

Sur la base de l'étude de criblage réalisée par PROMES-Odeillo par ATG sur poudres, la formulation LSMMg a été ciblée pour ses performances redox avantageuses (taux de réduction et rendement de production de CO élevés) et sa bonne stabilité thermique. D'autre part, $Ca_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ (CSM) a également été sélectionné en raison de sa capacité de réduction élevée et

de la forte mobilité de l'oxygène. L'effet attendu d'une couche de LSMMg sur une mousse en CeO_2 est d'augmenter la réductibilité du matériau tout en gardant les cinétiques de réoxydation rapides de CeO_2.

Pour les doigts de gant, deux formulations de pérovskites : LSMMg et CSM, ont été choisies pour revêtir respectivement l'intérieur et l'extérieur du support en CeO_2. Comme pour les mousses, ces couches devraient augmenter la réductibilité du support en CeO_2, mais aussi sa rugosité de surface et donc la surface d'échange avec les gaz réactifs.

Les poudres pérovskites dérivées du procédé Pechini P2 (cf. Chapitre III) ont permis de formuler des suspensions homogènes adaptées au dépôt de couches de pérovskite consolidées sur les supports en CeO_2. Une analyse morphologique, structurale et microstructurale des couches supportées a été réalisée avant et après les cyclages thermochimiques réalisés en réacteur solaire par PROMES-Odeillo. Les performances obtenues pour ces structures composites, notamment en termes de production de CO, ont été comparées à celles obtenues par l'ETH-Zurich avec des membranes en CeO_2 dans un réacteur membranaire isotherme [4], [5].

L'ensemble des essais de mise en forme des poudres de pérovskites sous forme de membranes denses ou de couches poreuses supportées sur des mousses, pastilles et doigts de gant en cérine, sera donc détaillé dans ce chapitre. Au préalable, le cahier des charges ciblé pour ces matériaux destinés aux cyclages thermochimiques à haute température sera établi, sur la base d'une brève revue bibliographique des principales techniques de mise en forme de ces matériaux, poreux ou denses.

Le réacteur solaire prototype spécialement construit pour le projet et les études thermodynamiques et cinétiques des matériaux sont présentés dans la thèse d'Anita Haeussler [6].

2. Généralités sur la mise en forme des matériaux céramiques pour les cyclages thermochimiques

2.1. Matériaux poreux

Les réactions mises en jeu lors du cyclage thermochimique impliquent des matériaux dont les sites actifs sont facilement accessibles au rayonnement solaire via la présence de nombreux pores et d'une grande surface d'échange. Ces caractéristiques microstructurales favorisent le transport des gaz oxydants mais aussi le transport de l'oxygène lors de la réduction [7], [8].

Les structures céramiques poreuses comme les feutres, les nids d'abeilles et les mousses réticulées présentent des avantages certains par rapport aux empilements compacts de poudres. En effet, la faible perte de charge dans le matériau avec la possibilité d'utiliser des débits gazeux élevés et une accessibilité à la surface d'échange gaz-solide augmentée sont des atouts majeurs inhérents à ces structures. Ces systèmes « structurés » sont donc utilisés pour une large variété d'applications catalytiques, le meilleur exemple étant les structures en nid d'abeille utilisées pour le traitement des gaz d'échappement automobile [9].

Dans la plupart des applications, le support en céramique est inerte vis-à-vis de la réaction chimique gaz-solide ciblée : il est utilisé comme moyen de filtration physique ou encore comme support poreux sur lequel des espèces chimiquement actives sont dispersées (Pt, Pd, Rh) [10], [11]. Les supports composés de terres rares (Ce, La) ont toutefois trouvé un intérêt pour le stockage d'oxygène dans les échappements catalytiques et le traitement des NOx [12].

Dans les cycles thermochimiques à base de matériaux redox, le réactif solide n'est pas un catalyseur présent en faible quantité mais bien le support lui-même qui doit participer intégralement à la réaction. Le réacteur doit donc pouvoir contenir un maximum de matière active pour maximiser la production de combustible tout en évitant le chauffage de matière inerte. Ainsi, pour les cycles thermochimiques, une approche a été développée pour fabriquer des matériaux entièrement constitués d'un composé réactif plutôt que d'employer ce dernier comme simple revêtement. Un tel raisonnement n'est cependant intéressant que dans le cas où les réactifs solides sont des matériaux relativement peu coûteux (Al_2O_3, CeO_2…) contrairement, par exemple, aux métaux nobles.

Cette approche est également valable pour les applications solaires produisant H_2 et CO par dissociation de H_2O et CO_2. Des nids d'abeilles (cordiérite, SiC) revêtus de ferrite ont été initialement utilisés pour la dissociation thermochimique de l'eau par Agrafiotis et al. [13], [14]. Peu de temps après, Gokon et al. [15] ont proposé des mousses de zircone stabilisées par MgO (MPSZ – *MgO partially stabilized zirconia*) avec un revêtement de ferrite. Les premiers travaux utilisant des matériaux entièrement réactifs ont été publiés par l'ETH (Zurich) avec des mousses en CeO_2, matériau privilégié pour sa stabilité au cours des cycles et pour les cinétiques de réactions redox [16], [17]. Malgré quelques essais avec d'autres oxydes (Co_3O_4 par exemple [18]), les mousses utilisées pour les cyclages thermochimiques solaires sont généralement à base de CeO_2 [2], [19]–[21].

D'autres structures poreuses avec des tailles de pore de l'ordre du micromètre ont été réalisées. C'est le cas des feutres en CeO_2 [22] qui développent une surface spécifique élevée, favorable à l'étape d'oxydation. Ces matériaux présentent cependant une opacité importante pour le rayonnement thermique incident qui est donc absorbé principalement par la surface. L'apparition de forts gradients de température est attendue dans l'épaisseur du matériau. En plus d'un vieillissement prématuré de la surface de l'échantillon, la partie la plus froide de l'échantillon participe peu à la production de combustibles.

Les structures poreuses avec des pores de l'ordre du millimètre comme les mousses réticulées [19], [23] ou les nids d'abeilles [14], [18] peuvent absorber le rayonnement thermique incident de manière plus homogène. En raison de l'épaisseur faible des brins de céramique, le rayonnement pénètre plus facilement au cœur du matériau. Les profils de température observés sont plus uniformes dans l'épaisseur de la structure. Les limites d'une telle géométrie sont liées à leur faible surface spécifique qui limite la réaction d'oxydation. Une structure hiérarchique, comportant des pores millimétriques (entre les brins de céramique) et des pores micrométriques (dans les brins de céramique) serait donc idéale.

Les mousses sont réalisées par une méthode de réplique [24], à partir d'une suspension de CeO_2. Les types et quantités d'additifs (dispersant, liant, anti-moussant) dans les suspensions sont optimisés pour répondre au cahier des charges du matériau final, en ajustant la viscosité de la suspension, la quantité minimale de céramique, en supprimant les bulles et autres défauts. Une

mousse en polyuréthane (*template*) de texture poreuse définie (en ppi – *pores per inch*) est immergée dans la suspension et imprégnée. Après séchage, et multi-imprégnations si besoin, l'ensemble est traité à haute température pour fritter la céramique et consumer le squelette polymérique. La structure poreuse de la mousse polyuréthane définit les caractéristiques de l'architecture, à l'échelle millimétrique, de la mousse céramique frittée, alors que des agents porogènes peuvent être utilisés pour générer des pores à l'échelle micrométrique, dans les brins de céramiques [20].

Des ressources naturelles peuvent être utilisées comme gabarits à la place des mousses polymériques, pour former des « écocéramiques » en cérine. Par exemple, le liège, traité à 900 °C, a été utilisé pour former un gabarit carboné [25]–[27] qui subit des multi-trempages (puis séchage) dans une solution de nitrate de cérium et *in fine* une calcination. Lors des cyclages thermochimiques, ce matériau dont la taille de pores est de 25 µm, présente des performances accrues de ~30% par rapport à celles d'une mousse de CeO_2 plus grossière (36 ppi, $Ø_{pores}$ ≈ 700 µm).

Des mousses de pérovskite obtenues par réplication ont été utilisées comme supports poreux par Vivet et al. [28], [29] pour y déposer des membranes denses $La_{0,6}Sr_{0,4}Fe_{0,7}Ga_{0,3}O_3$ de même composition. Ces matériaux ont été utilisés pour la séparation d'oxygène à des températures nettement plus basses (~900 °C) que celles de l'application solaire.

A notre connaissance, aucun essai dans un réacteur solaire n'a été effectué à ce jour sur des mousses de pérovskites ni même sur un matériau composite cérine-pérovskite.

2.2. Membranes denses conductrices mixtes pour le transport d'oxygène

L'utilisation de membranes céramiques denses pour la dissociation thermochimique solaire de CO_2 et H_2O en CO et H_2 n'a été que très peu étudiée dans la littérature. Des premières études de simulation ont été réalisées dans les années 80, désignant les membranes métalliques à base d'iridium ou d'osmium comme des candidats potentiels [30]. Un fonctionnement aux alentours de 2200 °C est envisagé pour exploiter au mieux l'énergie du rayonnement solaire.

Des études plus récentes sur la production de H_2 et CO ont été publiées avec des réacteurs membranaires n'utilisant pas le rayonnement solaire. Souvent, un agent réducteur est ajouté, tel que CH_4 [31], [32] ou CO et H_2 eux-mêmes [33]–[35] afin d'abaisser la température de fonctionnement en dessous de 1000 °C.

A ce jour, le seul réacteur membranaire solaire ayant fait ses preuves pour la dissociation de CO_2 en CO et O_2 sans autre réactif est celui développé par l'ETH-Zurich [4]. Une membrane en CeO_2 de 0,5 mm d'épaisseur obtenue par inversion de phase a été testée dans un gradient de pression partielle d'oxygène. Le rayonnement solaire permet d'atteindre rapidement des températures de ~1500 °C sans apport d'énergie supplémentaire, et d'obtenir une production de CO stable dans le temps avec peu de modification du matériau dans cette gamme de température. La production de CO est principalement limitée par le transport de chaleur et d'oxygène à travers la membrane. Il serait donc intéressant de tester d'autres matériaux permettant d'augmenter la diffusion de l'oxygène à travers la membrane à ces températures élevées (cérines dopées ou pérovskites).

Les pérovskites ont été largement étudiées pour la réalisation de membranes denses pour le transfert d'oxygène (OTM- Oxygen Transport Membrane). Ciblés pour des applications à plus basses températures (600 - 900 °C), les matériaux de référence ont typiquement des formulations du type $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$, $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ [36], $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_3$ [37] ou encore $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ [38]. Les matériaux pérovskites permettent généralement d'atteindre des flux d'oxygène plus élevés que les fluorites dans la même gamme de température [39]. De plus, contrairement aux fluorites, les matériaux pérovskites sont aussi de bons conducteurs électroniques et le transport des électrons compense celui des ions O^{2-} en sens inverse. Pour les fluorites (électrolytes), un champ électrique externe est généralement requis pour que le transport ionique puisse avoir lieu au sein du matériau (cas des pompes à oxygène). La Figure 66 permet de comparer les principes de fonctionnement des matériaux conducteurs ioniques et conducteurs mixtes ionique/électronique pour le transport d'oxygène.

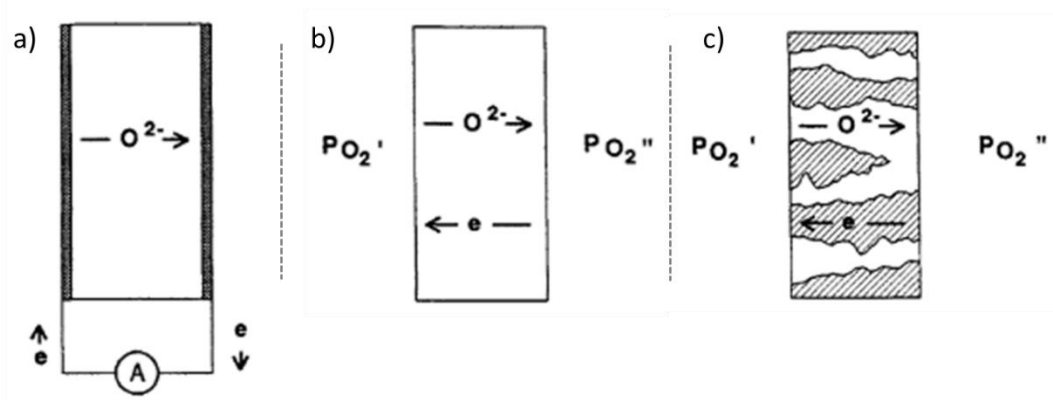


Figure 66 : Principe de fonctionnement des membranes denses pour le transport d'oxygène : conducteur ionique (électrolyte solide) (a), conducteur mixte ionique-électronique monophasique (b), et conducteur mixte ionique-électronique bi-phasique (c), d'après Bouwmeester et Burggraaf [40].

Les effets de surface et d'interface sont importants pour activer l'adsorption et la désorption des espèces (Figure 67), et au-delà d'une certaine épaisseur critique, le flux de perméation de O_2 est principalement dicté par la conductivité ionique du matériau.

Les pérovskites présentent des conductivités ioniques élevées à des températures intermédiaires en raison de la forte concentration et de la mobilité des lacunes d'oxygène [42], [43]. Cependant, les matériaux les plus performants, au niveau des flux d'oxygène accessibles, présentent souvent une forte instabilité chimique, thermique et mécanique en présence de CO_2, sous un fort gradient de pression partielle d'oxygène, ou lors de cyclages thermochimiques. Ceci est un obstacle majeur pour le développement à grande échelle de ces membranes pour le transport sélectif de l'oxygène, notamment dans les réacteurs catalytiques d'oxydation [44]–[46].

Parmi le grand nombre de formulations de pérovskites envisageables pour les applications au-delà de 900°C, le LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$) est un candidat prometteur car stable mécaniquement et chimiquement dans une large gamme de conditions opératoires. Cette stabilité est associée à la faible concentration des lacunes d'oxygène pour des valeurs de pressions partielles d'oxygène (p_{O_2}) de 10^{-5} à 10^{-10} atm dans la gamme de températures 600 - 1000 °C [47]. De plus, les coefficients de dilatation thermique (TEC) de CeO_2 et de LSM (~12.10^{-6} K^{-1} à 1000 °C) [48], [49] sont similaires, ce qui peut garantir une bonne stabilité mécanique des empilements et des matériaux composites dérivés pendant les cyclages thermiques. Les pérovskites de type LSM ont

été notamment associées à la cérine dans des membranes denses bi-phasiques GDC-LSM (cérine dopée au Gd) comme distributeur de O_2 dans les réacteurs d'oxydation [50] ou pour la fabrication d'assemblages électrolyte/électrodes GDC-LSM [51]–[53] pour les piles à combustibles SOFCs.

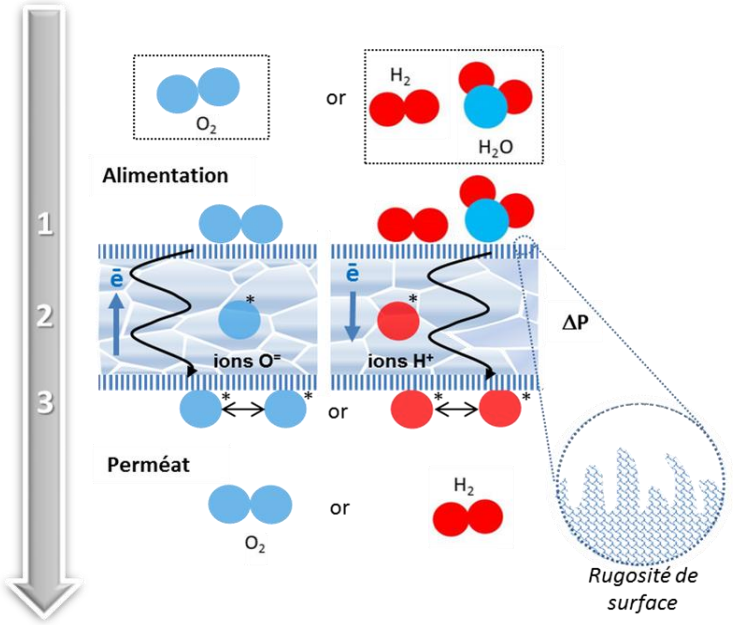


Figure 67 : Différentes étapes mises en jeu dans le transport sélectif d'ions (oxygène ou hydrogène) : 1 - Adsorption, diffusion à la surface, dissociation, transfert de charge et incorporation, 2 – Diffusion des ions dans le volume, 3 – Recombinaison et désorption. D'après Julbe et al. [41].

Le flux d'oxygène étant principalement limité par la diffusion dans le volume du matériau pour les membranes épaisses [54]–[56], la réalisation de couches minces de LSM se rapprochant de l'épaisseur critique du matériau (i.e. quelques microns [54]) est une option intéressante. Pour réaliser des couches minces de LSM, plusieurs techniques ont été envisagées dans la littérature comme par exemple le pressage à froid de poudres, ou le dépôt de suspensions de poudres par *tape-casting* (coulage en bande), *dip-coating* (trempé) ou *spin-coating* (tournette) [57]. La couche mince et le support sont souvent de même composition, ou possèdent des coefficients d'expansion thermique proches, pour éviter l'apparition de défauts lors du cofrittage [57], [58].

2.3. Suspensions de poudre de pérovskites

Les suspensions de pérovskite sont constituées de poudre désagglomérée, dispersée de manière homogène en milieu aqueux ou organique. Des additifs organiques (e.g. dispersants, liants, plastifiants, antimoussants et agents mouillants) sont ajoutés aux suspensions afin de leur conférer des propriétés spécifiques (homogénéité, rhéologie, stabilité…).

- Les dispersants limitent l'agglomération des particules céramiques en se fixant sur leur surface et en créant des forces répulsives (électrostatiques et/ou stériques).
- Le liant maintient la cohésion de la couche après séchage en reliant les grains entre eux. Ce sont souvent des polymères à longues chaînes et ils dictent également la rhéologie des suspensions.
- Un plastifiant peut être utilisé pour augmenter la facilité de manipulation des suspensions pour le coulage et améliorer la flexibilité des couches.

- Enfin, des agents mouillants et anti-moussants sont incorporés en très faibles quantités. Les agents mouillants diminuent la tension de surface des suspensions sur les supports. L'anti-moussant inhibe quant à lui la formation de bulles d'air dans la suspension (souvent liée à la présence du liant).

Les suspensions de pérovskites peuvent être réalisées en milieu organique. L'éthanol ou l'isopropanol [59], [60] sont souvent utilisés seuls ou en mélanges éthanol/butanone (ou MEK - Methyl Ethyl Ketone) [28], [61], ou éthanol/terpinéol [62]. Des esters de phosphate peuvent être employés comme dispersants pour éviter les agrégats et ralentir ainsi fortement la sédimentation [63]–[65]. Les liants utilisés pour maintenir la cohésion de la céramique avant le traitement thermique sont typiquement du polyvinyl butyral [51], [61], [66] ou des liants acryliques : méthacrylate de butyl (Degalan P24®) [36] et de méthyl (Degalan LP51®) [63]. Les plastifiants sont typiquement du type polyéthylène glycol de faible masse molaire ou dibutyl phtalate [28], [61], [67].

Les suspensions peuvent également être réalisées en milieu aqueux et les additifs doivent alors être adaptés. On utilise, dans ce cas, des dispersants acryliques (acide polyacrylique [68], polyméthacrylate d'ammonium) comme le Dolapix CE64® [69], [70] ou le Darvan C® [29], [71]. L'alcool polyvinylique (PVA) est le liant le plus fréquemment utilisé [29], [72], [73]. Les agents anti-moussants (Contraspum® [29], Butan-2-ol) sont typiquement à base d'alcool.

3. Cahier des charges des matériaux pérovskites pour les réacteurs solaires

3.1. Mousses céramiques poreuses

Le cahier des charges imposé pour le matériau poreux réactif à insérer dans la cavité du réacteur solaire intègre notamment un rapport surface active/volume le plus élevé possible, avec une structure poreuse ouverte et interconnectée permettant une absorption uniforme du rayonnement solaire dans tout l'échantillon et une bonne diffusion des réactifs et des produits de la réaction. L'architecture des mousses céramiques réticulées est une morphologie idéale pour répondre à ces critères, sous réserve que leur stabilité dans les conditions choisies pour les cyclages thermochimiques soit avérée.

Comme abordé dans le chapitre I, le prix des matières premières a amené notre partenaire industriel Alsys-CTI à minimiser les quantités de LSM, en privilégiant le développement de couches minces de LSM sur des supports en cérine. La quantité de pérovskite déposée devra être suffisante pour modifier (possiblement améliorer) de façon significative les performances du support en cérine, sans pour autant bloquer la propagation du rayonnement solaire dans le volume de l'échantillon. Le cahier des charges pour la couche de LSM intègre donc les critères suivants :

- Une faible épaisseur est souhaitée pour permettre à la fois une absorption radiative dans le volume du matériau et un chauffage uniforme de la structure poreuse en cérine.
- L'étape d'oxydation avec H_2O ou CO_2, largement dépendante de la surface d'échange, ne doit pas être ralentie.

L'absence de réaction néfaste entre la pérovskite et le support en CeO_2 est une condition nécessaire pour valider cette approche. Il faut en effet éviter toute modification structurale, morphologique et réactionnelle du matériau. Le frittage ou la vaporisation de la couche réactive lors des cycles peut mener à sa désactivation complète.

Les matériaux supports (mousses en CeO_2) ont été préparés et fournis par Alsys-CTI pour modification par dépôt d'une couche réactive de pérovskites. L'utilisation de ces structures poreuses en cérine, agissant en tant que matériau réactif, combine donc les avantages d'une absorption radiative uniforme, d'une surface d'échange élevée avec les gaz réactifs et d'un large choix de formulations possibles pour le matériau pérovskite réactif à déposer en surface.

3.2. Membranes denses

Une membrane est une couche sélectivement perméable à une (ou plusieurs) espèce contenue dans un fluide d'alimentation (gaz ou liquide), sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique de l'espèce considérée à transférer entre les deux faces de la membrane. Ce gradient de potentiel peut être induit par une différence de pression partielle / concentration de l'espèce considérée, de température ou de tension électrique. Le réacteur solaire à membrane dense répond à cette définition en permettant le transport de l'oxygène avec une sélectivité de 100%. La différence de potentiel employée est induite par un gradient de pression partielle d'oxygène (p_{O_2}), entre la face riche en oxygène (oxydant) et la face pauvre en oxygène (gaz neutre).

Afin de garantir un transport de l'oxygène à travers la membrane par la seule diffusion ionique, il est indispensable que la membrane céramique soit étanche aux gaz sous leur forme moléculaire. Les membranes doivent donc être denses ($d_r \geq 92 – 93\%$) et exemptes de défauts tels que des fissures.

Le transport de l'oxygène à travers une membrane est influencé par différents phénomènes tels que les échanges de surface et la diffusion en volume [39] (cf. Chapitre VI), qui contrôlent la cinétique de perméation. Le flux d'oxygène (typiquement en mol/cm^2/min) peut être modifié de façon significative en agissant sur ces étapes limitantes :

- Diminution de l'épaisseur de la membrane quand la diffusion en volume domine, pour se rapprocher de l'épaisseur critique L_c [40].
- Dépôt de matériau actif sur la surface (couche poreuse, rugosité de surface) pour augmenter les cinétiques d'échanges [74], [75].

Le dépôt de membranes denses en pérovskite sur des supports poreux (doigts de gant et pastilles en cérine fournis par Alsys-CTI) permettra de limiter l'épaisseur de la membrane dense tout en facilitant l'accès des gaz à sa surface et en assurant grâce au support, une bonne résistance mécanique de la membrane. Différentes formulations de pérovskites ont été étudiées pour la réalisation de ces dépôts, en privilégiant les matériaux présentant la plus grande non-stœchiométrie et une stabilité avérée dans des conditions réductrices à haute température.

4. Elaboration de membranes denses à base de LSM

4.1. Membrane monocouche par pressage à froid et frittage conventionnel

Les premières membranes denses réalisées possèdent une géométrie plane. Ce sont des pastilles uniformes constituées d'une unique couche épaisse de pérovskite, réalisées par pressage uniaxial à froid de la poudre LSM choisie et densifiées par frittage conventionnel.

L'étude préalable sur la frittabilité des poudres (cf. Chapitre IV) a permis rapidement d'écarter la formulation LSMMg pour la réalisation de membranes denses. En effet ces poudres sont peu réactives au frittage et génèrent des pastilles consolidées qui ne sont pas étanches à N_2. Seules les poudres LSM55, LSM64 et LSMAl dérivées du procédé Pechini P2 (cf. Chapitre III) ont été considérées dans cette étude pour la réalisation de membranes denses.

Les poudres préparées à 600 °C ont été mises en forme par pressage uniaxial à froid dans un moule en acier inox (pastilleuse de 20 mm de diamètre, sous une pression de 250 MPa). Ce diamètre a été choisi pour obtenir une membrane de diamètre supérieur à 10 mm après frittage (taille minimale pour essai sur le ProboStat®). L'épaisseur optimale pour la tenue mécanique des pastilles est typiquement de 1 mm, avec un minimum de 0,5 mm.

Afin d'améliorer la tenue mécanique des pastilles crues (extraction de la pastilleuse, manipulations, transport postal) et d'augmenter leur densité, une faible quantité de liant a été utilisée pour enrober les grains de poudre avant pressage [76], [77]. Une solution d'alcool polyvinylique à 2,5 wt% (Rhodoviol 25-140®) a été préparée et quelques gouttes ont été ajoutées à la poudre. Pour 1 g de poudre, 5 gouttes de solution sont ajoutées soit ~0,25 g (~0,6 wt% de PVA par rapport à la poudre). Une quantité trop élevée de PVA est à proscrire pour éviter l'effet porogène. La densité relative des pastilles crues est comprise entre 40 et 45 % (valeurs supérieures à celles mesurées dans le chapitre IV sans ajout de PVA).

Le frittage a été réalisé sous air par frittage conventionnel, avec trois paliers de température :

- à 100 °C (2 °C/min, 30 min) afin d'évaporer l'eau libre ;
- à 450 °C (2 °C/min, 30 min) pour délianter le produit et dégrader le PVA ;
- entre 1400 et 1550 °C (2 °C/min, 3 à 8 h) pour fritter le matériau ;
- le retour à température ambiante (-2 °C/min).

Les pastilles de LSM55 présentant une densification moins importante que LSM64 et LSMAl lors d'un traitement de 8 h à 1500 °C (cf. Chapitre IV, figure 9), un frittage à 1550 °C a été nécessaire pour améliorer sa compacité. Les densités relatives de toutes les pastilles optimisées sont supérieures à 92%. Une observation au MEB de la surface et de la tranche de la pastille LSM55 est présentée sur la Figure 68. Une microstructure très compacte est observée dans la tranche et la surface est constituée d'une mosaïque compacte de grains dont les plus gros atteignent 20 µm. Une microstructure similaire est obtenue pour les 3 formulations choisies (LSM55, LSM64 et LSMAl).

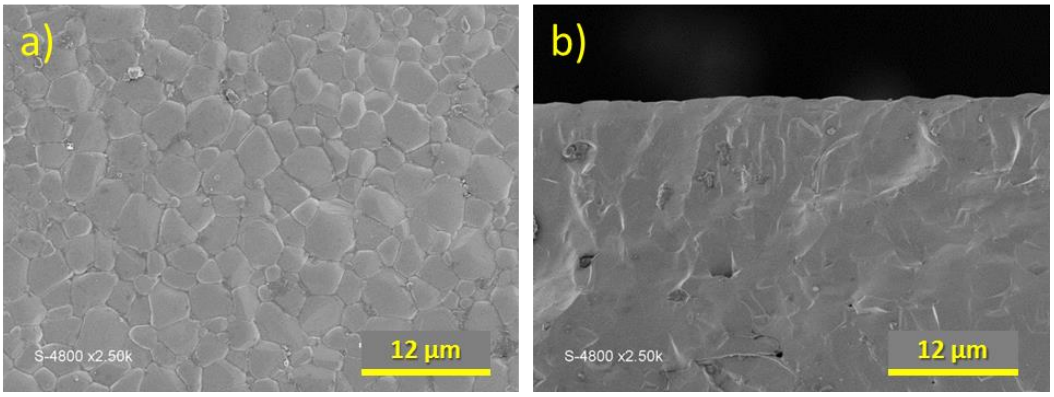


Figure 68 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'une pastille de LSM55-P2 traitée à 1500 °C pendant 8 h sous air (d_r ~96%).

Les propriétés de transport de l'oxygène des membranes denses à haute température seront étudiées dans le chapitre VI, après vérification de leur étanchéité aux autres gaz, et notamment à l'azote.

La méthode de pressage à froid ne permet pas de préparer des membranes d'épaisseur inférieure à 0,5 mm car les pastilles crues deviennent trop fragiles pour être aisément manipulables. De plus, des pastilles trop minces ne peuvent pas être employées dans une cellule de mesure du ProboStat®. Nous avons donc envisagé d'utiliser un support poreux pour la couche mince LSM dense.

4.2. Membrane bicouches par pressage à froid

Des membranes asymétriques ont été préparées à partir d'une même poudre LSM. Ces membranes sont composées d'une couche dense d'épaisseur minimale et d'une couche poreuse plus épaisse servant de support. Un cofrittage de ce matériau bicouches en LSM permettra un retrait simultané et de même ampleur requis pour la réalisation d'un objet intègre, bien plan et non délaminé. En effet, l'utilisation de poudres de formulations proches est un atout certain dans la réalisation de tels matériaux.

L'amidon de maïs a été utilisé comme agent porogène pour générer un réseau poreux interconnecté dans la couche support. Avec ses particules de tailles comprises entre 10 et 20 µm [78], [79] et une température de dégradation de ~300 °C [80], l'amidon de maïs est facilement éliminé de la céramique lors du traitement thermique. La quantité d'amidon peut être ajustée en fonction de la porosité souhaitée pour la couche support. L'amidon et la poudre pérovskite ont été intimement mélangés dans un mortier en agate. Le protocole de pressage est similaire à celui utilisé pour les membranes non-supportées. Le traitement thermique sous air a été adapté comme suit :

- Montée à 250 °C (5 °C/min) puis jusqu'à 300 °C (0,1 °C/min) ;
- Palier de 2 heures pour la dégradation du porogène ;
- Montée à 350 °C (0,1 °C/min) puis à 1400 - 1550 °C (5°C/min) ;
- Palier de 3 à 8 heures à la température de frittage (1400 – 1550 °C) ;
- Retour à température ambiante (-5 °C/min).

L'échantillon obtenu par ce protocole à partir de la poudre LSM commerciale (Marion Technology, LSM-MT) est présenté sur la Figure 69.

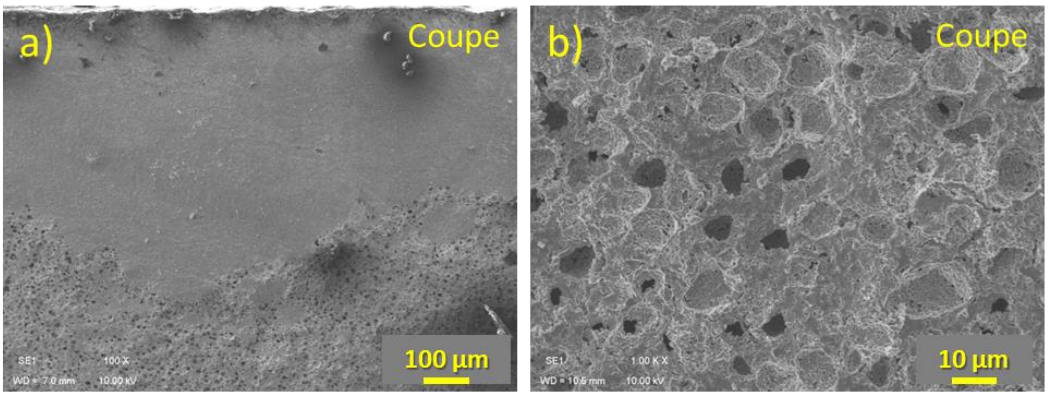


Figure 69 : Pastille bicouche avec une couche dense LSM-MT sur un support LSM-MT/amidon de maïs (30 wt% amidon, 1400 °C, 3 h sous air). Vue de l'interface dense/poreux (a) et des pores générés par la combustion de l'amidon (b).

Les deux couches (dense/poreuse) composant la pastille LSM sont facilement identifiables au MEB ainsi que les pores sphériques (10 – 12 µm) générés par l'élimination de l'amidon. Cette méthode de mise en forme est très facile à mettre en œuvre et permet de créer des échantillons de petite taille intégrables dans les cellules et réacteurs de perméation de gaz. Elle est adaptée à des géométries simples et ne permet pas de contrôler parfaitement l'épaisseur de la couche dense. Une épaisseur uniforme inférieure à 500 µm s'avère en effet difficile à atteindre. L'épaisseur critique du LSM (avec 50 at.% Sr) est inférieure au micron pour des températures de l'ordre de 900 °C [54], [81]. Bien que cette épaisseur augmente rapidement avec la température, il est pertinent de se rapprocher d'une épaisseur de quelques dizaines de microns pour la couche dense. D'autres techniques de dépôt (e.g. dépôt de couches minces par *spin-coating*) ont donc été envisagées pour la production de membranes denses de LSM en couches minces supportées. Les résultats sont présentés ci-dessous.

4.3. Dépôt de pérovskites sur supports plans en CeO_2 par cofrittage

4.3.1. Etude des supports en cérine fournis par Alsys-CTI

Comme mentionné précédemment (cf. Chapitre I), il a été décidé de développer des couches minces de LSM sur des supports en cérine afin de minimiser la consommation de pérovskites. Pour le réacteur solaire membranaire, nous ciblons la réalisation d'une membrane dense en pérovskite sur un support tubulaire en doigt de gant, spécifiquement développé pour le réacteur solaire (cf. Chapitre II). La morphologie des supports finaux optimisés par Alsys-CTI est présentée sur la Figure 70. La méthode de fabrication et la température de frittage de ces supports (entre 1450 et 1600 °C pendant 10 h sous air) n'ont pas été précisées par le fournisseur. La microstructure du doigt de gant est homogène, constituée de grains frittés de 3 à 10 µm de diamètre, formant un réseau de macropores interconnectés.

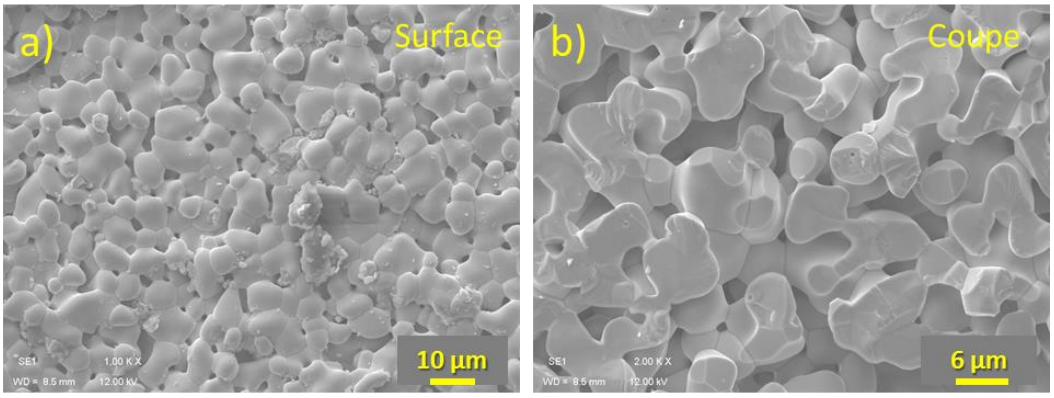


Figure 70 : Vues en surface (a) et coupe (b) du support tubulaire en « doigt de gant » fourni par Alsys-CTI.

Afin de mieux préciser la température de frittage subie par ces supports, nous avons réalisé des traitements thermiques jusqu'à 1575 °C. La microstructure du support membranaire après traitement thermique est représentée sur la Figure 71. Etant donné l'absence d'évolution du matériau, on peut affirmer que ces supports ont été frittés à une température supérieure à 1575 °C. Ce résultat sera utile pour discuter de la stabilité des doigts de gant (revêtus ou non de pérovskites) lors des dissociations thermochimiques dans le réacteur solaire.

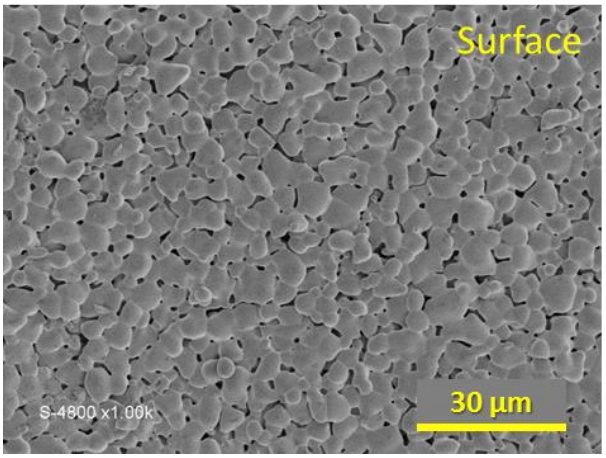


Figure 71 : Surface du support tubulaire « doigt de gant » après traitement thermique à 1575 °C, 1 h sous air.

Parallèlement au développement des doigts de gant, Alsys-CTI a fourni à l'IEM plusieurs séries de supports plans crus (pastilles) en cérine qui, une fois frittés, doivent générer une microstructure équivalente à celle des doigts de gant. La méthode de préparation de ces pastilles, gardée confidentielle par Alsys-CTI, a évolué (chamottage, conditions de frittage) au cours du projet pour répondre au cahier des charges défini pour le doigt de gant : objet rectiligne, de taille contrôlée et exempt de défauts (fissures, gradient d'épaisseur).

Les observations MEB des trois générations de supports plans fournis par Alsys-CTI sont présentées sur la Figure 72. Avant traitement thermique, les pastilles montrent des microstructures très similaires, avec deux familles de grains résultant probablement d'un chamottage (prétraitement thermique et grossissement des grains avant mise en forme finale).

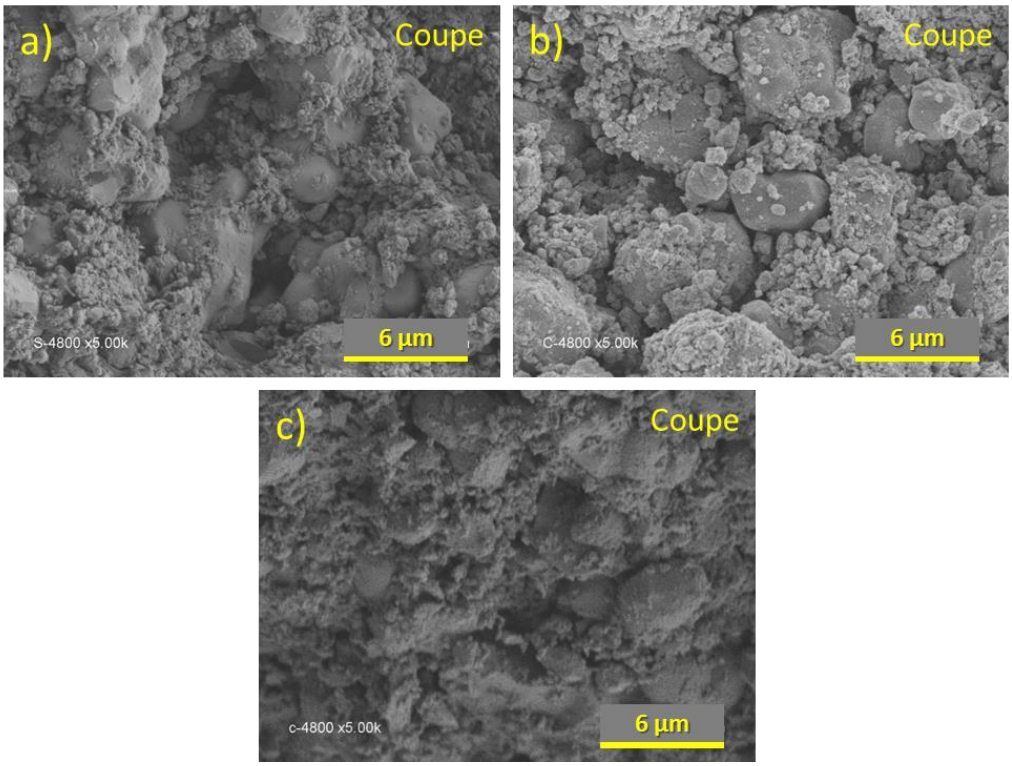


Figure 72 : Microstructure (vues en coupe) des pastilles crues en CeO_2 fournis par Alsys-CTI. (a) Génération 1, (b) Génération 2 et (c) Génération 3.

Un cofrittage des deux matériaux pérovskite et cérine a été considéré dès les premiers essais afin d'obtenir un retrait et une consolidation uniforme du produit final. La densification de couches minces sur un support poreux est en effet une étape délicate qui nécessite une bonne adaptation du comportement thermique des deux matériaux considérés. Un endommagement de l'assemblage peut résulter notamment des problèmes suivants :

- Décalage des températures de début de frittage ⇨ délamination couche/support.
- Différence entre les vitesses de densification de la couche et du support ⇨ déformation et fissuration de la couche.
- Différence entre les retraits finaux de la couche et du support ⇨ mêmes conséquences que ci-dessus.

Le comportement au frittage des différentes générations de supports crus en cérine fournis par Alsys-CTI a été étudié par dilatométrie. Les courbes sont présentées sur la Figure 73 et comparées à la courbe dilatométrique d'une pastille LSM/MT, matériau commercial utilisé pour la mise au point du protocole de dépôt des couches denses de LSM (nombreux essais réalisés).

Des comportements très différents sont clairement observés pour les trois générations de support. Un retrait important (29%) est obtenu à 1500°C pour la première génération de support alors qu'il n'est respectivement que de 5 et 6% pour la seconde et troisième génération. Ce résultat peut être en partie expliqué par les différences de densité initiale des supports crus (Tableau 18).

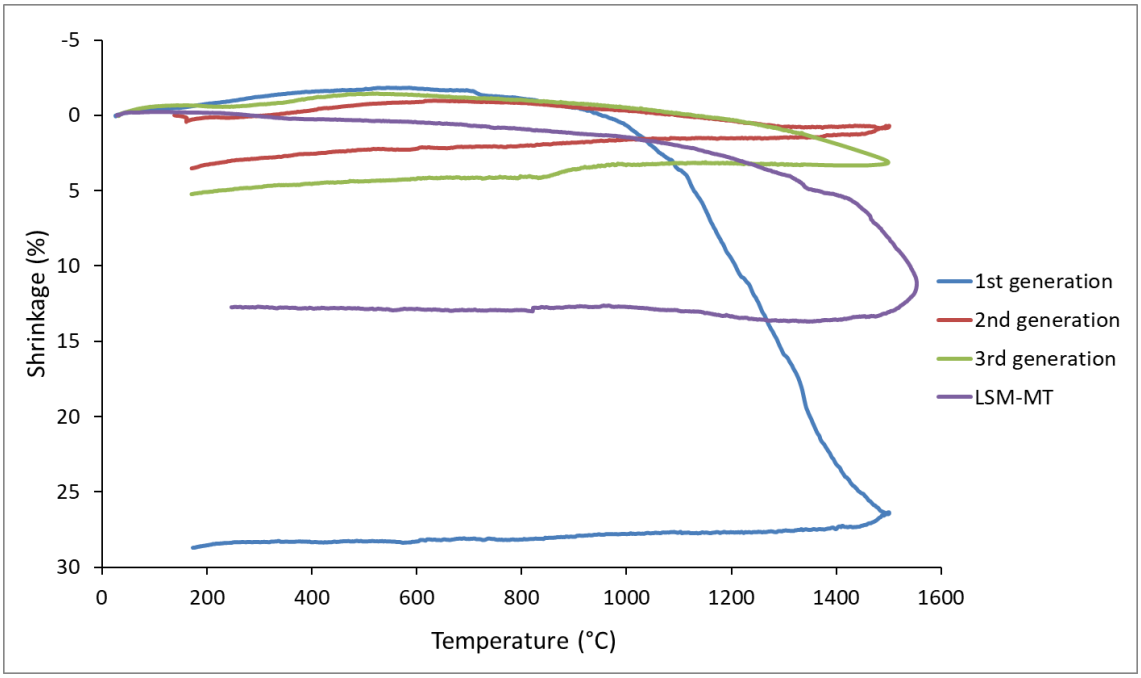


Figure 73 : Courbes dilatométriques sous air des différentes générations de supports en cérine fournis par Alsys-CTI (1500 °C, 5 °C/min) ainsi que de LSM-MT (1550 °C, 15 °C/min).

Tableau 18 : Densités initiales et retraits des supports plans en CeO_2 mesurés après l'analyse de dilatométrie optique à 1500 °C.

Support plan en CeO_2 – Alsys-CTI	Densité initiale	Retrait linéaire à 1500 °C (%)
Génération 1	1,29	29
Génération 2	4,01	5
Génération 3	3,76	6

Malheureusement, les supports de génération 3 correspondent à la formulation optimale retenue par Alsys-CTI pour réaliser les doigts de gant. Le faible retrait de ces supports par rapport au matériau pérovskite LSM-MT (~14%) ne sont pas les plus pertinents pour un cofrittage de la membrane asymétrique. Les résultats des essais de dépôt/frittage de pérovskite sur les trois générations de supports sont présentés ci-après.

4.3.2. Réalisation des suspensions de pérovskites à base de LSM

Les suspensions ont été réalisées à partir des poudres pérovskites commerciales (LSM-MT) ou synthétisées par le procédé Pechini P2. Le polyméthacrylate (PMAA - DARVAN C-N®, 25% massique), l'acide polyacrylique (PAA) ou le Dolapix PC75 ont été testés comme agents dispersants. Les dispersants PMAA et PAA sont classiquement utilisés pour la réalisation de

suspensions et le dépôt de LSM par *dip-coating* et tape casting [29], [82] ou pour la réalisation de barbotines stables de cérine [21], [83]. D'autre part, l'alcool polyvinylique (PVA, solution à 10 wt% de Rhodoviol 25-140®) a été utilisé comme liant et une petite quantité de butan-2-ol a été utilisée comme agent anti-moussant.

En raison des propriétés magnétiques du LSM [84]–[86], l'agitation magnétique conventionnelle ne peut pas être utilisée. Ceci nous a amené à mettre en œuvre un Speed-Mixer® pour préparer des suspensions fluides, uniformes et lisses, adaptées au dépôt par *spin-coating* ou *dip-coating*. Le mélange est agité mécaniquement à 2500 tr/min pendant 5 minutes après l'ajout de chaque composé.

D'après la littérature, le point isoélectrique (PIE) d'une suspension de LSM dans l'eau se situe entre pH = 3 [87], [88] (Figure 74) et pH = 6 [89]–[91], selon la taille des particules individuelles, les protocoles de synthèse utilisés (précurseurs, température de calcination…), la pureté des phases, le degré de cristallinité, l'homogénéité en composition, les espèces adsorbées…

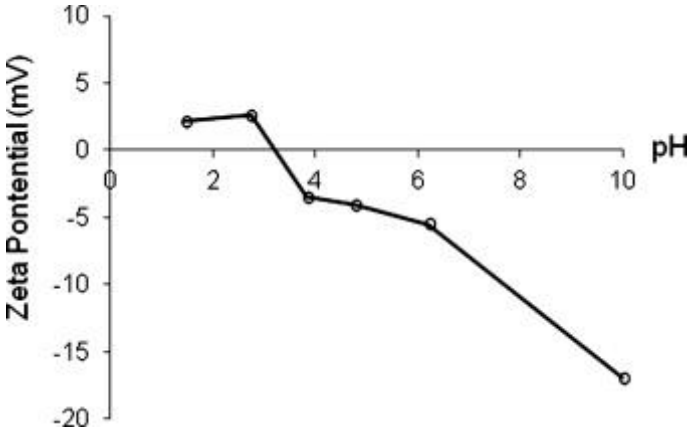


Figure 74 : Variation du potentiel zêta de suspensions aqueuses de $(La_{0,85}Sr_{0,15})_{0,98}MnO_3$ (1 – 3 µm) avec le pH, d'après Gómez et al. [88].

Afin d'obtenir des suspensions stables, il est nécessaire de maintenir le pH éloigné du PIE. Un pH basique a donc été choisi pour augmenter la stabilité des suspensions de LSM. L'ajout de quelques gouttes d'une base (NH_4OH) dans le mélange avant agitation permet de créer des charges négatives sur les particules de LSM et augmente ainsi la répulsion inter-particules.

La formulation type d'une suspension de LSM et l'ordre d'addition des constituants est détaillée dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Formulation type des suspensions de pérovskites à base de LSM.

Etape	Composé	Rôle	Concentration (wt%)
1	PAA / Darvan C-N® / Dolapix PC75	Dispersant	1 - 2 (par rapport à la poudre)
2	Poudre pérovskite LSM	Charge céramique	10 - 50
3	Eau (18 MΩ.cm)	Solvant	-
4	NH_4OH	Basification	Quelques gouttes jusqu'à pH > 10
5	Rhodoviol 25-140® (PVA), solide	Liant/Plastifiant	0 - 2,5
6	Butan-2-ol	Anti-moussant	0,2 (par rapport à la poudre)

La stabilité des suspensions a été évaluée en mesurant l'évolution de la hauteur des sédiments pendant 120 min. Toutes les suspensions contenant du Rhodoviol 25-140® présentent un comportement stable, sans sédimentation, pendant près de 30 minutes (Figure 75).

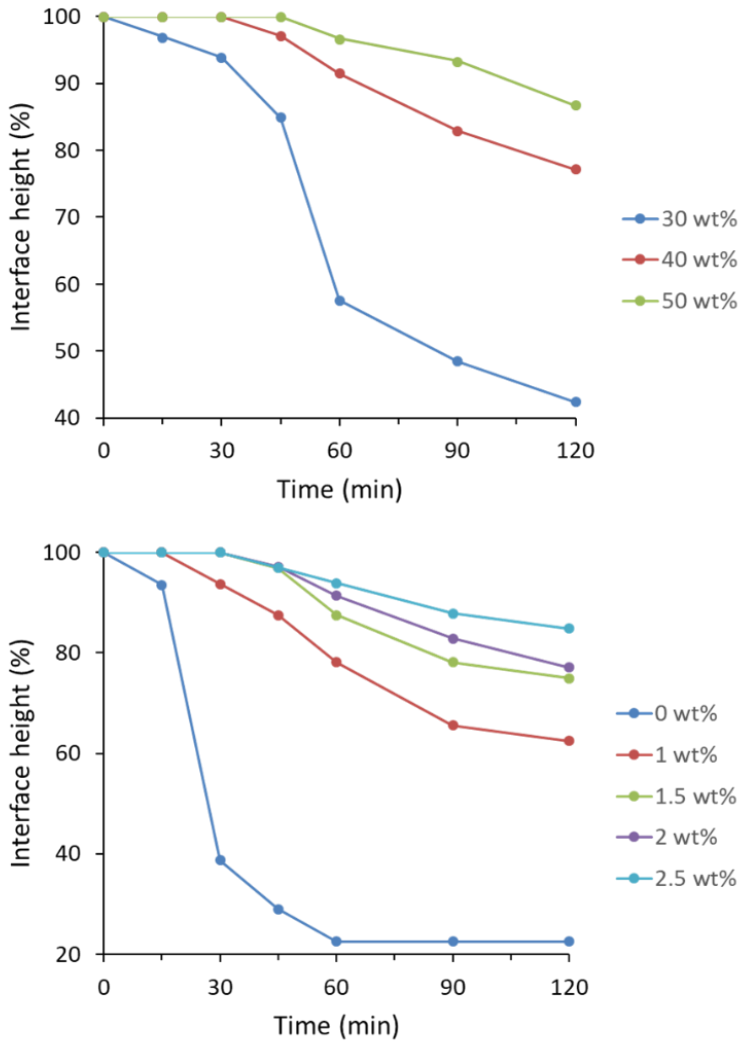


Figure 75 : Courbes de sédimentation des suspensions de pérovskites avec : (a) Modification de la charge de LSM-MT (PAA = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 2 wt%) ; (b) Modification de la quantité de liant Rhodoviol 25-140® (PAA = 1 wt%, charge LSM-MT = 40 wt%).

Les suspensions ont un aspect lisse et uniforme (Figure 76). La sédimentation parfois observée est liée à la présence de gros agglomérats non broyés de poudre. Pour limiter ce phénomène, un tamisage initial des poudres peut être effectué.

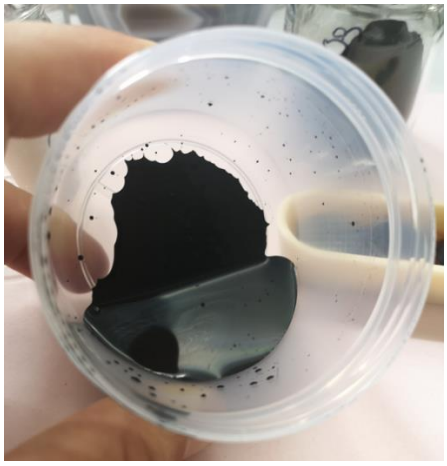


Figure 76 : Aspect typique d'une suspension de pérovskite LSM-MT après traitement au SpeedMixer®.

Conformément aux temps de contact très courts utilisés pour les dépôts sur les supports en cérine (< 2 min), le temps de stabilité des suspensions (>30 min) est plus que suffisant. Si la même suspension est réutilisée pour déposer plusieurs couches, ou si la suspension n'est pas utilisée pendant plus de 30 minutes, un nouveau traitement au SpeedMixer® permet de retrouver l'homogénéité initiale.

4.3.3. Dépôt des suspensions de pérovskites par *spin-coating* et frittage

Les suspensions de pérovskites à base de LSM ont été déposées par *spin-coating* sur les trois générations de pastilles en cérine fournis par Alsys-CTI. Les paramètres sélectionnés pour les dépôts sont les suivants :

- Vitesse de rotation maximale : 3000 rpm
- Accélération : 100 rpm/s
- Durée totale d'un cycle de dépôt : 90 s

La suspension est déposée sur le support à l'aide d'une seringue jusqu'à recouvrir l'intégralité de sa surface. Le spin-coater est alors mis en rotation et le surplus de suspension est évacué par la force centrifuge. L'échantillon est séché pendant 1 h à 60 °C après chaque dépôt (plusieurs couches peuvent être déposées).

Les matériaux ainsi réalisés subissent un traitement thermique sous air en plusieurs étapes, semblable à celui utilisé pour fritter les pastilles en LSM (1500 °C, 8 h avec déliantage préalable à 450 °C).

<u>* Supports plans de génération 1 – Premiers résultats prometteurs</u>

Les essais de dépôt de LSM par *spin-coating* ont rapidement donné des résultats intéressants avec la première génération de supports plans en cérine, la poudre commerciale LSM-MT et le premier dispersant testé (Dolapix PC75). Une couche continue paraissant bien densifiée a été obtenue pour une charge de 40 wt% de LSM, et des concentrations de Dolapix PC75 et de PVA de 1 wt% et 1,5 wt% respectivement (Figure 77).

La couche de LSM couvre toute la surface du support, avec une épaisseur variant entre 15 et 60 µm. La surface n'est pas homogène et présente de nombreuses irrégularités avec la présence

de quelques bulles et d'agglomérats de grains mal broyés (Figure 77.a). De tels défauts sont susceptibles d'altérer l'étanchéité de la couche dense et pourront être facilement réduits par une optimisation des paramètres de dépôt, du choix des poudres LSM et de leur prétraitement (broyage, tamisage).

Les grains de LSM ont subi une croissance importante avec des tailles élevées (2 à 12 µm) et présentent des faciès de croissance particuliers (Figure 77.b). La démarcation nette entre la couche et le support laisse supposer l'absence d'infiltration de la suspension dans le support. L'absence de réaction néfaste entre la cérine et le LSM permet une très bonne adhérence couche/support, sans aucune zone de délamination.

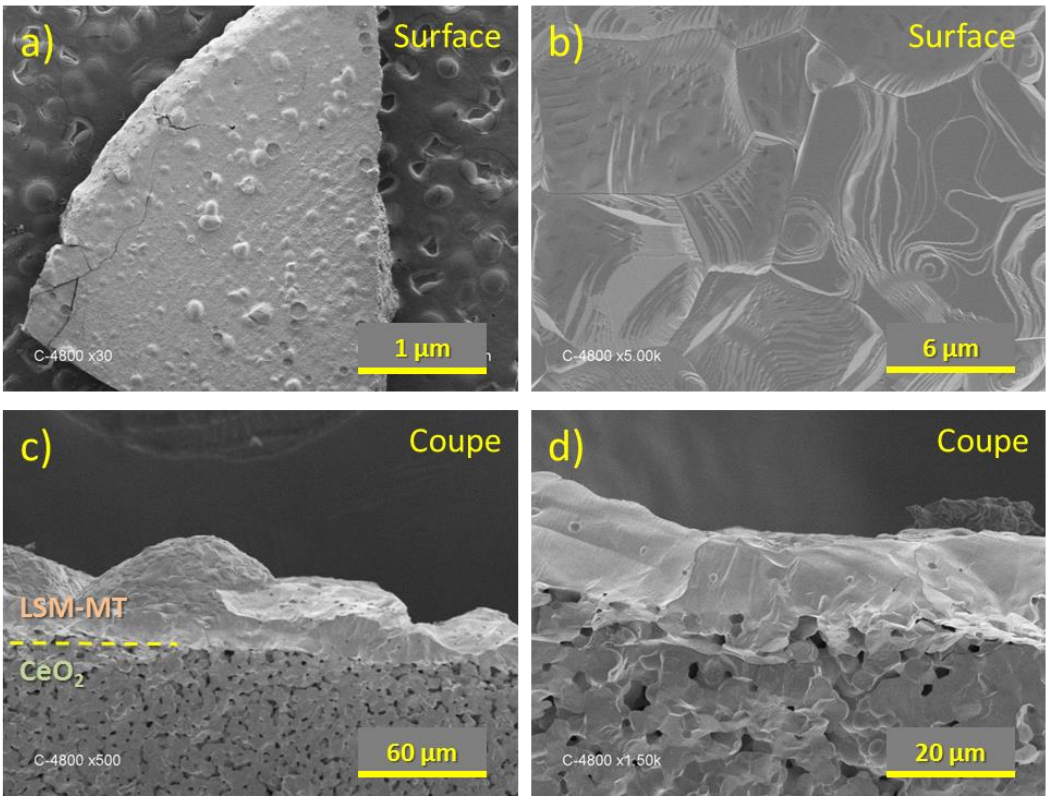


Figure 77 : Vues par MEB en surface (a et b) et en coupe (c et d) d'un dépôt de LSM-MT sur un support de 1ère génération (Dolapix PC75 = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 1,5 wt%, LSM-MT = 40 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air.

Les supports en cérine de première génération sont donc de très bons candidats pour le dépôt par *spin-coating* et la densification par cofrittage d'une couche de pérovskite LSM continue et bien consolidée sur un support qui conserve une macroporosité conséquente à 1500°C.

<u>* Supports plans de génération 2 – Frein à l'optimisation de membranes</u>

Malgré les résultats ci-dessus très prometteurs, les supports en CeO_2 ont été rapidement modifiés par Alsys-CTI afin de mieux contrôler la géométrie et les dimensions finales des doigts de gant en limitant le retrait lors du frittage. Une meilleure stabilité morphologique est en effet obtenue par frittage de pièces crues dont la densité est augmentée. Les pastilles de génération 2 fournies par Alsys-CTI présentent donc une densité en cru nettement plus élevée que celles de la génération 1

et le retrait final à 1500°C est très faible (~5%). La réalisation d'une couche continue et dense de LSM s'est révélée impossible sur ces supports malgré plus d'une centaine d'échantillons préparés.

La Figure 78 permet de visualiser l'aspect (surface et coupe) d'un échantillon préparé dans les mêmes conditions que celui présenté sur la Figure 77. Une couche de pérovskite épaisse d'environ 20 µm (hors agglomérats) est observée sur le support de génération 2. Cependant cette couche n'est pas dense car des pores résiduels (de 300 nm à 2 µm de diamètre) sont observés en surface et en coupe. L'évolution des grains de pérovskite est cependant toujours importante avec l'apparition de stries de croissance et des tailles comprises entre 500 nm et 3 µm (à comparer aux grains de 100 à 200 nm de la poudre initiale).

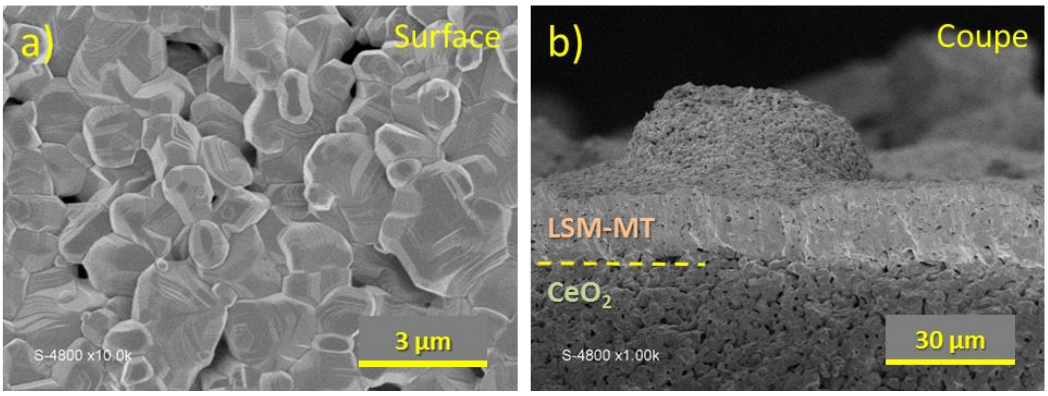


Figure 78 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un dépôt de LSM-MT sur un support de 2ème génération (Dolapix PC75 = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 1,5 wt%, LSM-MT = 40 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air.

Afin d'essayer d'optimiser les paramètres de dépôt de la couche mince de LSM-MT sur le support de seconde génération, de multiples essais ont été réalisés avec différents dispersants, taux de liant et paramètres opératoires du spin-coater. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus avec le PAA comme dispersant et avec une concentration de PVA comprise entre 1 et 2 wt% (Figure 79). Au-delà de cette concentration de liant, de nombreuses bulles apparaissent en surface de la couche. L'épaisseur de la couche de pérovskite déposée est typiquement comprise entre 15 et 20 µm.

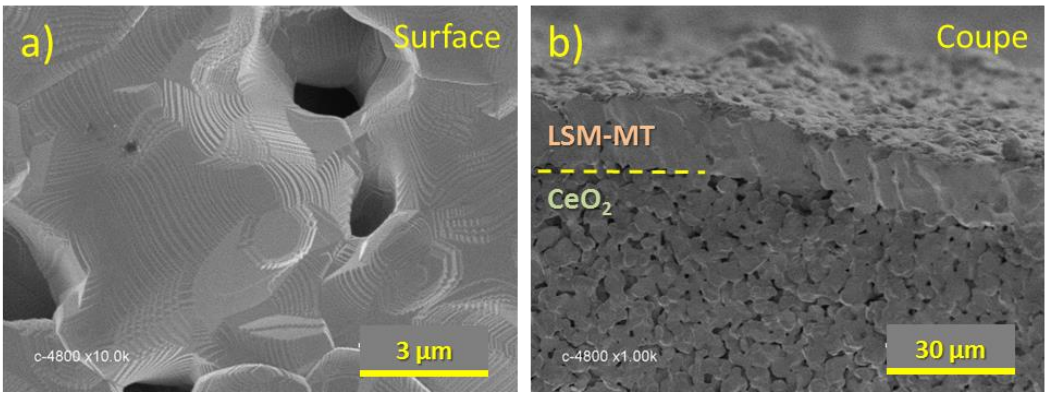


Figure 79 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un dépôt de LSM-MT sur un support CeO_2 de 2ème génération (PAA = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 1 wt%, LSM-MT = 40 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air.

Aucune des pastilles LSM/CeO_2 testées dans la cellule de perméation de N_2 à température ambiante ne s'est avérée étanche. Malgré le frittage et la densification de la couche de LSM et le grossissement des grains, le très faible retrait du support limite clairement le degré de densification de la couche LSM. Nos efforts pour optimiser les paramètres de dépôt avec les supports de génération 2 n'ont pas permis d'obtenir un seul échantillon comparable à ceux obtenus avec les supports de génération 1.

<u>* Supports plans de génération 3 – Arrêt des essais</u>

La troisième et dernière génération de supports en CeO_2 fournie par Alsys-CTI présentait des caractéristiques (densité en cru et retrait après frittage à 1500°C) très similaires à celles des supports de génération 2. Plusieurs séries d'essais de dépôt/densification de couches de LSM ont été entrepris sur ces supports, sans succès. Malgré l'utilisation de poudres pérovskites présentant un frittage plus important que LSM-MT, comme LSM55-P2 et LSM64-P2 (Figure 80), et en ajustant encore les conditions opératoires, il s'est avéré impossible d'obtenir une couche dense de pérovskite LSM sur le support en cérine de dernière génération.

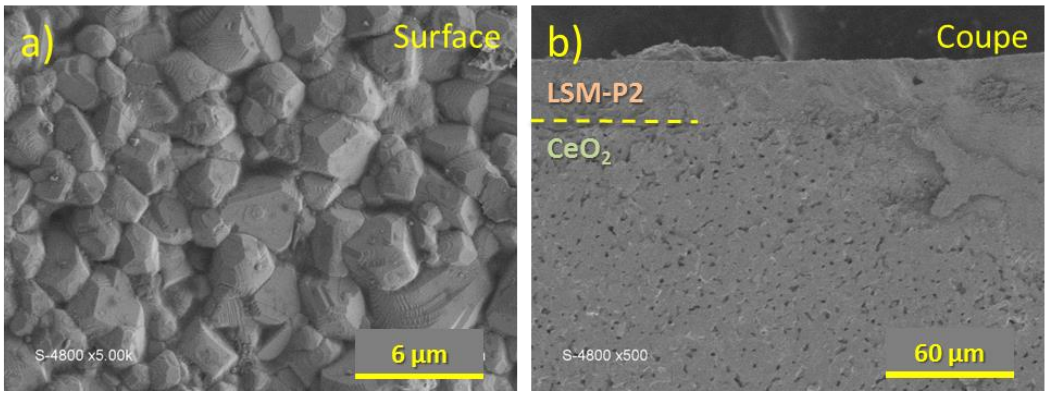


Figure 80 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un dépôt de LSM55 sur un support de 3ème génération (Darvan C-N® = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 2 wt%, LSM55-P2 = 60 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air.

La couche de LSM55 semble avoir une bonne compacité et être homogène lorsque la coupe de l'échantillon est observée. L'épaisseur de la couche pérovskite est de ~30 µm. Les mesures de perméabilité à l'azote de cet échantillon ont toutefois montré un passage du gaz à travers la membrane confirmant que la densification totale de la couche de pérovskite n'a pas pu être obtenue.

Les essais de dépôt de couches denses LSM sur les pastilles en cérine ont été arrêtés à ce stade. La grande différence de retrait au frittage des supports de dernière génération et de la couche LSM est la principale cause de la densification incomplète des couches. La réalisation des doigts de gant pour le réacteur SUNFUEL impose d'utiliser cette dernière génération de support sans retour possible à la fabrication (disponibilité) de la première génération, la seule permettant un cofrittage cérine/pérovskite.

Les derniers résultats étant toutefois encourageants (e.g. ceux présentés sur la Figure 80), le dépôt de plusieurs couches de pérovskites successives est à envisager. L'utilisation de gradients de composition pérovskite/cérine ou de pérovskites de formulations variées pourrait être un

atout pour contourner la faible densification initiale du support poreux et obtenir, *in fine*, une couche pérovskite dense.

Etant donné qu'il s'est avéré impossible, dans le cadre de la thèse, de former des couches uniformes de pérovskite LSM totalement denses sur les pastilles en cérine fournis par Alsys-CTI (pour optimisation et étude de semi-perméabilité dans le ProboStat®), nous avons focalisé nos efforts sur le dépôt de ce matériau LSM sous forme de couches poreuses sur les supports destinés aux études en réacteur solaire : mousses en cérine et supports membranaires en « doigt de gant » déjà frittés (entre 1450 °C et 1600 °C).

Quelques séries de supports plans en CeO_2 ont été préparés à l'IEM à partir de la poudre CeO_2-MT pour effectuer des essais de cofrittage pérovskite/cérine (résultats non présentés). Une forte densification des supports a pu être obtenue, favorable au cofrittage et en opposition avec la faible variation géométrique des pastilles crues fournis par Alsys-CTI (spécifiquement requise pour la réalisation de pièces aux géométries complexes comme les doigts de gant). Cependant, par manque de temps et devant l'ampleur des expériences requises pour le développement et l'optimisation d'un tel matériau qui ne serait pas représentatif du système final à intégrer dans le réacteur solaire, ces essais ont été stoppés.

5. Dépôts de pérovskite à base de LSM sur mousses en CeO_2

5.1. Dépôt des couches de pérovskite

Le dépôt de couches de pérovskite à base de LSM sur les mousses en cérine a été réalisé par *dip-coating*. La poudre de formulation LSMMg a été sélectionnée pour la réalisation des suspensions du fait de ses bonnes performances lors des cyclages thermochimiques : productions de CO et H_2 les plus élevées, taux de réoxydation proche de 100% (cf. Chapitre III) et bonne stabilité thermique (cf. Chapitre IV). Un jeu complet de 5 mousses (4 anneaux et 1 disque, frittés à 1450 °C pendant plusieurs heures d'après le fournisseur (Alsys-CTI) a été considéré.

Les suspensions de céramiques ont été préparées selon le protocole précédent (cf. §4.3.2) avec une concentration de 2 wt% de Darvan C-N®, 2 wt% de Rhodoviol 25-140® et 45 wt% de LSMMg-P2. Après trempées avec le *dip-coater* (90 s d'immersion, vitesse de retrait de 0,5 cm/min), les mousses ont été placées dans un four. Le traitement thermique sous air comporte plusieurs étapes : séchage (100 °C, 2 °C/min, 30 min), déliantage (450 °C, 2 °C/min, 30 min) puis frittage (1500 °C, 2 °C/min, 8 h). Après traitement thermique à 1500°C, les échantillons de mousse sont revêtus d'une couche noire de pérovskite. Cette couche couvrante ne laisse pas apparaitre le support. Les pores millimétriques présentes entre les brins de la mousse sont toujours bien visibles (non bouchés) et permettront l'accès des gaz oxydants au cœur du matériau (Figure 81).

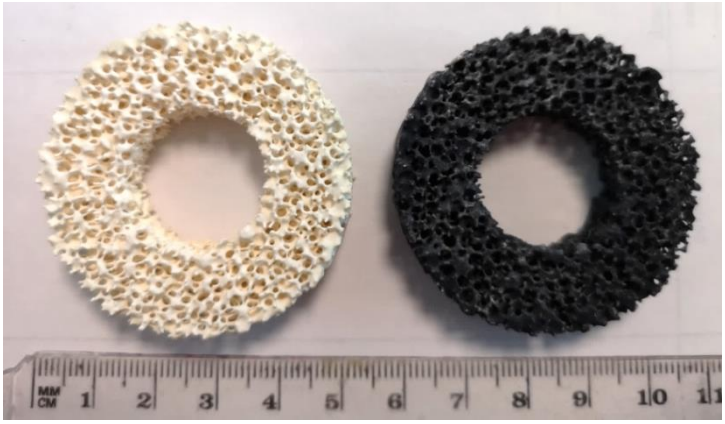


Figure 81 : Mousse de CeO_2 avant dépôt (gauche) et après dépôt (droite) de LSMMg et traitement thermique (1500 °C, 8 h sous air).

Chaque élément de mousse est pesé avant et après dépôt, ainsi qu'après traitement thermique, pour calculer la masse effective de LSMMg déposée (Tableau 20).

Tableau 20 : Prise de masse des mousses CeO_2 après dépôt et frittage de la couche de pérovskite LSMMg.

		Masse avant dépôt (g)	Masse après frittage (g)	Prise masse (%)
Anneau	1	17,4080	19,1633	10,1
	2	14,3179	15,4227	7,7
	3	16,3248	17,6247	8,0
	4	15,9678	17,5591	10,0
Disque	5	16,6650	18,5723	11,4

En dépit des petites différences entre les pièces de départ (masse initiale, aspect visuel), les gains de masse enregistrés se sont avérés relativement reproductibles. Ils fluctuent autour de 10 wt% (entre 7,7 et 11,4 wt%).

Afin de vérifier la bonne adhérence du revêtement de pérovskite sur la mousse de cérine, des échantillons ont été plongés dans un bécher d'eau 18 MΩ.cm placé dans un bain à ultra-sons à puissance maximale (2x40 W, 40 kHz) pendant 30 min puis séchés à l'étuve à 100 °C pendant 1 h. Pour tous ces échantillons, la perte de masse mesurée après ce traitement est inférieure à 0,7 wt%. Le revêtement LSMMg sur le support en CeO_2 est donc considéré comme un matériau cohésif, adhérent, robuste et facilement manipulable.

5.2. Caractérisation des couches LSMMg supportées sur la cérine

5.2.1. Réaction potentielle entre CeO_2 et LSMMg

Des performances thermochimiques améliorées par la présence de LSMMg sont attendues s'il n'y a pas d'interaction néfaste avec CeO_2. Une analyse structurale des poudres mixtes a été réalisée afin de mettre en évidence une éventuelle réaction entre les deux composés. Un mélange homogène de poudres de CeO_2-MT (utilisée pour la préparation des mousses) et de LSMMg-P2-600°C (1:1 massique) a été préparé par broyage manuel dans un mortier en agate. Le mélange a été analysé par diffraction de rayons X avant et après traitement thermique à 1500 °C sous air (Figure 82).

En raison de la formulation complexe du LSMMg, la référence prise pour la pérovskite est celle du LSM non dopé. Les phases cubiques LSM (ICDD 04-007-0052) et CeO_2 (ICDD 00-034-0394) sont facilement identifiées dans le mélange de départ, sans aucune impureté, ou phase secondaire détectable. La faible intensité des pics de diffraction est attribuée à la faible cristallinité de la poudre de LSMMg préparée à 600 °C et de la cérine commerciale MT. Après traitement thermique à 1500 °C, des pics de diffraction plus intenses sont observés en raison de la croissance des cristallites, mais aucun pic supplémentaire, en plus de ceux présents initialement, n'a été détecté. Des tests de dissociation thermochimique de CO_2 en ATG ont également été réalisés sur les mélanges de poudres. Les matériaux sont ressortis de l'appareil sans modification apparente et ont montré une production de CO de 160 à 170 µmol/g, valeurs comprises entre celles mesurées pour CeO_2 (60 – 100 µmol/g) et LSMMg (~215 µmol/g). On peut donc conclure à l'absence de réaction entre les deux poudres même après un traitement thermique de 8h à 1500 °C sous air.

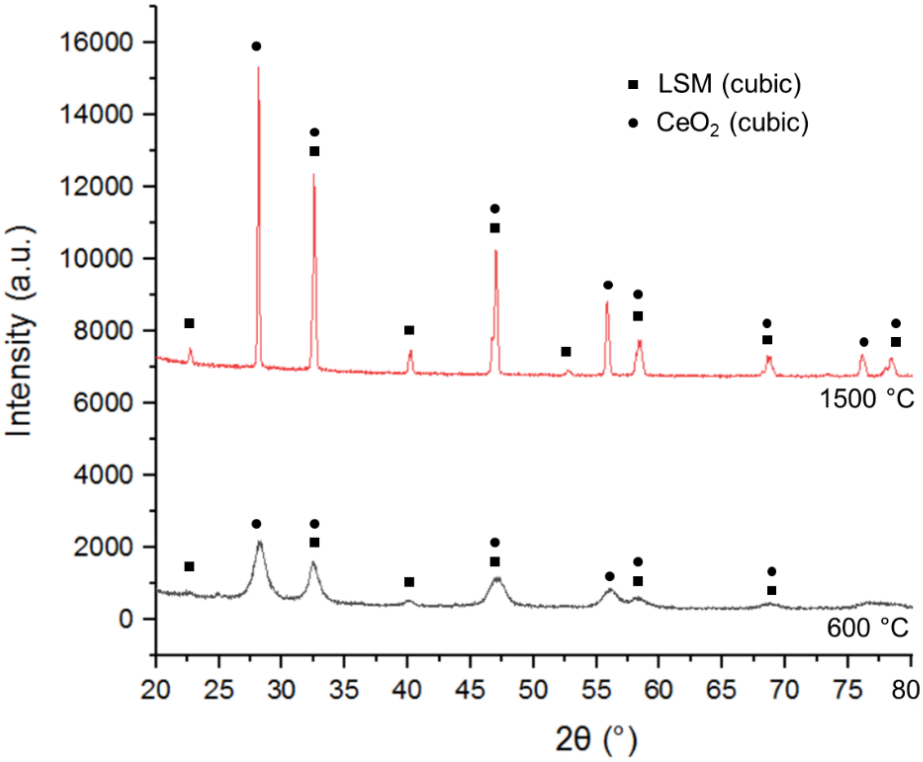


Figure 82 : Diffractogrammes de rayons X du mélange CeO_2-MT/LSMMg (1:1 massique) avant (LSM-MT traité à 600 °C) et après traitement thermique à 1500 °C, 8h, 2 °C/min.

5.2.2. Microstructure des mousses composites CeO_2-LSMMg

La Figure 83 présente les images MEB de la mousse de CeO_2 avant et après dépôt de la couche de pérovskite (surface et coupe). Les brins de la mousse sont composés de grains de CeO_2 de 3 à 10 µm formant un réseau macroporeux interconnecté bien adapté pour faciliter l'accès des réactifs à la surface des grains de CeO_2 pendant l'étape d'oxydation.

Après dépôt de la couche de pérovskite, la mousse de CeO_2 présente une microstructure similaire avec, en surface, une couche poreuse consolidée de LSMMg de 10 à 30 µm d'épaisseur. Les grains de LSMMg sont compris entre 500 nm et 3 µm. La surface de la mousse revêtue présente

toujours une porosité très ouverte en surface, favorable aux échanges gaz/solide lors la réaction d'oxydation.

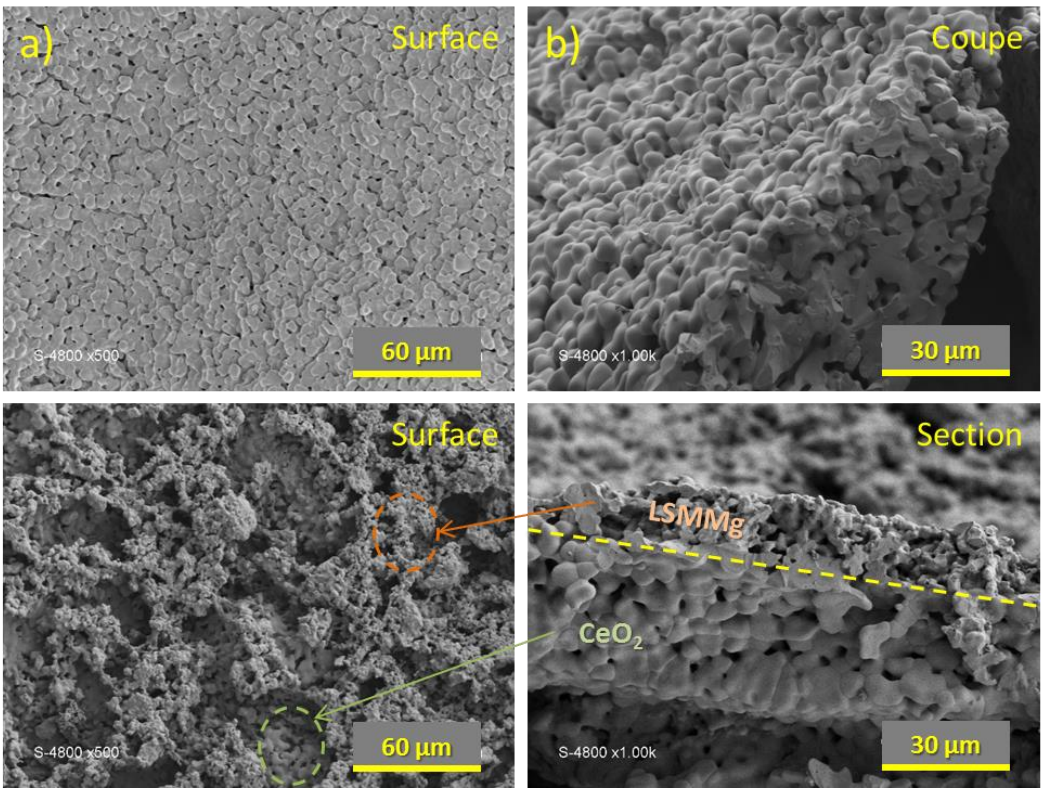


Figure 83 : Images MEB de la surface (a) et de la coupe (b) de la mousse en CeO_2 fournie par Alsys-CTI. Les images (c) et (d) sont respectivement la surface et la coupe du même échantillon après dépôt de LSMMg. Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air.

5.2.3. Performances dans le réacteur solaire SUNFUEL

Pour les cyclages thermochimiques solaires, les performances des mousses en CeO_2 vierges (sans dépôt) ont été étudiées par le laboratoire PROMES-Odeillo dans le cadre de la thèse d'Anita Haeussler [6], dirigée par Stéphane Abanades. Deux articles ont été publiés sur le sujet [1], [2]. Les études menées dans le réacteur SUNFUEL ont permis de définir les conditions optimales de fonctionnement et d'ajuster le design et les caractéristiques des mousses en CeO_2.

Afin d'évaluer l'impact d'une couche de LSMMg sur les performances des mousses en cérine, une mousse revêtue de LSMMg a été étudiée par Anita Haeussler [3] dans le réacteur SUNFUEL dans des conditions expérimentales comparables à celles utilisées pour les mousses en cérine vierge [1]. Dans un premier temps, un cycle thermochimique a été réalisé dans le réacteur solaire avec T_{red} = 1400 °C (pression atmosphérique) puis T_{ox} = 1000 °C (refroidissement naturel sans flux solaire) avec 25 mol.% de CO_2 comme gaz oxydant. L'évolution des productions de O_2 et de CO ainsi que les profils de température dans ces conditions sont présentés sur la Figure 84.

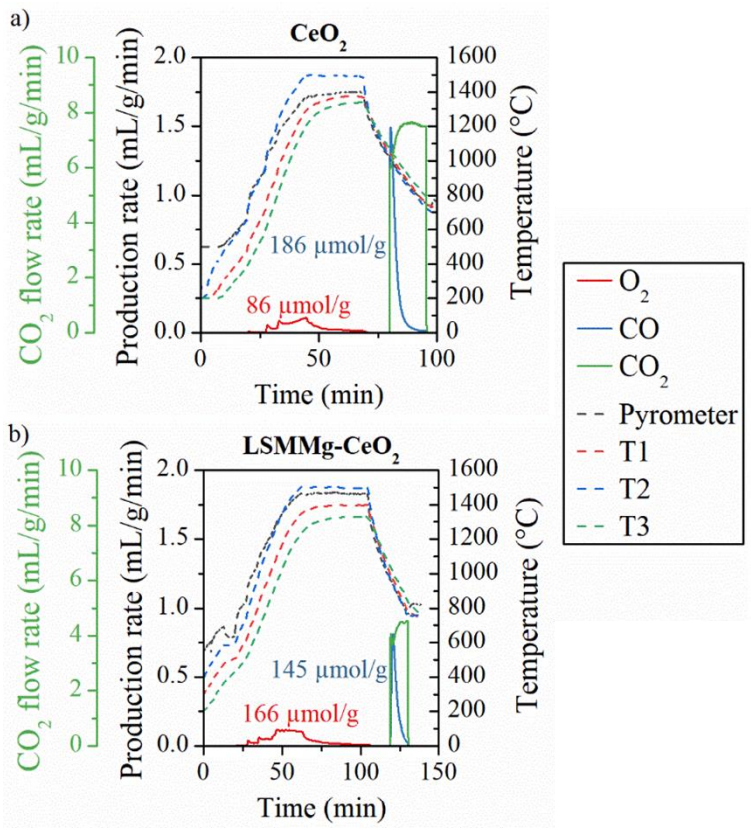


Figure 84 : Productions de O_2 et CO mesurées par Anita Haeussler à PROMES-Odeillo dans le réacteur SUNFUEL avec (a) un jeu de mousses CeO_2 vierge [1] et (b) un jeu de mousses LSMMg-CeO_2. T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 1000 °C, Fraction CO_2 = 0,25, Débit CO_2 = 0,4 L/min [3].

La production de O_2 est deux fois plus élevée pour la mousse LSMMg-CeO_2 (166 µmol/g) que pour la mousse de CeO_2 (86 µmol/g). La couche de LSMMg semble donc favoriser le taux de réduction lors du premier cycle. A l'inverse, la réoxydation de la mousse LSMMg-CeO_2 est moins favorable par rapport à la mousse CeO_2 pure. En effet, la quantité de CO produite (145 µmol/g), le pic de production de CO (0,8 mL/g/min) et le degré de réoxydation (44%) du composite sont inférieurs à ceux mesurés pour la mousse CeO_2 pure (186 µmol/g, 1,5 ml/g/min, 100%, respectivement). Contrairement à l'étape de réduction, l'étape d'oxydation est défavorisée par le dépôt de LSMMg. En effet, ce dépôt en surface peut représenter une barrière à la diffusion des espèces gazeuses, limitant leur accès au cœur de la cérine.

Afin d'améliorer le degré de réoxydation du LSMMg-CeO_2, les conditions opératoires optimisées pour les mousses vierges [1], [2], ont été adaptées aux mousses de cérine revêtues lors des cycles suivants. L'empilement de mousses LSMMg-CeO_2 a finalement subi 10 cycles, correspondant à ~26 h de fonctionnement continu sous irradiation solaire sans baisse de performance. Les quantités totales de H_2 et de CO produites atteignent 1,1 L (sur 3 cycles) et 3,5 L (sur 7 cycles), respectivement. Les paramètres optimaux pour la production de CO avec la mousse LSMMg-CeO_2 sont : T_{red} = 1400 °C sous 0,100 bar, T_{ox} = 1050 °C avec une fraction molaire de CO_2 de 1 (CO_2 pur) et un débit de CO_2 de 2 L/min. La Figure 85 permet de comparer les performances obtenues dans ces conditions avec LSMMg-CeO_2 et avec la cérine vierge.

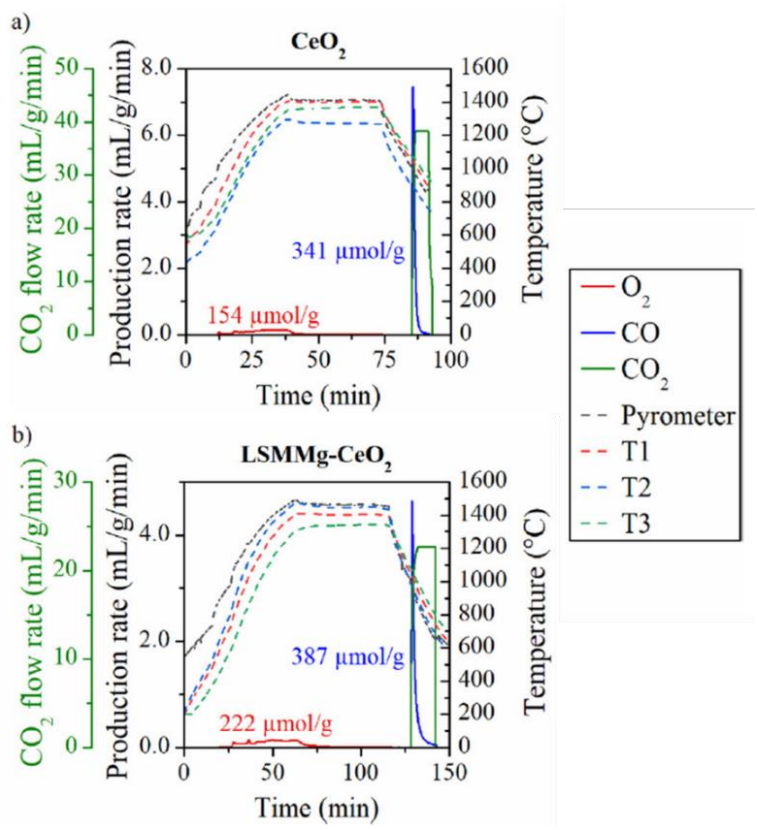


Figure 85 : Productions de O_2 et CO mesurées par Anita Haeussler à PROMES-Odeillo dans le réacteur SUNFUEL avec (a) un jeu de mousse CeO_2 vierge [1] et (b) un jeu de mousse LSMMg-CeO_2. T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 1050 °C, Fraction CO_2 = 1, Débit CO_2 = 2 L/min [3].

La mousse LSMMg-CeO_2 permet d'atteindre un taux de réduction plus élevé (production de O_2 = 222 µmol/g) que la mousse vierge (154 µmol/g). Lors de la réoxydation, la mousse composite LSMMg-CeO_2 présente toujours une vitesse de production de CO plus lente (4,6 $ml.g^{-1}.min^{-1}$) et un taux de réoxydation plus faible (87%) que la mousse vierge (respectivement 7,5 $ml.g^{-1}.min^{-1}$ et 100%). Finalement, une production de CO plus élevée est observée pour la mousse LSMMg-CeO_2 (387 µmol/g), que pour la mousse CeO_2 vierge (341 µmol/g). Le revêtement LSMMg permet donc d'augmenter la quantité de combustible produite mais diminue, en contrepartie, la vitesse de production par rapport à la cérine vierge.

La suite de ces études pourrait se concentrer sur une optimisation de la microstructure/porosité de la couche déposée afin d'améliorer l'accès des gaz à la cérine et ainsi atteindre des productions de combustible plus importantes. Parallèlement, des mousses constituées essentiellement de pérovskites ou d'un composite cérine-pérovskite sont à envisager pour une amélioration synergique des performances. La libération d'oxygène pendant la réduction doit pouvoir être augmentée sans limiter les cinétiques de réoxydation.

5.2.4. Analyse après usage des mousses LSMMg/CeO_2 suite aux cyclages thermochimique

Les mousses ayant subi 10 cyclages thermochimiques dans le réacteur SUNFUEL (~26 h d'exposition cumulée au rayonnement solaire concentré) sous CO_2 et H_2O (T_{red} = 1400 °C et T_{ox} = 900 – 1050 °C) dans le réacteur SUNFUEL ont été observées au MEB et analysées par EDX.

Deux échantillons ont été prélevés : l'un sur la partie haute de la mousse, où le rayonnement solaire est maximal, l'autre sur la partie basse, plus froide. Les observations sont présentées sur la Figure 86. Les images MEB des mousses CeO_2 vierges cyclées sous CO_2 et H_2O entre T_{red} = 1375 – 1450 °C et T_{ox} = 875 – 1100 °C sont également présentées pour comparaison [1].

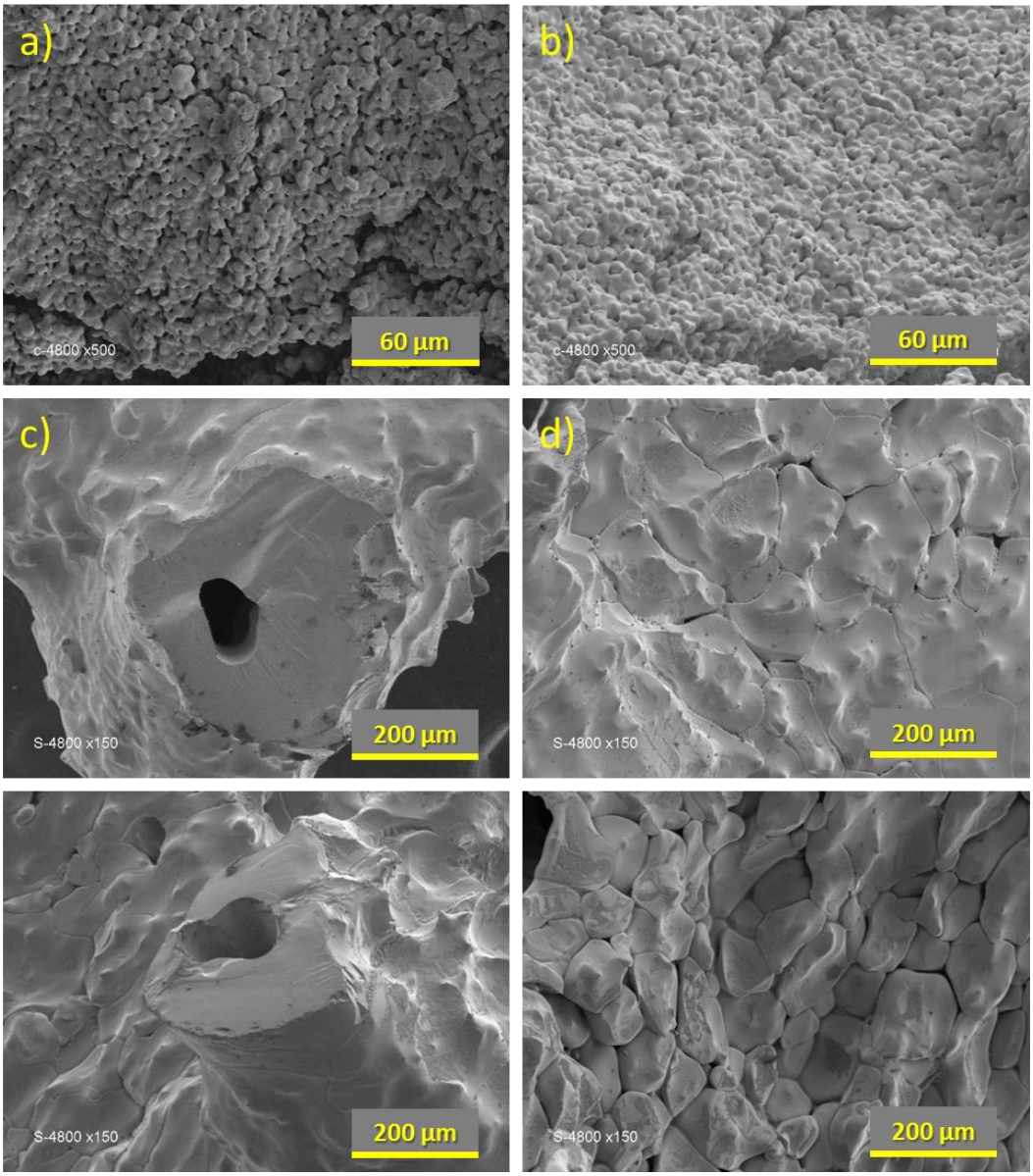


Figure 86 : Mousse CeO_2 vierge (a) et (b) après 32 cycles sous CO_2 et H_2O (T_{red} = 1375 – 1450 °C et T_{ox} = 875 – 1100 °C) [1]. Mousse LSMMg-CeO_2 après 10 cyclages thermochimiques (T_{red} = 1400 °C et T_{ox} = 900 – 1050 °C) avec CO_2 et H_2O. Comparaison des parties basses (c) et (d) et hautes (e) et (f) de l'empilement de mousses dans le réacteur SUNFUEL.

Les échantillons vierges n'ont pas subi de changements microstructuraux (grains stables, de 3 à 10 µm). Une nette modification de la microstructure des mousses revêtues est en revanche observée (Figure 86 et Figure 83). De gros grains de 50 à 200 µm apparaissent en surface, avec un empilement plus compact, pour les éléments de mousse situés dans la partie basse du réacteur. De plus, la couche de LSMMg à la surface des mousses n'est plus discernable par microscopie (cf. vue en coupe des brins, Figure 86 c et e) malgré la coloration toujours noire de l'échantillon,

caractéristique des pérovskites. La partie haute de l'échantillon ayant subi le rayonnement solaire le plus intense présente en surface des grains plus individualisés et une surface moins lisse (Figure 86 d).

L'analyse EDX couplée aux images MEB de ces matériaux révèle la présence de plusieurs éléments dont la distribution ne correspond plus à une couche uniforme de LSMMg sur CeO_2 (Figure 87).

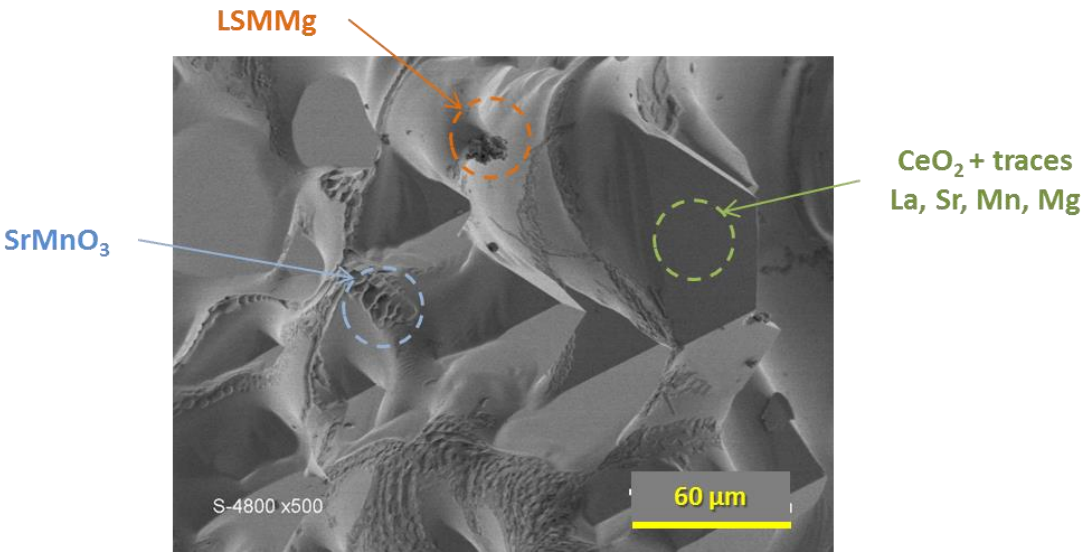


Figure 87 : Mise en évidence par MEB et EDX de l'évolution après cyclage thermochimique, de la composition de la mousse de CeO_2 initialement revêtue d'une couche de LSMMg. Les éléments en présence sont déterminés par EDX.

L'analyse des gros grains révèle une composition majoritaire de CeO_2 avec seulement des traces de La, Sr, Mn et Mg (<0,5 at.%). La pérovskite LSMMg n'est retrouvée que sur quelques amas de grains à la surface du matériau. Il semble que la couche de pérovskite et la cérine aient « fusionné » ou qu'une infiltration/diffusion des éléments du dépôt se soit produite à travers le support (entre les grains) formant des « plaques ». Des migrations d'éléments sont également observées avec notamment l'apparition d'ilots isolés de $SrMnO_3$ sur les grains de CeO_2.

L'analyse structurale par DRX des parties hautes et basses de l'empilement de mousses cyclé dans le réacteur SUNFUEL a permis d'analyser les phases présentes dans le matériau. La Figure 88 compare les diffractogrammes obtenus à celui de la mousse initiale LSMMg-CeO_2 broyée puis cyclée en ATG (CO_2, T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 1050 °C).

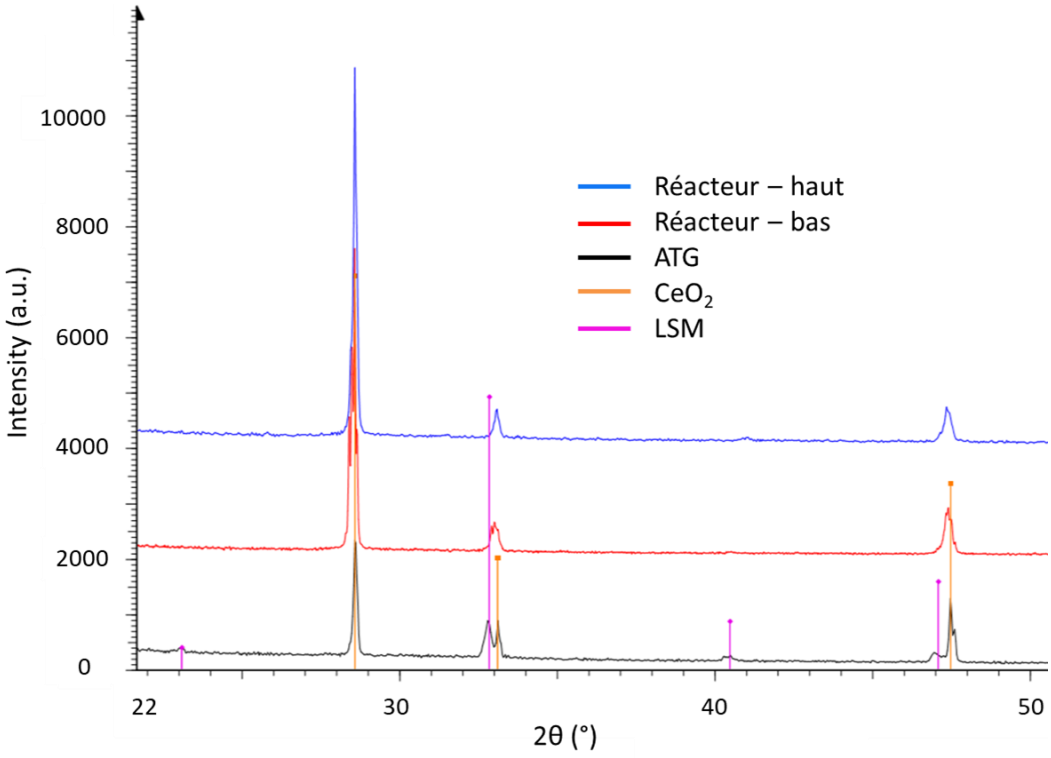


Figure 88 : Diffractogrammes de rayons X des parties hautes et basses de l'empilement de mousses LSMMg-CeO_2 (broyées) après cyclages dans le réacteur SUNFUEL (T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 900 – 1050 °C) avec CO_2 et H_2O) et de la mousse LSMMg-CeO_2 initiale broyée puis cyclée en ATG (CO_2, T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 1050 °C).

Sur le diffractogramme de l'échantillon cyclé en ATG (CO_2), les phases pérovskite et cérine sont facilement identifiables par leurs deux principaux pics caractéristiques respectivement situés aux environs de 2θ = 33° et 47°. A l'inverse, la phase pérovskite n'est plus observée pour les mousses cyclées dans le réacteur. Les deux simples pics observés à 33° et 47,5° correspondent à la cérine, comme le confirme le pic subsistant à 28,5° pour tous les échantillons.

Plusieurs phénomènes, certainement cumulés, peuvent être suspectés de se produire pour expliquer la « disparition » de la couche de LSMMg sur les mousses en CeO_2 :

- La température effective générée par le rayonnement solaire dans le réacteur est supérieure à celle indiquée par les thermocouples (i.e. >> 1400 °C). Les céramiques LSMMg/CeO_2 ayant été stabilisées et étudiées à des températures plus basses (maximum à 1500 °C pendant 8h) sont donc susceptibles de réagir et d'évoluer dans ces conditions extrêmes.
- La température de frittage des mousses en CeO_2 annoncée par Alsys-CTI (1450 °C) est insuffisante pour stabiliser le matériau. Ainsi le support en CeO_2 continue d'évoluer lors du cyclage thermochimique entraînant la modification de la microstructure et une diffusion des éléments de la couche LSMMg dans la masse du support CeO_2. Ces phénomènes peuvent également être activés par la présence de vapeur d'eau dans ces conditions de températures extrêmes. La pérovskite étant présente dans la poire de diffusion de l'EDX, les éléments de la pérovskite sont observés sous forme de traces. Une autre option possible associée à l'évolution microstructurale de la mousse CeO_2 pourrait être une desquamation de la couche de pérovskite.

- Le nombre et la durée des cyclages thermiques (26 h au total), dans des conditions réductrices et oxydantes alternées provoque le vieillissement prématuré du matériau.
- La réaction des oxydes LSMMg et CeO_2 est activée par l'introduction de la vapeur d'eau. En effet, aucune modification structurale ou morphologique n'a été observée lors des cyclages réalisés en ATG avec CO_2 sur des mélanges de poudres LSMMg/CeO_2. Cette hypothèse est cependant à nuancer par la première, car les températures sont bien contrôlées en ATG et ne dépassent pas 1400 °C.

Pour étayer cette discussion, il serait pertinent d'analyser une mousse LSMMg-CeO_2 après cyclage avec CO_2 seulement dans le réacteur SUNFUEL (sans cyclage avec H_2O). Une quantification précise des constituants des matériaux (ICP, fluorescence X) permettrait aussi de conclure sur la diffusion des éléments de la LSMMg dans la cérine ou sur une possible desquamation. Parallèlement, il serait pertinent de réaliser des études *in situ* pour étudier le comportement de la cérine et de la pérovskite, séparées ou empilées dans une atmosphère CO_2/H_2O à haute température. Ces analyses pourront être réalisées avec la chambre environnementale du dilatomètre optique.

Par ailleurs, des dépôts similaires ont été réalisés avec une autre formulation de pérovskite moins réactive à la réoxydation que LSMMg, mais fortement réductible (cf. §6.1). La formulation $Ca_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$ (CSM), suggérée par le laboratoire PROMES, a été déposée en surface d'une mousse en cérine en respectant le même protocole (Figure 89).

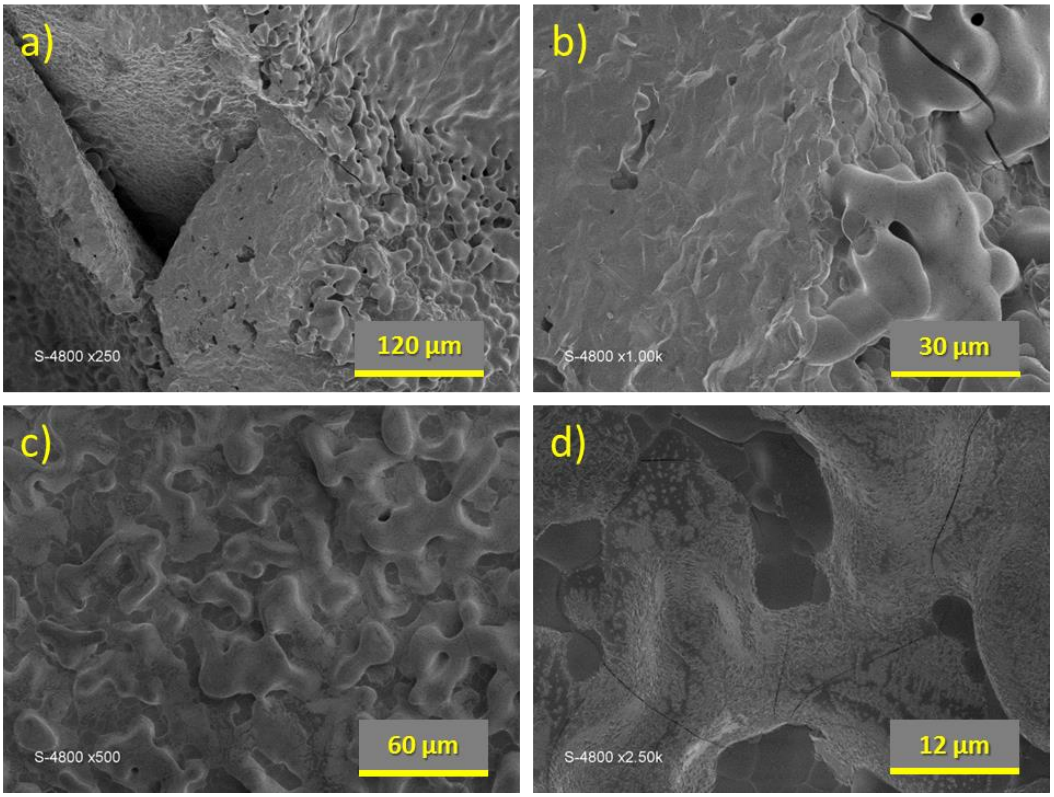


Figure 89 : Images MEB de la mousse en CeO_2 revêtue de CSM après frittage sous air (1500 °C, 8 h, 2 °C/min) (a et b) et après 10 cyclages thermochimiques sous CO_2 (c et d).

La couche déposée après frittage est facilement observable au MEB et, comme pour LSMMg, ne semble pas réagir avec le support (Figure 89 b). Les grains de CSM, compris entre 10 et 25 µm

après frittage, sont toujours visibles à la surface du matériau après les cyclages thermochimiques. En plus de l'apparition de fissures aux joints de grain, nous pouvons constater que les grains sont moins définis et semblent s'ancrer plus fortement dans le support en cérine. En effet, il ne reste que quelques îlots clairs épars sur les images MEB (Figure 89 d) provenant de l'évolution progressive des grains de CSM qui semblent disparaître (diffuser) dans la cérine. Ce phénomène de diffusion observé pour CSM pourrait être accru pour LSMMg en raison de sa réactivité redox plus importante, et expliquer la disparition de la couche de pérovskite.

Finalement, pour éviter tout problème d'interaction néfaste entre la cérine et la pérovskite dans les conditions particulièrement agressives du cyclage thermochimique, des mousses à base de pérovskite(s) ou d'un mélange pérovskite/cérine pourraient être envisagées, au risque de réduire les cinétiques de réoxydation. De tels matériaux étaient initialement prévus mais le coût des matières premières représentait un réel problème à pour Alsys-CTI à l'échelle industrielle. Au vu de leur frittage important, LSM ou LSMAl (procédé Pechini P2, cf. Chapitre III) permettrait d'assurer une bonne tenue mécanique des mousses. Le frittage des pièces devra toutefois être contrôlé pour optimiser la porosité des mousses, nécessaire à une pénétration homogène du rayonnement solaire. Une mousse de pérovskite recouverte d'une autre pérovskite plus réactive pourrait aussi être envisagée (e.g. LSMMg sur LSM).

6. Dépôt de couches de pérovskites sur « doigts de gant » en CeO_2

6.1. Dépôt des couches

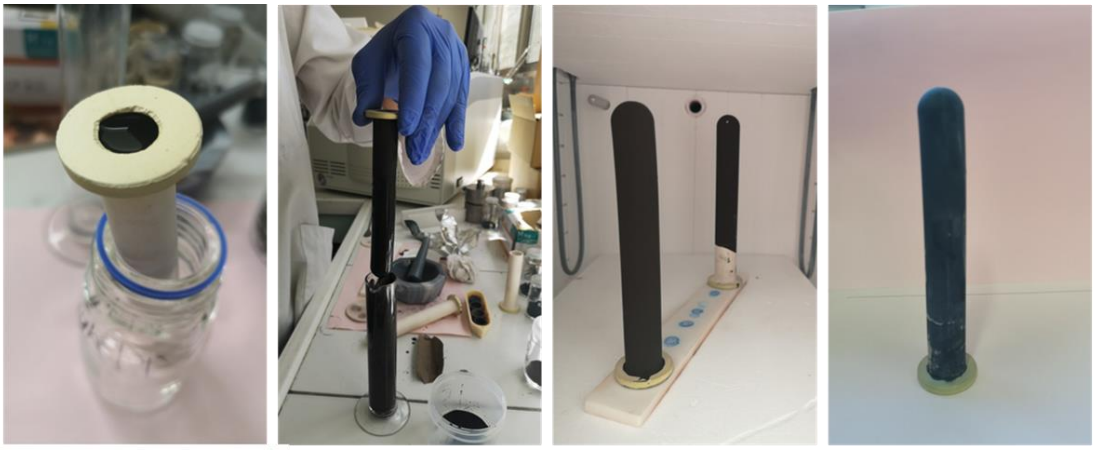
Les dépôts de pérovskites ont été réalisés directement sur les doigts de gant en cérine fournis par Alsys-CTI. Seuls deux doigts de gant ont été fournis à l'IEM (en fin de projet) à cause des difficultés d'optimisation de ces pièces complexes. Ceci n'a pas permis de faire des tests préliminaires d'optimisation ni d'analyser les dépôts avant les tests thermochimiques. Les deux doigts de gant revêtus ont été envoyés au laboratoire PROMES pour des mesures dans le réacteur solaire SUNFUEL. L'un des doigts de gant reçu présentait des fissures au niveau de la collerette de fixation. Elles ont pu être colmatées à l'aide d'un ciment avant le test.

Pour ces essais « *one shot* », les formulations de pérovskite à déposer sur les doigts de gant ont été sélectionnées avec soin, en concertation avec le coordinateur du projet. Le LSMMg ayant déjà fait ses preuves au niveau de ses performances fonctionnelles et de sa stabilité (cf. Chapitres III et IV), a été choisi pour être déposé à l'intérieur du doigt de gant (côté oxydant).

L'autre formulation de pérovskite ($Ca_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$, CSM) plus fortement réductible, proposée par le laboratoire PROMES, a été déposée sur la paroi externe du doigt de gant (côté désorption de O_2). En effet, les études de cyclage thermochimique réalisées en ATG à PROMES par Anita Haeussler [6] ont démontré pour CSM une réductibilité et une mobilité des ions oxygène très importante (1302 µmol/g de O_2 à 1400 °C pour pO_2 = 10 ppm). La réoxydation du matériau est, quant à elle, très faible (~20%) [92].

Deux suspensions ont donc été réalisées avec les deux formulations choisies pour les deux couches à déposer. La formulation et les conditions de préparation des suspensions sont identiques à celles qui ont été optimisées pour les dépôts de LSMMg sur les mousses de CeO_2 (cf.

§5.1). Seuls, les volumes ont été adaptés à la dimension des pièces considérées. Pour la couche interne LSMMg, le support est rempli pendant 90 s, puis retourné pour laisser la suspension s'écouler librement. Pour le dépôt externe, le doigt de gant est plongé dans la suspension pendant 90 s et retiré à une vitesse de tirage de 0,5 cm/min. Les tubes sont séchés 30 min à 100 °C entre chaque dépôt avant d'être pesés. La prise de masse des doigts de gant après dépôt de LSMMg est estimée à ~0,5% alors qu'elle est de ~0,2% après dépôt de CSM. Après séchage, les couches semblent très homogènes et bien couvrantes sur le support (observation visuelle). Le traitement thermique appliqué pour la consolidation des dépôts est également similaire à celui utilisé pour les mousses LSMMg-CeO_2 (cf. §5.1). La Figure 90 permet de visualiser les doigts de gant lors des différentes étapes de dépôt, séchage et traitement thermique.



Dépôt interne LSMMg | Dépôt externe CSM | Après séchage | Traitement thermique 1500 °C, 8 h sous air

Figure 90 : Etapes de dépôt des couches de pérovskite LSMMg et CSM sur les doigts de gant en cérine fournis par Alsys-CTI.

Après le traitement thermique de consolidation des couches à 1500 °C pendant 8 h, les doigts de gant présentent des défauts de recouvrement de la surface externe. Ces défauts pourraient être dus à des variations locales de porosité, rugosité ou d'autres défauts de surface (fissures, défauts de moulage...) du doigt de gant, qui altèrent l'uniformité de l'épaisseur de la couche de pérovskite déposée.

6.2. Caractérisation des couches de pérovskites sur les doigts de gant

6.2.1. Microstructure

La Figure 91 présente les images MEB du doigt de gant de CeO_2 revêtu des deux couches de pérovskites (surface interne, externe et coupe). Pour plus de clarté, les différents composés présents, identifiés à partir des analyses en EDX, sont directement reportés sur les images. Que ce soit sur les faces interne ou externe du doigt de gant, la couche déposée n'est pas continue car le support en CeO_2 est encore visible par endroits. Les grains de LSMMg sont compris entre 0,5 et 3 µm comme c'était le cas pour la mousse. Les grains de CSM sont bien plus gros (10 à 25 µm) et possèdent les stries de croissance, caractéristiques d'un frittage déjà bien avancé.

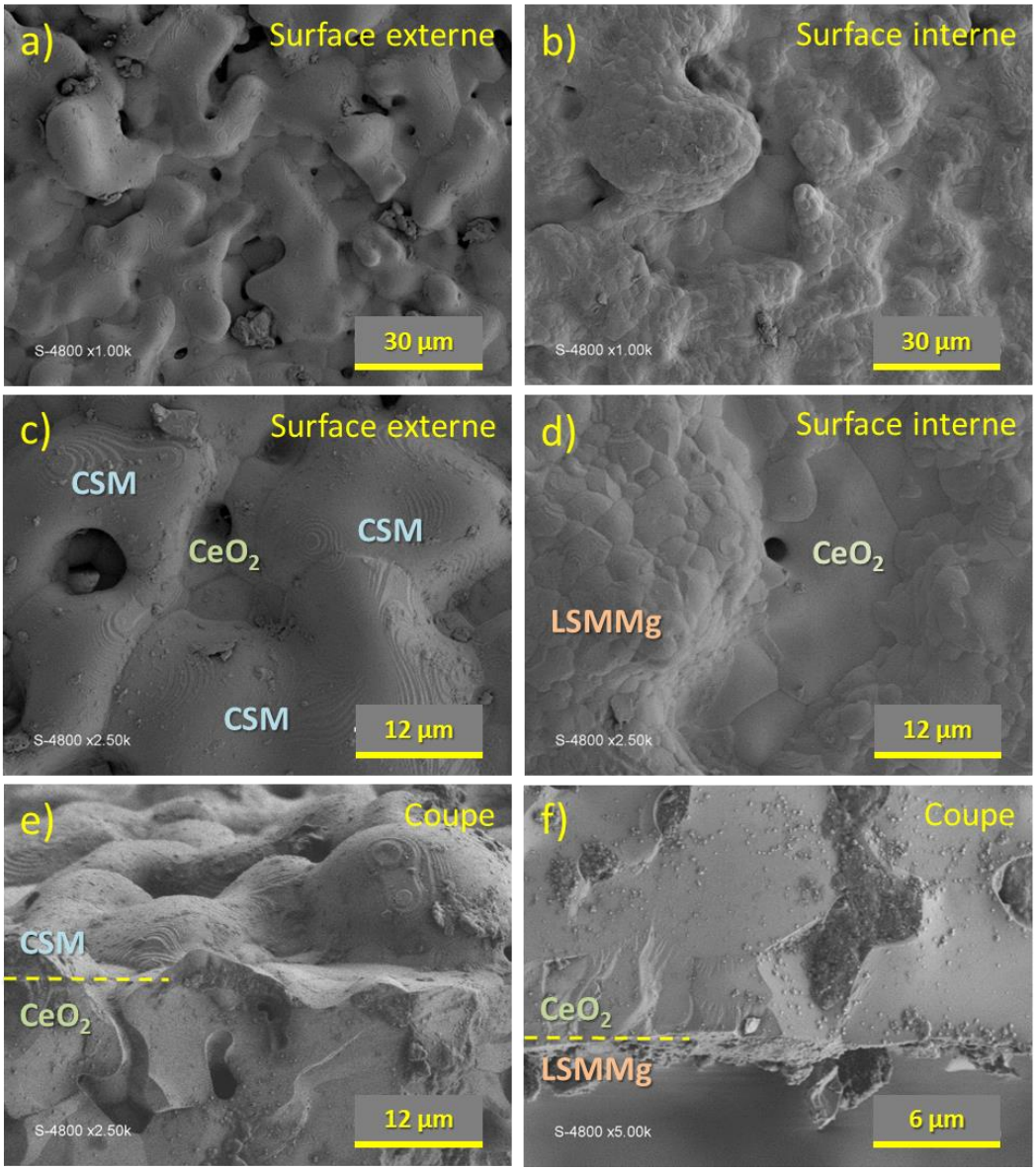


Figure 91 : Vues au MEB en surface (a à d) et en coupe (e et f) des dépôts de pérovskites sur un doigt de gant en CeO_2 après traitement thermique sous air (1500 °C, 8h, 2 °C/min). Couche externe CSM (gauche) et interne LSMMg (droite). Les analyses MEB sont effectuées sur une partie du matériau non exposée au rayonnement solaire, la température est inférieure à 100 °C.

Les couches de pérovskite déposées sur les doigts de gant sont plus minces que celles obtenues sur les mousses. Ceci est attribué à la plus faible porosité de surface des doigts de gant qui limite l'effet de capillarité. Plusieurs dépôts successifs auraient pu être réalisés pour augmenter l'épaisseur des couches de pérovskite. Même si les épaisseurs ne sont pas parfaitement uniformes et comparables, le dépôt de CSM est de l'ordre de la taille d'un grain (10 à 25 µm) alors qu'elle correspond à un empilement de plusieurs petits grains pour LSMMg (0,5 à 3 µm). La couche de pérovskite laisse apparaître par endroit le support poreux en CeO_2 : après frittage le dépôt n'est plus homogène et ne recouvre plus la totalité de la surface du support en cérine.

6.2.2. Performances des doigts de gant revêtus dans le réacteur solaire SUNFUEL

Les performances des doigts de gant en cérine (revêtus et vierge) pour la dissociation thermochimique de CO_2 et H_2O ont été étudiées en réacteur solaire SUNFUEL par le laboratoire PROMES-Odeillo dans le cadre de la thèse d'Anita Haeussler [6], dirigée par Stéphane Abanades. Comme les mousses, les tests ont été considérés pour la dissociation de CO_2 dans un premier temps, puis de H_2O.

L'analyse fine de l'influence des conditions opératoires (débits de gaz, fraction d'oxydant, température) sur les performances du système d'un point de vue thermodynamique et cinétique est détaillée dans la thèse d'Anita Haeussler [6]. La Figure 92 permet de comparer les productions de gaz (CO et O_2) obtenues avec un doigt de gant revêtu et celles obtenues pour un doigt de gant vierge. Les performances obtenues par l'ETH-Zurich [4], avec un doigt de gant en CeO_2 pure (longueur ~200 mm, diamètre externe ~6,5 mm, épaisseur ~0,5 mm) y sont aussi reportées à titre de comparaison.

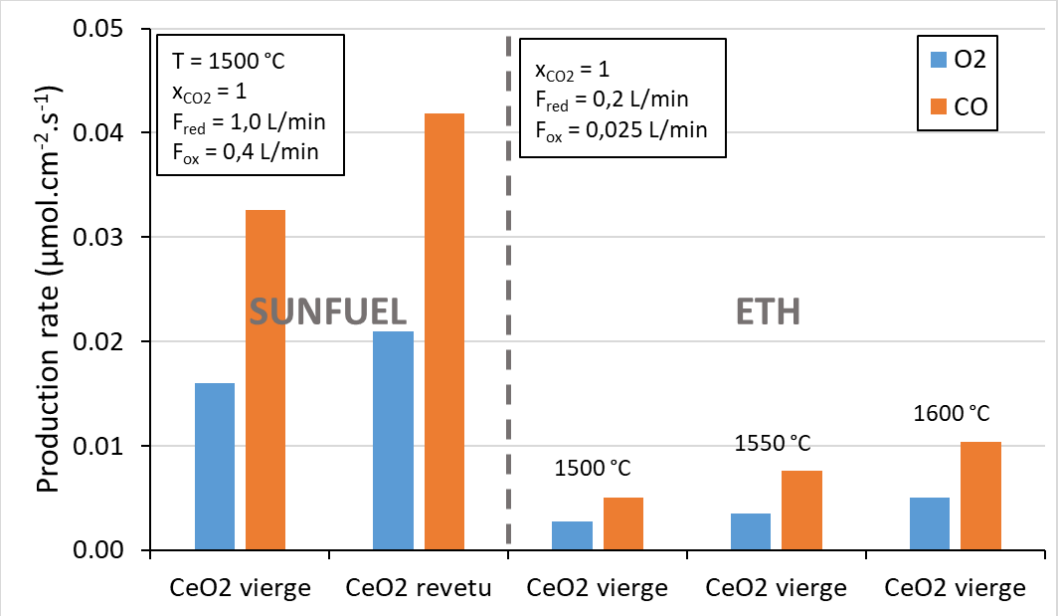


Figure 92 : Productions de O_2 et CO obtenues dans le réacteur SUNFUEL avec les doigts de gant vierge (CeO_2), et revêtus de pérovskite, en comparaison avec les résultats obtenus par l'ETH [4].

Dans les conditions opératoires employées, l'effet des couches de pérovskites sur la production de O_2 et de CO est aisément observable. En effet, une production de O_2 de 0,016 µmol.cm^{-2}.s^{-1} est obtenue pour le doigt de gant vierge alors qu'elle atteint 0,021 µmol.cm^{-2}.s^{-1} avec les dépôts de pérovskites. La production de CO augmente donc de 0,032 µmol.cm^{-2}.s^{-1} à 0,042 µmol.cm^{-2}.s^{-1}, soit une augmentation de la production d'environ 31%. Ces taux de production sont nettement supérieurs à ceux obtenus par l'équipe de Steinfeld [4] : à 1500 °C, la production de CO est ~10 fois supérieure pour le doigt de gant revêtu de pérovskites. Il est à noter, toutefois, que les débits de gaz dans le réacteur SUNFUEL sont nettement plus importants que ceux utilisés par l'ETH. Les équilibres chimiques des deux côtés du doigt de gant ne sont donc pas forcément comparables. Ceci montre bien l'importance de l'étude des paramètres opératoires du procédé pour optimiser les performances du réacteur.

Aucun résultat n'a pu être obtenu concernant la production de H_2 par dissociation de H_2O avec les doigts de gant revêtus car les deux doigts de gant ont rompu dès l'introduction de la vapeur d'eau à l'intérieur du doigt de gant. Aucun signe de vieillissement (rupture ou chute des performances) n'avait été observé après un fonctionnement de 5 à 8 h avec CO_2 à 1500°C.

6.2.3. Vieillissement des doigts de gant (revêtus ou non)

En fonction des conditions opératoires et de la durée des tests de dissociation thermochimique, la rupture des doigts de gant revêtus ou non, se produit à plus ou moins long terme et dans des zones différentes. Pour les deux doigts de gant revêtus, la rupture a eu lieu pendant l'introduction de l'eau et les observations macroscopiques montrent des zones de rupture similaires en partie basse, à ~2 cm de la collerette (Figure 93).

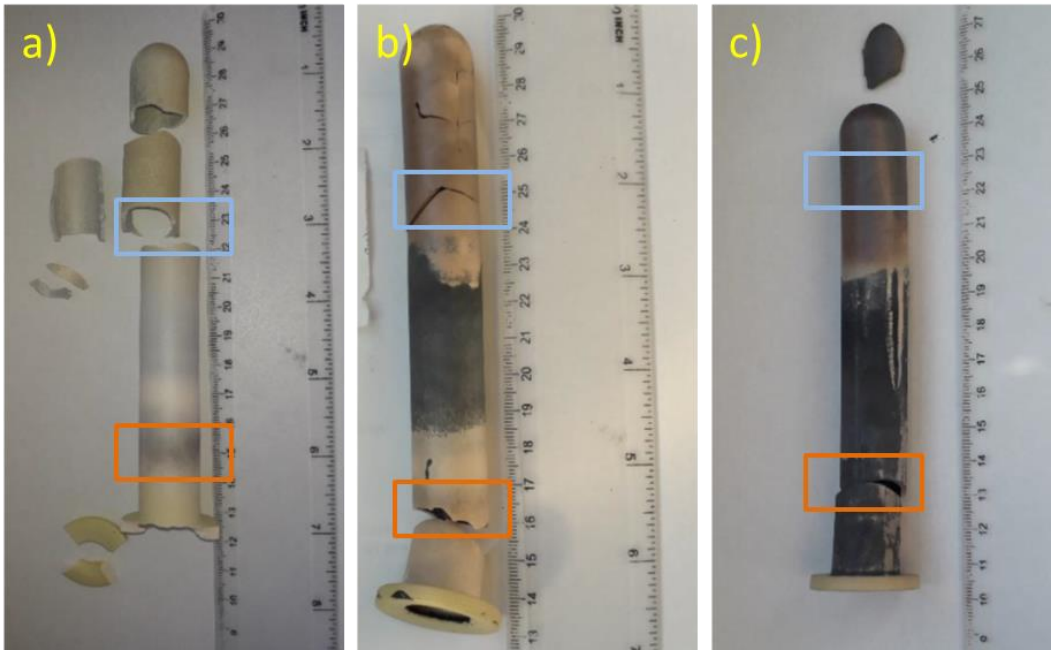


Figure 93 : Observation des zones de rupture des doigts de gant après dissociation thermochimique (1450 – 1550 °C) : a) Doigt de gant en CeO_2 vierge après 9 essais (~7,5 h, CO_2), b) Doigt de gant CeO_2 revêtu CSM/LSMMg après 7 essais (~5 h, CO_2 puis H_2O), c) Second doigt de gant CeO_2 revêtu CSM/LSMMg après 9 essais (~8 h, CO_2 puis H_2O).

Sur le doigt de gant vierge, malgré l'absence de fissure, une coloration grise sombre est observée dans cette même zone. Cet endroit correspond au bord de l'enceinte du réacteur, où le doigt de gant traverse la paroi refroidie par eau. Il s'agit donc d'une zone où peut exister un gradient thermique important, éventuellement couplé avec un contact mécanique localisé du doigt de gant avec le porte-tube en métal.

A une dizaine de centimètres de la collerette, une deuxième zone semble particulièrement fragile. Cette zone (paroi de la cavité en alumine) est au cœur du réacteur entre la zone contenant l'isolant et la cavité, sous irradiation solaire directe et présente donc aussi un fort gradient thermique. C'est aussi à cet endroit que le gaz oxydant (CO_2 ou H_2O) est introduit. Des problèmes liés à la condensation de H_2O et à la création de points froids peuvent aussi survenir dans les zones plus froides en sortie.

Les observations macroscopiques (Figure 94) montrent que les couches de pérovskites sur les faces internes et externes du doit de gant sont altérées. La couche de CSM initialement noire laisse place à une couche gris-rose sur la face externe. Cependant, LSMMg est encore visible, côté interne, mais nettement plus éparse qu'avant thermolyse.

Figure 94 : Echantillons du doigt de gant revêtu après dissociation thermochimique (zone grise). La couche noire de CSM n'est plus visible côté externe (gauche) alors que des zones « tachetées » de LSMMg sont visibles côté interne (droite).

Les doigts de gant testés dans le réacteur solaire SUNFUEL ont été analysés par MEB et EDX (Figure 95). Comme pour les mousses revêtues LSMMg-CeO_2, la surface des doigts de gant est modifiée par les essais de dissociation thermochimique dans le réacteur.

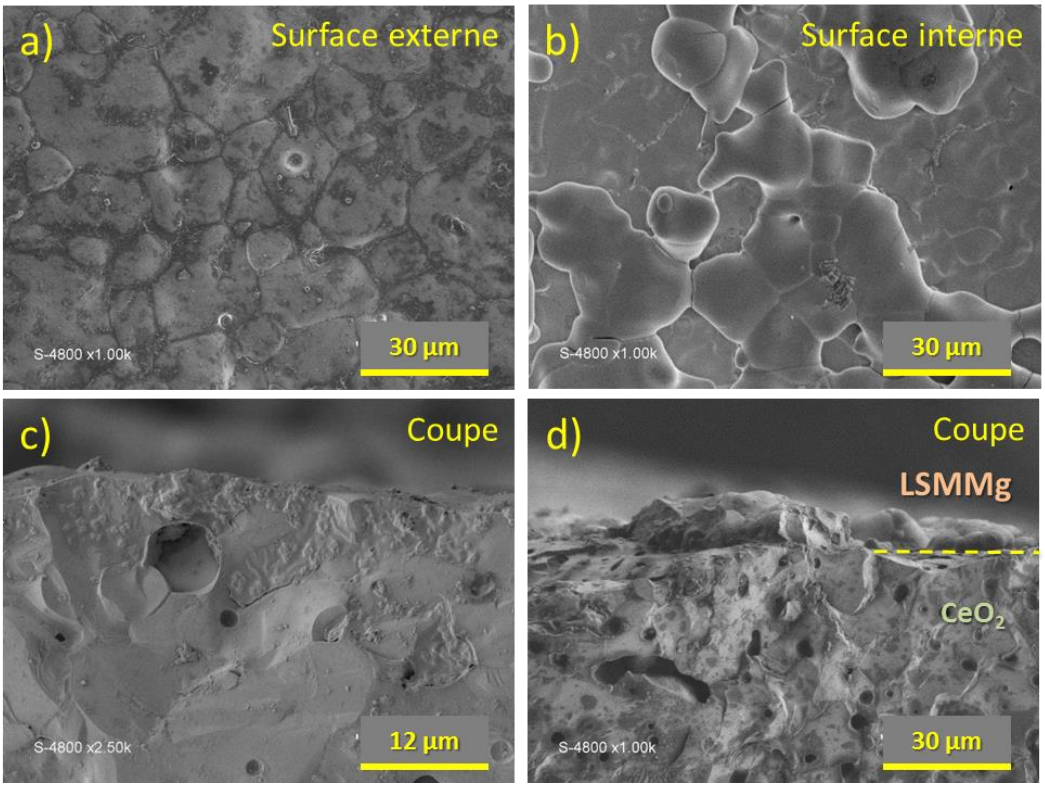


Figure 95 : Vues par MEB en surface (a et b) et en coupe (c et d) du doigt de gant après dissociation thermochimique de CO_2 et H_2O (9 conditions, ~8 h, 1450 – 1550 °C) dans le réacteur SUNFUEL. Surface externe (gauche) et interne (droite).

Les grains de CeO_2 (5 à 40 µm) observés sur les faces interne et externe ont subi une forte croissance. A noter que des résultats similaires ont été publiés par l'ETH en 2017, avec des membranes en CeO_2 fabriquées par procédé d'inversion de phase, où des grains de 5 à 40 µm ont été obtenus après dissociation thermochimique de CO_2 à 1550 °C [5]. Des grains de CeO_2 plus gros que ceux de nos membranes vierges (Figure 70) ont été observés à l'ETH après frittage, résultant d'une température de stabilisation plus élevée (1600 °C, 8 h sous air). En revanche, peu d'évolution a été observée avant et après thermolyse pour ces matériaux, les températures des tests représentés (1450 à 1550 °C) étant inférieures à celle du frittage (Figure 96). Aucune image MEB n'est présentée dans les travaux de l'ETH pour un test à 1600 °C malgré des essais de thermolyse réalisés jusqu'à cette température. Il est toutefois important de noter l'hétérogénéité de la surface de la membrane en CeO_2, avec des grains de tailles très variées, de nombreux pores visibles laissés par le liant polymère et la présence de fissures sur certains grains (Figure 96 b et Annexe C). Ces défauts (pores et fissures) pourraient mettre à mal l'étanchéité de la membrane.

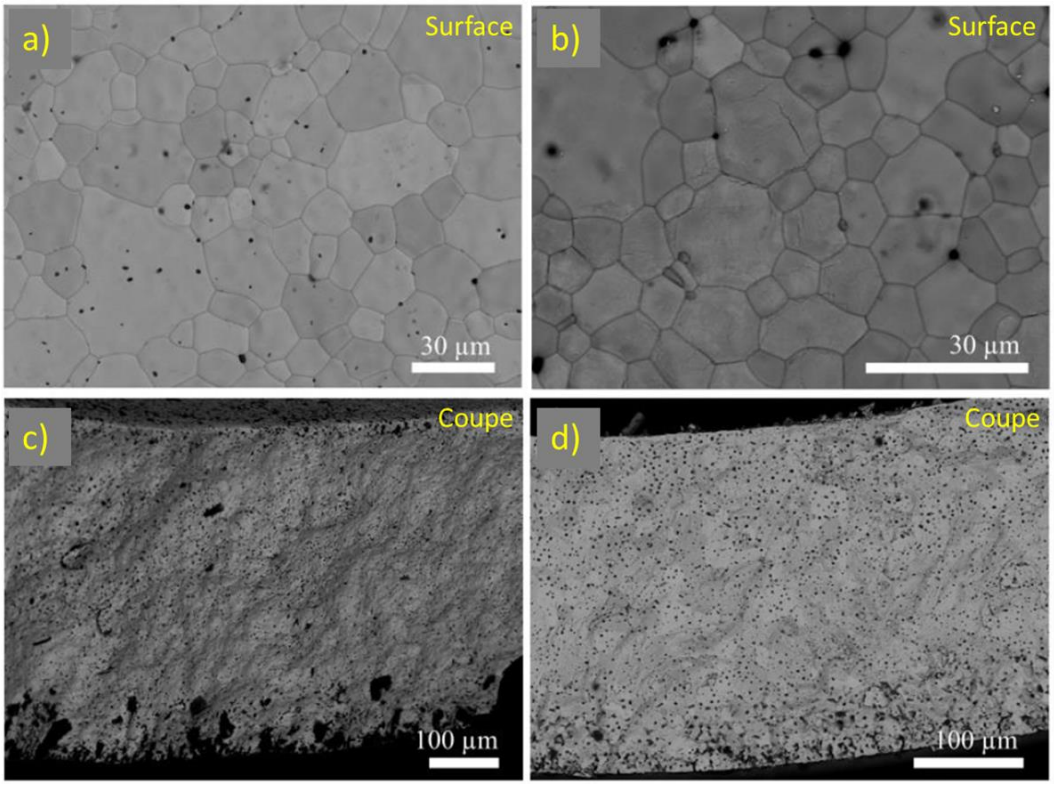


Figure 96 : Images MEB des membranes CeO_2 utilisées par l'ETH-Zurich [5] après frittage à 1600 °C (8 h, sous air) (a et c) et après 3 thermolyses successives (1450 °C – 1550 °C, CO_2, 6,66 h) (b et d).

Pour nos membranes composites CeO_2-pérovskites après thermolyse, des résidus du dépôt de CSM sont observés en surface (Figure 95.a) et sur la tranche (Figure 95.c) des doigts de gant. Leur répartition le long des joints de grains laisse supposer une infiltration/diffusion de la pérovskite dans la cérine au niveau de ces joints de grains. Ce phénomène, avec la couleur gris-métallisé observée en surface du doigt de gant, suggère une possible décomposition/diffusion des pérovskites au contact de la cérine lors des essais en réacteur, du fait d'une température de fonctionnement supérieure en surface à celle ciblée, et éventuellement d'une contribution très agressive de H_2O qui active les phénomènes de diffusion/réaction. L'évolution microstructurale de la cérine est également à considérer si la température de stabilisation des pièces industrielles

est insuffisante pour un fonctionnement prolongé jusqu'à 1600 °C *a minima*, et sous conditions de cyclages thermique et chimique. Le thermocouple de régulation de température étant à l'intérieur du doigt de gant, une température excessive pourrait être observée à la surface de la membrane directement exposée au rayonnement. Difficilement contrôlée dans le réacteur solaire, la température de surface pourrait contribuer aux changements importants constatés pour les matériaux après la thermolyse. L'évolution morphologique des grains de cérine reste tout de même moins importante pour les doigts de gant que pour les mousses. Ceci est attribué à la durée plus courte des tests : 5 à 8 h pour les doigts de gant, contre plus de 20 h pour les mousses.

La couche de LSMMg est toujours visible sur les images MEB. Les grains ont cependant subi une forte croissance, passant de 0,5 – 3 µm après traitement thermique initial à 1500 °C, à 5 – 25 µm après essais dans le réacteur. Les couches de pérovskites étant stabilisées à 1500 °C pendant 8 h, cette croissance conforte l'hypothèse d'un dépassement de la température cible au cœur du réacteur. Les atmosphères CO_2 et H_2O très oxydantes peuvent bien évidemment être aussi mises en cause.

Pour étayer cette discussion, une étude détaillée de doigts de gant similaires dans des conditions de thermolyse avec CO_2 uniquement, puis avec H_2O serait nécessaire. Ainsi l'influence des différentes atmosphères à très haute température pourrait être facilement observée. L'évolution du support seul (sans dépôt) dans de telles conditions est également un élément manquant pour consolider le diagnostic. En effet, sous CO_2, le support semble déjà subir des modifications importantes avec un grossissement des grains (3 – 10 µm au départ), atteignant 5 à 30 µm après les essais de dissociation thermochimique (Figure 97). La porosité du support est également largement diminuée.

Enfin, les interactions possibles entre les constituants (CeO_2, CSM et LSMMg) dans des environnements où les pressions partielles d'oxygène sont très faibles devront être étudiées.

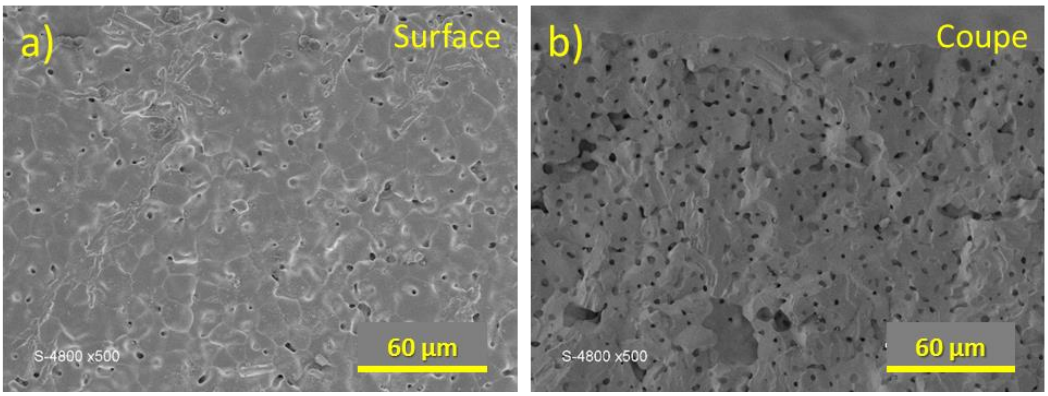


Figure 97 : Images MEB du doigt de gant en CeO_2 vierge après dissociation thermochimique de CO_2 (9 conditions, ~7,5 h, 1450 – 1550 °C). Vue de la surface (a) et de la section (b).

7. Conclusion

Différentes mises en forme réalisées à partir des pérovskites synthétisées ont été présentées dans ce chapitre.

Tout d'abord, la réalisation de membranes denses par pressage à froid a été décrite à partir des formulations montrant une densification importante (d_r > 95%, épaisseur de ~1mm). Ces échantillons, notamment ceux fabriqués à partir de LSM55 et LSM64, seront testés dans un appareil ProboStat® afin d'en étudier les propriétés de transfert de l'oxygène (cf. Chapitre VI).

Les essais de dépôt de couches minces de pérovskites sur supports en CeO_2 par *spin-coating* se sont révélés non fructueux. En effet, après des premiers résultats encourageants et plusieurs dizaines de suspensions testées, les couches de pérovskites déposées sur les supports finaux ont montré d'importants défauts et pores ouverts altérant fortement l'étanchéité du matériau. Cette incapacité à la mise en forme de couches denses a été imputé aux supports en CeO_2 présentant une densification très limitée (retrait linéaire ~5%). Le cofrittage des deux couches n'est donc pas réalisable dans ces conditions. Des études plus poussées (rhéologie, dépôt de particules de taille différentes…) sont également à envisager.

Une fine couche de LSMMg (~30 µm), pérovskite aux performances redox et de stabilité thermique les plus convaincantes, a été déposée à la surface d'une mousse en CeO_2 (teneur finale de ~10 wt%), mousse fournie par Alsys-CTI. Les performances des matériaux préparés ont été caractérisées dans le réacteur solaire SUNFUEL et ont montré une production de CO améliorée de ~13% (de 341 µmol/g pour la mousse vierge à 387 µmol/g pour la mousse revêtue). Un taux de réoxydation inférieur (87%) est cependant mesuré montrant l'effet de la pérovskite pour augmenter la réductibilité de l'ensemble au détriment des cinétiques de réoxydation. Après cyclage thermochimique en réacteur solaire, les matériaux ont montré une altération importante avec une croissance importante des grains de CeO_2, et la disparition de la phase pérovskite. La comparaison des échantillons avec des mélanges de poudre traités sous CO_2 en ATG permet de mettre en cause des possibles températures excessives dans le réacteur, la stabilisation des supports à une température trop faible par le fournisseur ou des réactions parasites induites par l'eau. Des études supplémentaires de dilatométrie et microscopie dans des environnements contrôlés (vapeur d'eau, faible pO_2) sont à effectuer pour étayer cette discussion.

Des pérovskites ont également été déposées à la surface des supports membranaires de type « doigt de gant » par *dip-coating*. Suite à l'optimisation des conditions opératoires, la présence des pérovskites a permis d'augmenter les productions de CO de plus de 30%. Les résultats obtenus marquent également une avancée importante dans le domaine des réacteurs membranaires solaires en multipliant par 10 les seules performances recensées dans la littérature. Un phénomène similaire à celui-ci des mousses est observé pour les membranes. La phase pérovskite semble absorbée par la couche de CeO_2, dont les grains en surface présentent une croissance marquée (3 à 10 µm à réception puis 5 à 40 µm après thermolyse). Les mêmes hypothèses peuvent être avancées : température non contrôlée dans le réacteur, réactivité avec l'eau ou frittage des supports à trop basse température.

Références bibliographiques

[1] A. Haeussler, S. Abanades, A. Julbe, J. Jouannaux, and B. Cartoixa, "Solar thermochemical fuel production from H_2O and CO_2 splitting via two-step redox cycling of reticulated porous ceria structures integrated in a monolithic cavity-type reactor," *Energy*, vol. 201, 2020.

[2] A. Haeussler *et al.*, "Remarkable performance of microstructured ceria foams for thermochemical splitting of H_2O and CO_2 in a novel high–temperature solar reactor," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 156, pp. 311–323, 2020.

[3] A. Haeussler, S. Abanades, A. Julbe, J. Jouannaux, and B. Cartoixa, "Two-step CO_2 and H_2O splitting using perovskite-coated ceria foam for enhanced green fuel production in a porous volumetric solar reactor," *J. CO2 Util.*, vol. 41, p. 101257, 2020.

[4] M. Tou, R. Michalsky, and A. Steinfeld, "Solar-Driven Thermochemical Splitting of CO_2 and In Situ Separation of CO and O_2 across a Ceria Redox Membrane Reactor," *Joule*, vol. 1, no. 1, pp. 146–154, 2017.

[5] M. Tou, "A Membrane Reactor for the Solar Thermolysis of CO_2 and H_2 : A Thermodynamic and Experimental Analysis" Thèse de Doctorat, ETH-Zurich, Switzerland, 2019.

[6] A. Haeussler, "Production de combustibles solaires par conversion de l'eau et du CO_2 à partir de cycles thermochimiques," Thèse de Doctorat, Université de Perpignan, France, 2020.

[7] L. J. Venstrom, N. Petkovich, S. Rudisill, A. Stein, and J. H. Davidson, "The oxidation of macroporous cerium and cerium-zirconium oxide for the solar thermochemical production of fuels," *ASME 2011 5th Int. Conf. Energy Sustain. ES 2011*, no. PARTS A, B, AND C, pp. 1585–1593, 2011.

[8] S. G. Rudisill *et al.*, "Enhanced oxidation kinetics in thermochemical cycling of CeO_2 through templated porosity," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 4, pp. 1692–1700, 2013.

[9] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, and N. Miyoshi, "NO(x) storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 25, no. 2–3, pp. 115–124, 2000.

[10] G. C. Koltsakis and A. M. Stamatelos, "Catalytic automotive exhaust aftertreatment," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–39, 1997.

[11] H. S. Gandhi, G. W. Graham, and R. W. McCabe, "Automotive exhaust catalysis," *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 433–442, 2003.

[12] H. Shinjoh, "Rare earth metals for automotive exhaust catalysts," *J. Alloys Compd.*, vol. 408–412, pp. 1061–1064, 2006.

[13] C. Agrafiotis *et al.*, "Solar water splitting for hydrogen production with monolithic reactors," *Sol. Energy*, vol. 79, no. 4, pp. 409–421, 2005.

[14] M. Roeb *et al.*, "Solar hydrogen production by a two-step cycle based on mixed iron oxides," *J. Sol. Energy Eng. Trans. ASME*, vol. 128, no. 2, pp. 125–133, 2006.

[15] N. Gokon, T. Hasegawa, S. Takahashi, and T. Kodama, "Thermochemical two-step water-splitting for hydrogen production using Fe-YSZ particles and a ceramic foam device," *Energy*, vol. 33, no. 9, pp. 1407–1416, 2008.

[16] W. C. Chueh *et al.*, "High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO_2 and H_2O using nonstoichiometric ceria," *Science (80-.).*, vol. 330, no. 6012, pp. 1797–1801, 2010.

[17] P. Furler, J. Scheffe, M. Gorbar, L. Moes, U. Vogt, and A. Steinfeld, "Solar thermochemical CO_2 splitting utilizing a reticulated porous ceria redox system," *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 11, pp. 7051–7059, 2012.

[18] C. Agrafiotis, S. Tescari, M. Roeb, M. Schmücker, and C. Sattler, "Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 3: Cobalt oxide monolithic porous structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers," *Sol. Energy*, vol. 114, pp. 459–475, 2015.

[19] S. Ackermann, M. Takacs, J. Scheffe, and A. Steinfeld, "Reticulated porous ceria undergoing thermochemical reduction with high-flux irradiation," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 107, pp. 439–449, 2017.

[20] D. Marxer *et al.*, "Demonstration of the entire production chain to renewable kerosene via solar

thermochemical splitting of H_2O and CO_2," *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 3241–3250, 2015.

[21] P. Furler *et al.*, "Thermochemical CO_2 splitting via redox cycling of ceria reticulated foam structures with dual-scale porosities," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 22, pp. 10503–10511, 2014.

[22] P. Furler, J. R. Scheffe, and A. Steinfeld, "Syngas production by simultaneous splitting of H_2O and CO_2via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 6098–6103, 2012.

[23] N. Gokon, T. Kodama, N. Imaizumi, J. Umeda, and T. Seo, "Ferrite/zirconia-coated foam device prepared by spin coating for solar demonstration of thermochemical water-splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 2014–2028, 2011.

[24] M. Scheffler and P. Colombo, "Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications," *Cell. Ceram. Struct. Manuf. Prop. Appl.*, pp. 1–645, 2006.

[25] F. A. Costa Oliveira, M. A. Barreiros, S. Abanades, A. P. F. Caetano, R. M. Novais, and R. C. Pullar, "Solar thermochemical CO_2 splitting using cork-templated ceria ecoceramics," *J. CO2 Util.*, vol. 26, no. June, pp. 552–563, 2018.

[26] F. A. Costa Oliveira *et al.*, "High performance cork-templated ceria for solar thermochemical hydrogen productionviatwo-step water-splitting cycles," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 6, pp. 3077–3089, 2020.

[27] A. Haeussler *et al.*, "Solar Redox Cycling of Ceria Structures Based on Fiber Boards, Foams, and Biomimetic Cork-Derived Ecoceramics for Two-Step Thermochemical H2O and CO2Splitting," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 7, pp. 9037–9049, 2020.

[28] A. Vivet, "Développement de membranes céramiques pour la production de gaz de synthèse – Compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène" Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 2011.

[29] P. M. Geffroy, A. Vivet, L. Guironnet, N. Richet, F. Rossignol, and T. Chartier, "Perovskite foams used in combination with dense ceramic membranes for oxygen transport membrane applications," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 16, pp. 19831–19835, 2018.

[30] J. E. Noring, R. B. Diver, and E. A. Fletcher, "Hydrogen and oxygen from water-V. the ROC system," *Energy*, vol. 6, no. 2, pp. 109–121, 1981.

[31] R. V. Franca, A. Thursfield, and I. S. Metcalfe, "$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ microtubular membranes for hydrogen production from water splitting," *J. Memb. Sci.*, vol. 389, pp. 173–181, 2012.

[32] A. Evdou, V. Zaspalis, and L. Nalbandian, "La1-xSrxFeO3-δ perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas," *Fuel*, vol. 89, no. 6, pp. 1265–1273, 2010.

[33] U. (Balu) Balachandran, T. H. Lee, and S. E. Dorris, "Hydrogen production by water dissociation using mixed conducting dense ceramic membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 4, pp. 451–456, 2007.

[34] X. Y. Wu, L. Chang, M. Uddi, P. Kirchen, and A. F. Ghoniem, "Toward enhanced hydrogen generation from water using oxygen permeating LCF membranes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 15, pp. 10093–10107, 2015.

[35] W. Fang, F. Steinbach, Z. Cao, X. Zhu, and A. Feldhoff, "A Highly Efficient Sandwich-Like Symmetrical Dual-Phase Oxygen-Transporting Membrane Reactor for Hydrogen Production by Water Splitting," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 55, no. 30, pp. 8648–8651, Sep. 2016.

[36] A. V. Kovalevsky *et al.*, "Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 68–80, Sep. 2011.

[37] P. M. Geffroy, Y. Hu, A. Vivet, T. Chartier, and G. Dezanneau, " Determination of Oxygen Diffusion Coefficients in $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Ga_yO_{3-\delta}$ Perovskites Using Oxygen Semi-Permeation and Conductivity Relaxation Methods ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 3, pp. F153–F160, 2014.

[38] K. Watanabe, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimanoe, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, "Oxygen permeation of a dense/porous asymmetric membrane using $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_{3-\delta}$-$BaFe_{0.975}Zr_{0.025}O_{3-\delta}$ system," *Chem. Lett.*, vol. 38, no. 1, pp. 94–95, 2009.

[39] J. Sunarso *et al.*, "Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 320, no. 1–2. pp. 13–41, 2008.

[40] H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, "Dense ceramic membranes for oxygen separation," in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, vol. 4, no. C, A. J. Burggraaf and L. Cot,

Eds. 1996, pp. 435–528.

[41] A. Julbe, M. Drobek, and A. Ayral, "About the role of adsorption in inorganic and composite membranes," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 24, pp. 88–97, 2019.

[42] D. Han, X. Tan, Z. Yan, Q. Li, and S. Liu, "New morphological $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\alpha}$ hollow fibre membranes with high oxygen permeation fluxes," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 1, pp. 431–437, 2013.

[43] M. Morales, F. Espiell, and M. Segarra, "Performance and stability of $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 12, pp. 6454–6461, 2014.

[44] T. Nakamura, G. Petzow, and L. J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase $LaBO_3$ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results," *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, no. 5, pp. 649–659, 1979.

[45] M. Orfila, M. Linares, R. Molina, J. Á. Botas, R. Sanz, and J. Marugán, "Perovskite materials for hydrogen production by thermochemical water splitting," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 42, pp. 19329–19338, Sep. 2016.

[46] M. Orfila, M. Linares, R. Molina, J. Á. Botas, J. Marugán, and R. Sanz, "Thermochemical hydrogen production using manganese cobalt spinels as redox materials," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 19, pp. 13532–13543, 2017.

[47] J. H. Joo, K. S. Yun, J. H. Kim, Y. Lee, C. Y. Yoo, and J. H. Yu, "Substantial Oxygen Flux in Dual-Phase Membrane of Ceria and Pure Electronic Conductor by Tailoring the Surface," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 27, pp. 14699–14707, 2015.

[48] H. Hayashi *et al.*, "Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria," *Solid State Ionics*, vol. 132, no. 3, pp. 227–233, 2000.

[49] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, and A. Ahmad-Khanlou, "Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes," *Solid State Ionics*, vol. 138, no. 1–2, pp. 79–90, 2000.

[50] T. Liu *et al.*, "A dual-phase bilayer oxygen permeable membrane with hierarchically porous structure fabricated by freeze-drying tape-casting method," *J. Memb. Sci.*, vol. 520, pp. 354–363, 2016.

[51] E. Perry Murray and S. A. Barnett, "$(La,Sr)MnO_3$-$(Ce,Gd)O_{2-x}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 143, no. 3–4, pp. 265–273, Jul. 2001.

[52] X. Zhang *et al.*, "Insight into the oxygen reduction reaction on the LSM|GDC interface of solid oxide fuel cells through impedance spectroscopy analysis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 13, pp. 4945–4952, 2016.

[53] V. V Kharton *et al.*, "Oxygen permeability of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$-delta-$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$-delta composite membranes," *J. Electrochem. Soc.*, 2000.

[54] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele, "Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 597–605, 1992.

[55] I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, and M. Dokiya, "Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO3±δ," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, no. PART 2, pp. 1197–1201, Jul. 1996.

[56] A. Belzner, T. M. Gür, and R. A. Huggins, "Oxygen chemical diffusion in strontium doped lanthanum manganites," *Solid State Ionics*, vol. 57, no. 3–4, pp. 327–337, 1992.

[57] P. Lemes-Rachadel, G. S. Garcia, R. A. F. Machado, D. Hotza, and J. C. D. Da Costa, "Current developments of mixed conducting membranes on porous substrates," *Mater. Res.*, vol. 17, no. 1, pp. 242–249, Sep. 2014.

[58] J.-J. Choi, W. Qin, M. Liu, and M. Liu, "Preparation and Characterization of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-\delta}$ (LSM) Thin Films and LSM/LSCF Interface for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 10, pp. 3340–3345, Sep. 2011.

[59] S. Hamakawa, L. Li, A. Li, and E. Iglesia, "Synthesis and hydrogen permeation properties of membranes based on dense $SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-\alpha}$ thin films," *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 1–2, pp. 71–81, 2002.

[60] S. Araki, Y. Hoshi, S. Hamakawa, S. Hikazudani, and F. Mizukami, "Synthesis and characterization of mixed ionic-electronic conducting $Ca_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-\alpha}$ thin film," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 33–34, pp. 1740–1745, 2008.

[61] W. Schafbauer, N. H. Menzler, and H. P. Buchkremer, "Tape casting of anode supports for solid oxide fuel cells at Forschungszentrum Jülich," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 125–135, 2014.

[62] Z. Salehi *et al.*, "Spin-Coated $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ Electrolyte on Infiltrated Anodes for Direct Methane Fuel Cells," *ECS Trans.*, vol. 57, no. 1, pp. 1371–1378, 2013.

[63] G. Etchegoyen, T. Chartier, and P. Del-Gallo, "An architectural approach to the oxygen permeability of a $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Ga_{0.1}O_{3-\delta}$ perovskite membrane," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 26, no. 13, pp. 2807–2815, 2006.

[64] L. W. Chu, K. N. Prakash, M. T. Tsai, and I. N. Lin, "Dispersion of nano-sized $BaTiO_3$ powders in nonaqueous suspension with phosphate ester and their applications for MLCC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, no. 6, pp. 1205–1212, 2008.

[65] S. Abhinay, R. Mazumder, A. Seal, and A. Sen, "Tape casting and electrical characterization of $_{0.5}Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_{3-0.5}(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BZT–$_{0.5}$BCT) piezoelectric substrate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 13, pp. 3125–3137, 2016.

[66] G. S. Godoi and D. P. F. de Souza, "Electrical and microstructural characterization of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSM), $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_2$ (CY) and LSM-CY composites," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 140, no. 1–2, pp. 90–97, May 2007.

[67] B. Huang *et al.*, "Performance of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ perovskite-structure anode material at lanthanum gallate electrolyte for IT-SOFC running on ethanol fuel," *J. Power Sources*, vol. 167, no. 1, pp. 39–46, 2007.

[68] R. Fernández-González, T. Molina, S. Savvin, R. Moreno, A. Makradi, and P. Núñez, "Characterization and fabrication of LSCF tapes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 4, pp. 953–959, 2014.

[69] P. L. Rachadel, D. F. Souza, E. H. M. Nunes, J. C. D. da Costa, W. L. Vasconcelos, and D. Hotza, "A novel route for manufacturing asymmetric BSCF-based perovskite structures by a combined tape and freeze casting method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 37, no. 16, pp. 5249–5257, 2017.

[70] A. C. del Álamo, C. González, M. I. Pariente, R. Molina, and F. Martínez, "Fenton-like catalyst based on a reticulated porous perovskite material: Activity and stability for the on-site removal of pharmaceutical micropollutans in a hospital wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 401, 2020.

[71] D. Montinaro, M. Bertoldi, and V. M. Sglavo, "Synthesis and Processing of Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells Anode Fabrication," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 1864–1868, 2006.

[72] R. Faure, "Elaboration de catalyseurs supportés à architectures multiéchelles contrôlées pour les procédés de vaporeformage," p. 265, 2010.

[73] M. Shi *et al.*, "Preparation of electrolyte foils $La_{0.85}Sr_{0.15}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_{2.85}$ (LSGM) by means of tape casting," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 169, no. 2, pp. 179–183, 2005.

[74] S. Y. Jeon *et al.*, "Oxygen permeation through dense $La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ perovskite membranes: Catalytic effect of porous La0.1Sr0.9Co0.8Fe0.2O3-δ layers," *Ceramics International*, vol. 41, no. 6. pp. 7446–7452, 2015.

[75] K. S. Lee, S. Lee, J. W. Kim, and S. K. Woo, "Enhancement of oxygen permeation by $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3\delta}$ coating in," *Desalination*, vol. 147, no. 1–3. pp. 439–444, 2002.

[76] D. L. Meixner and R. A. Cutler, "Sintering and mechanical characteristics of lanthanum strontium manganite," *Solid State Ionics*, vol. 146, no. 3–4, pp. 273–284, Feb. 2002.

[77] J. Yim, "Preparation of oxygen permeable gastight disk-type perovskite membranes by dry pressing" Thèse de Doctorat, Aalto University, Finland, 2018.

[78] J. L. Paterson, A. Hardacre, P. Li, and M. A. Rao, "Rheology and granule size distributions of corn starch dispersions from two genotypes and grown in four regions," *Food Hydrocoll.*, vol. 15, no. 4–6, pp. 453–459, 2001.

[79] S. Horstmann, M. Belz, M. Heitmann, E. Zannini, and E. Arendt, "Fundamental Study on the Impact of Gluten-Free Starches on the Quality of Gluten-Free Model Breads," *Foods*, vol. 5, no. 4, p. 30, 2016.

[80] A. Salam, L. Lucia, and H. Jameel, "Starch Derivatives that Contribute Significantly to the Bonding and Antibacterial Character of Recycled Fibers," *ACS Omega*, vol. 3, no. 5, pp. 5260–5265, 2018.

[81] J. Fleig, H. R. Kim, J. Jamnik, and J. Maier, "Oxygen reduction kinetics of Lanthanum Manganite (LSM) model cathodes: Partial pressure dependence and rate-limiting steps," *Fuel Cells*, vol. 8, no. 5, pp. 330–337, 2008.

[82] L. Gómez, J. Escobar, M. T. Colomer, and R. Moreno, "Manufacture of YSZ-LSM semi-cell by colloidal processing," *Mater. Sci. Forum*, vol. 727–728, pp. 746–751, Sep. 2012.

[83] X.-Y. Y. Wu, A. F. Ghoniem, and M. Uddi, "Enhancing co-production of H_2 and syngas via water splitting

and POM on surface-modified oxygen permeable membranes," *AIChE J.*, vol. 62, no. 12, pp. 4427–4435, Sep. 2016.

[84] H. Naganuma and U. M. De Physique, "Structural and Magnetic properties of non-stoichiometric Mn-poor $LaSrMnO_3$ Graduate School of Engineering , Tohoku University , Sendai 980-8579 , Japan," vol. 33, 2016.

[85] M. Belmeguenai *et al.*, "Temperature dependence of magnetic properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / $SrTiO_3$ thin films on silicon substrates," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. 5, pp. 0–8, 2010.

[86] J. Mera, M. Mera, C. Cordoba, O. Paredes, and O. Morán, "$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles synthesized via the (Pechini) polymeric precursor method," *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 26, no. 7, pp. 2553–2556, 2013.

[87] N. D. Thorat *et al.*, "Enhanced colloidal stability of polymer coated $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ nanoparticles in physiological media for hyperthermia application," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 111, pp. 264–269, 2013.

[88] L. Gómez, M. T. Colomer, J. Escobar, and R. Moreno, "Manufacture of a non-stoichiometric LSM cathode SOFC material by aqueous tape casting," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1137–1143, Oct. 2013.

[89] R. Epherre *et al.*, "Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: About the suitability of an aqueous combustion synthesis route," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 12, pp. 4393–4401, 2011.

[90] S. V. Jadhav *et al.*, "Studies on colloidal stability of PVP-coated LSMO nanoparticles for magnetic fluid hyperthermia," *New J. Chem.*, vol. 37, no. 10, pp. 3121–3130, 2013.

[91] S. Ramanathan, P. K. Singh, M. B. Kakade, and P. K. De, "Synthesis and processing of lanthanum strontium manganite ($La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$) powder by co-precipitation technique," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 9, pp. 3207–3210, 2004.

[92] K. J. Albrecht, G. S. Jackson, and R. J. Braun, "Thermodynamically consistent modeling of redox-stable perovskite oxides for thermochemical energy conversion and storage," *Appl. Energy*, vol. 165, pp. 285–296, 2016.

Chapitre VI : Etude de la semi-perméation d'oxygène à haute température à travers les membranes en LSM

Sommaire

1. Introduction 169
2. Rappels théoriques et bibliographiques sur le transport d'oxygène à travers les membranes céramiques denses 170
2.1. Principe général des membranes conductrices mixtes ionique-électroniques 170
2.2. Mécanismes contrôlant la perméation d'oxygène 171
2.2.1. Diffusion ionique et électronique dans le matériau – Théorie de Wagner 171
2.2.2. Echanges de surface de l'oxygène 174
2.2.3. Notion d'épaisseur critique 174
2.3. Matériaux pour la réalisation de membranes MIEC 175
2.3.1. Fluorites et pérovskites 175
2.3.2. Cas particulier du LSM 176
3. Modélisation du transport d'oxygène à travers une membrane LSM 177
3.1. Rappels sur les modèles antérieurs 177
3.1.1. Premiers modèles pour la prédiction de la non-stœchiométrie 177
3.1.2. Modèle de Poulsen 178
3.2. Application à la phase $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ 179
3.2.1. Calcul des constantes de réaction 179
3.2.2. Courbes de van't Hoff 181
3.2.3. Conductivité ionique 182
3.2.4. Flux de semi-perméation d'oxygène 184
4. Résultats expérimentaux issus des analyses de semi-perméation d'oxygène sur les membranes LSM 186
4.1. Influence de la température sur le flux d'oxygène 186
4.1.1. Résultats bruts 186
4.1.2. Correction des fuites pour les mesures de semi-perméation d'oxygène. 187
4.2. Influence du débit du gaz de balayage sur le flux d'oxygène 189
4.3. Influence du taux de strontium sur le flux d'oxygène 190
4.4. Comparaison avec le transport d'oxygène mesuré pour une membrane en cérine 191
4.5. Confrontation des résultats expérimentaux obtenus pour la membrane LSM55 avec ceux prédits par le modèle de Poulsen 193
5. Conclusion 195
Références bibliographiques 196

1. Introduction

Le fonctionnement d'un réacteur solaire continu isotherme à membrane, pour la dissociation de H_2O et/ou CO_2 en H_2 et/ou CO à haute température, requiert la mise en œuvre de matériaux conducteurs mixtes ioniques-électroniques (MIEC) adéquats. La membrane sert de barrière physique permettant de séparer les deux milieux réactionnels où s'opèrent la réduction et l'oxydation, et intervient directement dans les processus redox se produisant sur chacune des faces de la membrane (cf. Chapitre I). Le volume de la membrane MIEC permet, quant à lui, le transport des porteurs de charges : ions oxygène et électrons.

Les pérovskites de formulation $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) sont bien adaptées pour ce type d'application à haute température. Comme démontré dans les chapitres précédents ces matériaux sont de bons candidats pour la dissociation de CO_2 ou H_2O par cyclage thermochimique, tant sous forme de poudres divisées que de couche supportée sur des mousses macroporeuses en cérine. A notre connaissance, les performances de ces matériaux sous forme de membranes denses n'ont jamais été étudiées pour ces applications de dissociation à haute température (> 1000 °C) en réacteur solaire. De plus, le transport de l'oxygène à des températures supérieures à 1000 °C dans des membranes pérovskites LSM denses avec un taux de Sr supérieur à 40 at.% n'a jamais été reporté dans la littérature.

Dans un tel procédé, il existe des limitations thermodynamiques liées à la réaction de dissociation (température, pression globale…) qui sont indépendantes du matériau choisi et qui limitent la conversion des gaz oxydants (H_2O et/ou CO_2) [1], [2]. Cependant, des flux d'oxygène suffisamment élevés permettent de réduire la pression partielle d'oxygène du côté alimentation où a lieu la réaction d'oxydation du matériau avec l'oxydant conduisant à la dissociation des molécules : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$ ou $CO_2 \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + CO$. Ainsi, le système membranaire peut permettre de déplacer l'équilibre chimique de la thermolyse [3] et de maximiser la conversion.

Dans ce contexte, ce chapitre vise à quantifier les flux d'oxygène accessibles pour des membranes denses LSM dans les conditions de température de l'application thermochimique solaire (1200 – 1600 °C), puis de les comparer avec les données disponibles dans la littérature.

La différence notable entre les températures de fonctionnement envisagées pour le réacteur solaire (1200 – 1600 °C) et celles atteignables sur l'appareillage de mesure de perméation disponible au laboratoire (ProboStat®, 1200 °C), nous a menés à mettre en place un modèle théorique permettant d'extrapoler les données de 1200°C à 1600°C. Les calculs sont basés sur un modèle de distribution aléatoire des défauts [4]–[6] et sur les rares données disponibles dans la littérature sur la non-stœchiométrie et la diffusion de l'oxygène dans le matériau LSM [7]–[10].

Plusieurs séries de mesures de semi-perméabilité d'oxygène sous un gradient air/N_2 ont été réalisées avec des membranes denses $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ entre 600 et 1200 °C. L'influence des paramètres opératoires tels que la température de mesure, le taux de Sr et le débit du gaz de balayage (et donc le gradient chimique entre les deux côtés de la membrane), a été étudiée. Les résultats obtenus ont pu être confrontés à ceux fournis par le modèle établi pour en vérifier la justesse.

In fine, les flux d'oxygène à travers les membranes LSM ont été comparés à ceux publiés dans la littérature pour les membranes CeO_2 [1], [2], la cérine étant le seul matériau testé à ce jour dans les réacteurs solaires à membrane.

2. Rappels théoriques et bibliographiques sur le transport d'oxygène à travers les membranes céramiques denses

2.1. Principe général des membranes conductrices mixtes ionique-électroniques

L'extraction de l'oxygène avec des membranes denses est une méthode attractive pour la production d'oxygène pur à partir de l'air [11], [12], mais aussi pour la production de H_2 à partir de H_2O [13], [14], ou de CO à partir de CO_2 [15]. L'utilisation directe de l'air pour alimenter les réacteurs d'oxydation partielle du méthane (procédé POM) [16], [17] présente un énorme intérêt économique et explique les nombreux développements menés autour des réacteurs à membranes denses conductrices mixtes dans les projets industriels. Dans le cas de la dissociation thermochimique solaire, la membrane céramique dense permet, à haute température, de séparer l'oxygène de l'eau et/ou du CO_2 lors de la production de H_2 et/ou CO.

Le principe du transport sélectif de l'oxygène dans ces membranes denses repose sur l'existence de sites cristallographiques vacants (lacunes, notées $V_O^{\bullet\bullet}$) dans le sous-réseau d'oxygène du matériau membranaire. A haute température, les ions oxygène deviennent mobiles et diffusent à travers la membrane. La migration des ions a lieu dans les sites vacants environnants (lacunes d'oxygène). Deux types de membranes céramiques denses conductrices ioniques peuvent être distingués : les électrolytes solides et les membranes à conductivité mixte ionique-électronique.

Contrairement aux électrolytes solides pour lesquels la conductivité est majoritairement ionique, les membranes conductrices mixtes (MIEC – *Mixed Ionic-Electronic Conducting Membranes*) présentent une conductivité électronique importante. Grâce à cela, les membranes MIEC n'ont pas besoin de circuit électrique externe pour assurer le nécessaire contre-courant d'électrons (Figure 98).

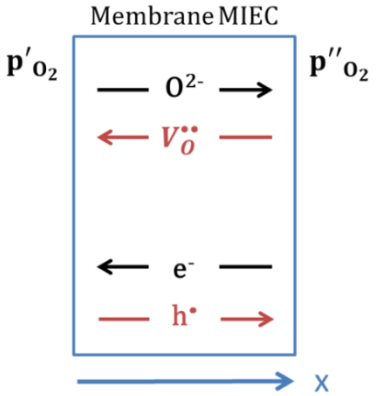


Figure 98 : Principe général de fonctionnement d'une membrane céramique dense conductrice mixte ionique-électronique (MIEC).

Si une membrane MIEC est placée dans un gradient de pressions partielles d'oxygène (Δp_{O_2}), les ions migrent naturellement du côté riche vers le côté pauvre en oxygène. La sélectivité du transport de l'oxygène est assurée si la membrane est dense et parfaitement scellée. La dissociation et ionisation du dioxygène en anions O^{2-} se produit à la surface du matériau, du côté où la pression partielle p_{O_2}est élevée (alimentation). Le flux d'ions est compensé par un flux simultané de porteurs de charges électriques (électrons e^- et/ou trous $h^\bullet$). Arrivés du côté où p_{O_2} est faible (perméat), les anions O^{2-} se séparent des électrons et se recombinent entre eux pour former O_2.

2.2. Mécanismes contrôlant la perméation d'oxygène

Le transport d'oxygène à travers une membrane dense MIEC peut être décrit en trois étapes majeures successives (Figure 99) :

- Les réactions d'échange de surface à l'interface 1.
- La diffusion en volume (*bulk diffusion*) des porteurs de charge dans la membrane (ions oxygène, électrons et trous).
- Les réactions d'échange de surface à l'interface 2.

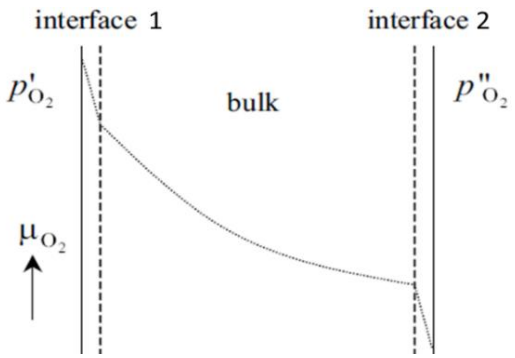


Figure 99 : Différents gradients de pression partielle en oxygène lors de la perméation d'oxygène à travers une membrane dense (figure adaptée de van der Haar [18]).

Parmi ces différentes étapes, le processus le plus lent est considéré comme limitant pour le processus global (et donc pour le flux de perméation). Les mécanismes mis en jeu sont décrits ci-dessous.

2.2.1. Diffusion ionique et électronique dans le matériau – Théorie de Wagner

En conditions stationnaires, les charges se déplaçant à travers la membrane se compensent. Ceci se traduit par l'équation (1) faisant intervenir les charges z_i et les flux j_i :

$$\sum_{i=1}^{n} z_i j_i = 0 \qquad (1)$$

En se limitant à une diffusion à une seule dimension, selon la direction x perpendiculaire à la membrane, le flux de l'espèce i peut être décrit par :

$$j_i = -\frac{\sigma_i}{z_i^2 F^2}\frac{\partial \eta_i}{\partial x} \qquad (2)$$

où σ_i est la conductivité des espèces, F la constante de Faraday, et η_i le potentiel électrochimique, défini par $\eta_i = \mu_i + z_i F\phi$ avec μ_i le potentiel chimique et ϕ le potentiel électrique. Le potentiel électrique peut être négligé dans les conditions stationnaires en considérant l'absence d'accumulation de charges et l'électroneutralité du système.

Si on considère comme seuls porteurs de charges les ions O^{2-}, les trous $h^{\bullet}$ et les électrons e^-, les équilibres chimiques suivants sont à considérer :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- = O^{2-} \tag{3}$$

$$e^- + h^{\bullet} = recombinaison\ (disparition\ des\ charges) \tag{4}$$

ou, selon la notation de Kröger et Vink [19] (cf. chapitre III) :

$$\frac{1}{2}O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e' = O_O^x \tag{5}$$

où $V_O^{\bullet\bullet}$ représente les lacunes d'oxygène, O_O^x l'oxygène dans sa position normale et e' les électrons échangés.

En combinant les équations (1) et (2) appliquées à ces espèces, on peut écrire :

$$j_{O^{2-}} = -\frac{\sigma_{O^{2-}}(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet})}{z_{O^{2-}}^2 F^2(\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet})}\left(\frac{\partial \mu_{O^{2-}}}{\partial x} - \frac{z_{O^{2-}}}{z_{e^-}}\frac{\sigma_{e^-}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet}} - \frac{z_{O^{2-}}}{z_{h^\bullet}}\frac{\sigma_{h^\bullet}}{\sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet}}\frac{\partial \mu_{h^\bullet}}{\partial x}\right) \tag{6}$$

En conditions stationnaires, l'activité liée aux réactions (3) et (4) est nulle. Les potentiels chimiques des espèces se compensent donc et les équations (7) et (8) sont obtenues :

$$\frac{1}{2}\frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial x} = \frac{\partial \mu_{O^{2-}}}{\partial x} - 2\frac{\partial \mu_{e^-}}{\partial x} \tag{7}$$

$$\frac{\partial \mu_{e^-}}{\partial x} = -\frac{\partial \mu_{h^\bullet}}{\partial x} \tag{8}$$

En considérant $z_{O^{2-}} = -2$, $z_{e^-} = -1$ et $z_{h^+} = +1$, l'équation précédente peut s'écrire :

$$j_{O^{2-}} = \frac{\sigma_{O^{2-}}(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet})}{8(\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet})F^2}\frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial x} \tag{9}$$

Les interfaces sont exposées aux pressions partielles d'oxygène hautes p'_{O_2} et basses p''_{O_2}. Le potentiel chimique de l'oxygène s'écrit : $\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RTlnp_{O_2}$, où $\mu_{O_2}^0$ est le potentiel chimique standard à la température T et R, la constante des gaz parfaits. Si on considère $j_{O_2} = \frac{1}{2}j_{O^{2-}}$, alors le flux d'oxygène traversant la membrane s'écrit :

$$j_{O_2} = \frac{1}{16F^2L}\int_{\ln p''_{O_2}}^{\ln p'_{O_2}} \frac{\sigma_{O^{2-}}(\sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet})}{\sigma_{O^{2-}} + \sigma_{e^-} + \sigma_{h^\bullet}} d\ln p_{O_2} \tag{10}$$

Cette équation, appelée équation de Wagner, peut être simplifiée en équation (11) en considérant $\sigma_{el} = \sigma_{e^-} + \sigma_{h^+}$. Cette approche a été initialement utilisée par Wagner pour décrire la croissance de couches d'oxydes à la surface des métaux [20].

$$j_{O_2} = \frac{1}{4^2F^2L}\int_{\ln p''_{O_2}}^{\ln p'_{O_2}} \frac{\sigma_{ion}\sigma_{el}}{\sigma_{ion}+\sigma_{el}} d\ln p_{O_2} \tag{11}$$

Pour des conducteurs mixtes où la conductivité électronique prédomine ($\sigma_e >> \sigma_{ion}$), comme dans le cas des pérovskites, l'intégrale de l'équation (11) ne met alors en jeu que σ_{ion} en fonction de p_{O_2}. En effet, c'est la conductivité ionique qui devient limitante, et l'équation devient alors :

$$j_{O_2} = \frac{1}{4^2F^2L}\int_{\ln p''_{O_2}}^{\ln p'_{O_2}} \sigma_{ion}\, d\ln p_{O_2} \tag{12}$$

Une expression plus générale de la conductivité ionique est donnée par l'équation de Nernst-Einstein. Cette expression est valable si les ions mobiles se déplacent indépendamment les uns des autres :

$$\sigma_{ion} = \frac{4F^2[V_O^{\bullet\bullet}]D_V}{RTV_m} \tag{13}$$

où D_v est le coefficient de diffusion dans les lacunes et $[V_O^{\bullet\bullet}]$ la non-stœchiométrie en oxygène. La conductivité ionique est alors proportionnelle à la concentration des lacunes.

Souvent, les expériences d'échange isotopique [21] donnent des valeurs du coefficient de diffusion des porteurs de charge et non des lacunes. Comme les conductivités des anions oxygène et des lacunes sont les mêmes, la relation d'équilibre (14) en découle :

$$[V_O^{\bullet\bullet}]D_V = [O_O^x]D_O \tag{14}$$

où D_o est le coefficient d'autodiffusion du matériau et $[O_O^x]$ la concentration des porteurs de charge.

Parfois, c'est le coefficient de diffusion du traceur ^{18}O (D*) qui est donné [22]. La relation entre D* et D_o est donnée par l'équation (15) :

$$D_o = \frac{D^*}{f} \tag{15}$$

où f est un coefficient de corrélation, égal à 0,69 pour les pérovskites [23], [24].

Dans le cas le plus simple, si σ_{ion} est considéré comme constant, alors l'équation (16) peut être dérivée de l'équation (12) :

$$j_{O_2} = \frac{RT}{4^2F^2L}\sigma_{ion}\ln\frac{p'_{O_2}}{p''_{O_2}} \tag{16}$$

Ce raisonnement n'est toutefois pas très réaliste pour des systèmes complexes comme les pérovskites dopées avec Sr, Co ou Fe. En effet, dans ce cas, la conductivité ionique de l'oxygène dans un régime de pression p_{O_2} limité montre souvent une dépendance à une loi de puissance ($p_{O_2}^n$). En utilisant une loi de puissance, la conductivité ionique peut être exprimée par $\sigma_{ion} = cp_{O_2}^n$ où c (ou σ_{ion}^0) et n sont des constantes. Ces constantes peuvent être déterminées en traçant, par exemple, $\log\sigma_{ion} = \sigma_{ion}^0 + n\log p_{O_2}$. Dans ce cas, l'équation de Wagner (12) peut être intégrée comme suit :

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{4^2F^2L}\int_a^b cp_{O_2}^n d\ln(p_{O_2}) \tag{17}$$

$$j_{O_2} = \frac{RT}{4^2F^2L}\frac{c}{n}(p_{O_2}'^n - p_{O_2}''^n) \tag{18}$$

2.2.2. Echanges de surface de l'oxygène

La réaction entre la surface du matériau conducteur ionique et la phase gazeuse intègre plusieurs étapes (Figure 100). Chacune de ces étapes peut être limitante pour la perméation de l'oxygène à travers la membrane. Parmi ces étapes, on peut distinguer l'adsorption $O_2 = O_{2,ads}$ à la surface, la dissociation de l'oxygène $O_{2,ads} = 2O_{ads}$ ou encore les transferts de charges $O_{ads} = O_{ads}^{-} + h^{+} = O_{ads}^{2-} + 2h^{+}$.

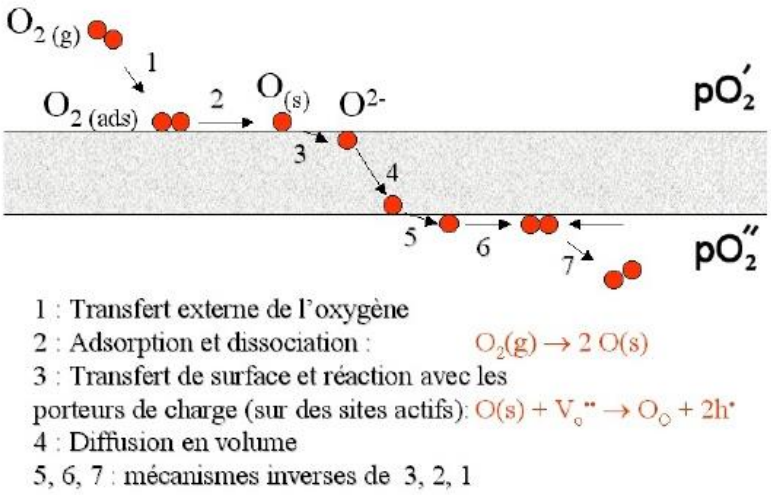


Figure 100 : Mécanismes de transport de l'oxygène à travers une membrane céramique dense à conductivité ionique, d'après Etchegoyen [25].

La membrane possédant deux interfaces gaz-solide, tous les mécanismes de surface impliqués d'un côté de la membrane peuvent se retrouver de l'autre côté, avec un changement de sens de l'équilibre de la réaction considérée. Le paramètre utilisé pour représenter les vitesses d'échange de surface est le coefficient d'échange de surface k_o. Celui-ci peut également être obtenu par échange isotopique ^{18}O-^{16}O [22], [26]. La relation entre l'échange d'oxygène à la surface et le flux d'oxygène à travers l'interface peut être décrite par la relation (19) [18], [27] :

$$j_O^{ex} = \frac{1}{2} k_O [V_O^{\bullet\bullet}] \tag{19}$$

avec j_O^{ex} en mol $O_2.cm^{-2}.s^{-1}$.

Cette relation peut être utilisée pour les deux côtés de la membrane à condition qu'ils soient parfaitement identiques. Des rugosités de surface (e.g. dépôt d'une couche poreuse), des migrations d'éléments ou le dépôt de catalyseurs peuvent en effet fortement impacter la valeur du coefficient d'échange de surface.

2.2.3. Notion d'épaisseur critique

Le transport de l'oxygène à travers une membrane dense est donc gouverné soit par la diffusion en volume, soit par les échanges de surface. Afin de déterminer laquelle de ces deux étapes est limitante lors de la perméation d'oxygène à travers une membrane dense, Bouwmeester et Burggraaf [24] ont défini un critère appelé épaisseur critique de la membrane (L_c). Présenté comme

le rapport entre le coefficient d'autodiffusion et le coefficient d'échange de surface (équation (20)), ce paramètre permet de déterminer la frontière entre la prédominance d'un régime ou de l'autre.

$$L_c = \frac{D_O}{k_O} \tag{20}$$

L'influence de l'épaisseur de la membrane sur le flux d'oxygène est présentée sur la Figure 101. Quand l'épaisseur de la membrane est significativement plus grande que L_c ($L > 10*L_c$), le flux d'oxygène est contrôlé par la diffusion en volume. Dans le cas contraire, lorsque $10*L < L_c$, la perméation est contrôlée par les échanges de surface.

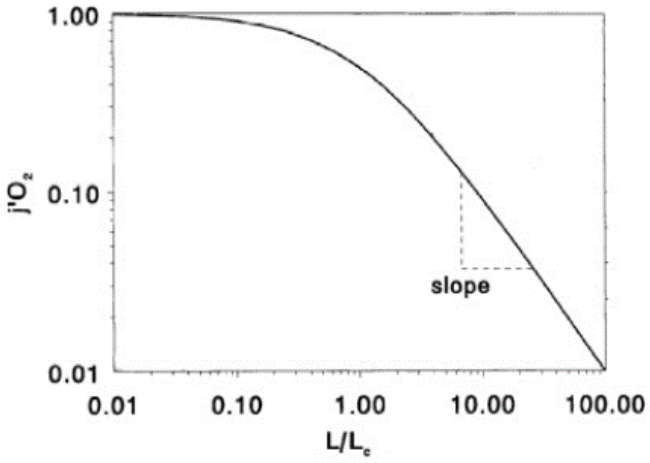


Figure 101 : Influence de l'épaisseur de la membrane sur le flux d'oxygène [24].

2.3. Matériaux pour la réalisation de membranes MIEC

2.3.1. Fluorites et pérovskites

Plusieurs types de matériaux peuvent être utilisés pour la réalisation de membranes denses pour le transport sélectif de l'oxygène. Le sujet ayant été introduit dans le chapitre V, un rappel succinct est présenté ci-dessous.

Dans des conditions de température et de p_{O_2} usuelles (T < 1000 °C, $10^{-5} < p_{O_2} < 1$ atm), les matériaux purs de structure fluorite (e.g. ZrO_2, $CeO_{2-\delta}$) possèdent des conductivités ioniques très limitées (e.g. 10^{-5} à 10^{-6} S/cm à 600 °C) [28], [29]. Ceci résulte de la faible concentration des lacunes d'oxygène dans ces matériaux. La concentration des lacunes peut être augmentée par dopage partiel avec des ions de terres rares (Gd, Tb, Sm, Er…) [29]–[32], ce qui augmente fortement la conductivité ionique des membranes denses (e.g. ~$0{,}5.10^{-3}$ S/cm pour $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_2$ à 600 °C [29]). En revanche, les flux d'oxygène restent relativement bas, compris entre 10^{-10} et 10^{-8} mol.cm^{-2}.s^{-1} en fonction des formulations et conditions de mesure. En effet, la conductivité électronique de ces matériaux est très faible dans les gammes de température et p_{O_2} usuelles et limite le procédé global de transport d'oxygène.

L'utilisation de ces matériaux pour la réalisation de membranes pour le transport d'oxygène est cependant possible dans des conditions plus réductrices résultant de températures élevées et/ou de p_{O_2} faibles. En effet, ces conditions favorisent la mobilité des ions (responsable de la conductivité ionique) et une augmentation de la conductivité électronique [33].

Les matériaux de structure pérovskite sont des candidats plus intéressants pour la réalisation de membranes MIEC car ils présentent des conductivités électroniques accrues et des flux d'oxygène supérieurs [24], [34]. Les premières études menées par Teraoka et al. [35] en 1985 ont placé les matériaux de type $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ comme des références dans le domaine des membranes pour le transport d'oxygène. Depuis, d'autres formulations de matériaux, comme par exemple $Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ [36]–[39], $SrCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ [40] ou les chromites de lanthane [41] se sont avérés plus compétitifs au niveau des flux de perméation. Les stratégies et mécanismes de dopage pour l'ensemble de ces matériaux ont été décrits dans le chapitre III.

La figure 5 permet de comparer les valeurs des flux d'oxygène rapportés dans la littérature pour quelques formulations de matériaux pérovskites ou fluorites. Il est important de noter que les résultats peuvent avoir été obtenus sous des gradients de p_{O_2} et avec des épaisseurs de membrane différents.

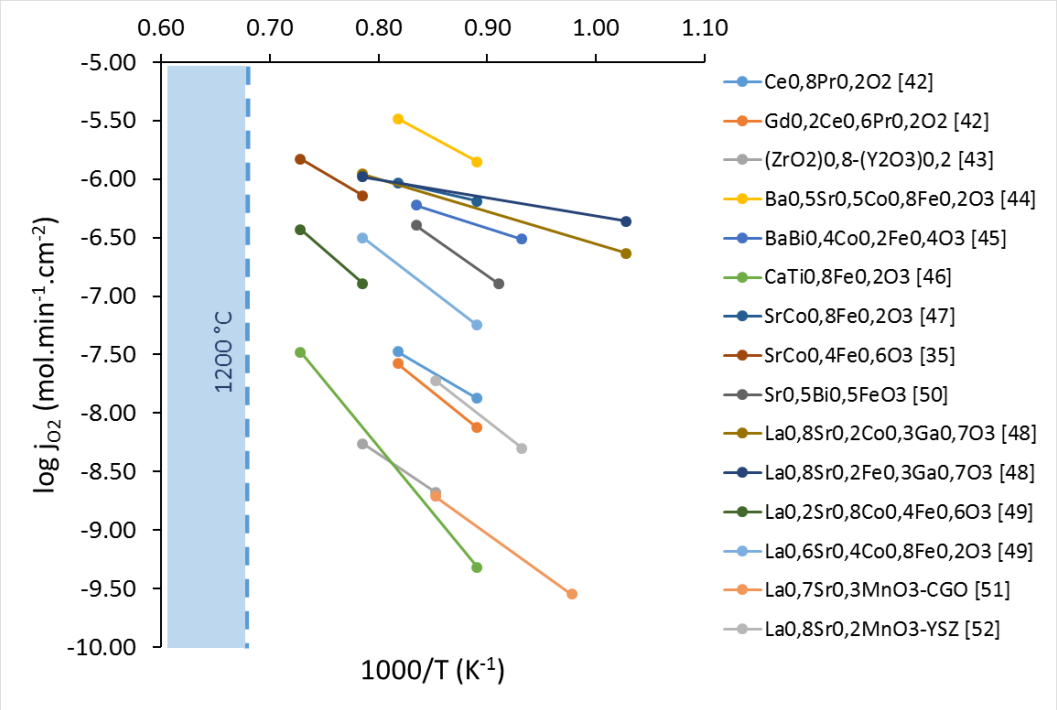


Figure 102 : Comparaison des flux de O_2 reportés dans la littérature pour plusieurs formulations de matériaux de structure fluorite et pérovskites [35], [42], [51], [52], [43]–[50]. Les épaisseurs des membranes sont comprises entre 0,5 et 2 mm sauf pour la couche mince LSM-YSZ (~150 µm) [52].

Cependant, ces matériaux ont été utilisés à des températures inférieures à 1100 °C, i.e. en-dessous de celles de l'application solaire ciblée (1200 à 1600 °C). Dans ces conditions extrêmes, les matériaux à base de cobalt sont peu stables alors que les manganites et chromites de lanthane sont des candidats bien mieux adaptés [41], [53], [54].

2.3.2. Cas particulier du LSM

L'utilisation du LSM pour la réalisation de membranes denses pour le transport sélectif de O_2 a été explorée dans les années 90. La non-stœchiométrie des matériaux a été étudiée jusqu'à 1000 °C [7], [10], [55]. Malgré l'effet positif du dopage au Sr sur la création de lacunes d'oxygène et donc sur la conductivité ionique du matériau, les performances du LSM restent nettement inférieures à celles

d'autres pérovskites telles que répertoriées sur la Figure 102 [8], [24]. Il est toutefois important de noter que ces études ne concernent pas les températures supérieures à 1000 °C, ni les taux de Sr élevés (jusqu'à 50 at.%) sur le site A [56].

A ce jour, et à notre connaissance, les seuls coefficients de diffusion et d'échange de surface disponibles, obtenus à partir d'échange isotopique ^{18}O-^{16}O, pour la formulation $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ sont ceux apportés par Carter et al. en 1992 [7]. Les analyses ont été effectuées sur une plage de température réduite (700 à 900 °C) et une épaisseur critique de 0,3 µm peut être calculée à 900 °C. Dans cette gamme de température, le transport d'oxygène est donc limité par la diffusion en volume pour la plupart des membranes. Une stratégie évidente pour augmenter les flux d'oxygène est donc de réduire l'épaisseur des membranes jusqu'à quelques microns. Une limitation dans cette approche est la nécessité de réaliser des couches minces denses sur des supports poreux assurant la tenue mécanique de l'ensemble.

La limitation du transport par la diffusion en volume implique qu'on ne peut pas attendre d'augmentation des performances des membranes en appliquant des modifications de surface (e.g. couche d'activation poreuse, rugosité de surface). Par contre, les mécanismes de transport de l'oxygène peuvent être affectés par la taille et le nombre de joints de grains au sein du matériau membranaire. La diminution de la taille des grains (typiquement obtenue par frittage SPS) est donc une option à considérer pour améliorer la perméation de l'oxygène à travers les membranes LSM, comme cela a été observé pour $BaCe_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$ [57] et $La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$ [58].

3. Modélisation du transport d'oxygène à travers une membrane LSM

3.1. Rappels sur les modèles antérieurs

Les propriétés les plus importantes des manganites de lanthane résident dans leur structure lacunaire en oxygène. C'est pourquoi ces matériaux ont déjà reçu une attention particulière afin d'étudier et modéliser leur non-stœchiométrie en oxygène.

3.1.1. Premiers modèles pour la prédiction de la non-stœchiométrie

En 1989, Kuo et al. [59] ont mesuré la non-stœchiométrie de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$, avec un excès ou un défaut d'oxygène, par ATG entre 1000 et 1200 °C. Le modèle établi, pour expliquer la non-stœchiométrie observée dans la pérovskite, était simplement basé sur la réduction de Mn^{4+} en Mn^{3+} lors de la création de lacunes.

Au début des années 1990, Roosmalen et Cordfunke [60] ont introduit la notion de coexistence de plusieurs états d'oxydation pour le manganèse. En 1993, Kofstad et Petrov [61] ont montré la dépendance de la conductivité ionique et de la stœchiométrie de LSM, avec la pression partielle d'oxygène.

C'est en se servant des données de Kuo et al. [59], de celles de Kamata et al. [53], et du modèle de Mizusaki et al. [4], que Nowotny et Rekas [5] ont proposé en 1998 un modèle pour la non-stœchiométrie de la pérovskite, dopée ou non au Sr. Dans ce modèle, les défauts sont considérés

comme aléatoirement distribués au sein du matériau (*random defect model*). Leur modèle est basé sur la présence de trois états d'oxydation pour le manganèse (+II, +III et +IV pour, respectivement, Mn', Mn^x, $Mn^\bullet$ selon la notation de Kröger et Vink [19]). Le domaine de pression partielle de O_2 (p_{O_2}) considéré va de 10^{-20} à 1 atm. Les quantités de chacun de ces ions sont reliées à la pression partielle, à la température et aux taux de dopage au strontium. Trois constantes de réaction sont proposées :

- Une constante d'oxydation K_{ox} :

$$V_O^{\bullet\bullet} + 2Mn_{Mn}^x + \frac{1}{2}O_2 = O_O^x + 2Mn_{Mn}^\bullet \quad (21)$$

$$K_{ox} = \frac{[Mn_{Mn}^\bullet]^2[O_O^x]}{[Mn_{Mn}^x]^2[V_O^{\bullet\bullet}]p_{O_2}^{0,5}} \quad (22)$$

- Une constante K_i pour la dismutation entre les trois états d'oxydation du manganèse :

$$2Mn_{Mn}^x = Mn_{Mn}^\bullet + Mn_{Mn}' \quad (23)$$

$$K_i = \frac{[Mn_{Mn}'][Mn_{Mn}^\bullet]}{[Mn_{Mn}^x]^2} \quad (24)$$

- Une constante K_S pour la formation de clusters dans le régime d'excès d'oxygène :

$$V_{La}''' + V_{Mn}''' + 6Mn_{Mn}^\bullet + 3O_O^x = 6Mn_{Mn}^x + \frac{3}{2}O_2 \quad (25)$$

$$K_S = \frac{[Mn_{Mn}^x]^6 p_{O_2}^{1.5}}{[V_{La}'''][V_{Mn}'''][Mn_{Mn}^\bullet]^6[O_O^x]^3} \quad (26)$$

Deux conclusions majeures sont alors avancées. Il ne semble pas, dans un premier temps, qu'il y ait de formation de clusters entre Mn^{2+} et les lacunes d'oxygène. Résultant de cela, et s'il y a bien un équilibre entre les trois états d'oxydation du manganèse, alors les constantes d'équilibre varient avec la teneur en strontium.

Plus récemment, en 2010, Zuev et Tsvetkov [62] ont proposé un modèle de défaut aléatoire pour $LaMnO_{3\pm\delta}$ qui semble correspondre parfaitement aux données expérimentales obtenues.

3.1.2. Modèle de Poulsen

En 2000, Poulsen [6] a proposé une procédure pour le calcul de la non-stœchiométrie de O_2 et la construction du diagramme de Kröger et Vink en utilisant un *random defect model*. Une approche mathématique est décrite dans laquelle le rapport A/B de la pérovskite peut être considéré comme différent de 1. La quantité de Sr peut être fixée, et les trois constantes d'équilibre précédemment citées peuvent être obtenues par un calcul itératif. Le modèle permet de déterminer la concentration de neuf espèces (Tableau 21) pour expliquer la non-stœchiométrie de la pérovskite en fonction de p_{O_2} et de la température.

Tableau 21 : Espèces mises en jeu dans le modèle de Poulsen.

Site A	Site B	Site O
La_{La}^x	Mn_{Mn}^x	O_O^x
Sr_{La}^x	Mn_{Mn}'	$V_O^{\bullet\bullet}$
V_{La}'''	$Mn_{Mn}^\bullet$	-
-	V_{Mn}'''	-

Trois hypothèses sont énoncées :

- (1) Les neuf espèces précédemment décrites sont les seules concernées : il n'y a pas de manganèse sur le site A, pas d'oxygène interstitiel, ni d'association entre les défauts.
- (2) Une hypothèse est posée sur le plan énergétique : il n'y a pas d'expansion du réseau et les sites occupés par l'oxygène sont tous similaires.
- (3) L'idéalité du système chimique est supposée : les concentrations sont utilisées à la place des activités.

La constante de réduction est définie par :

$$K_r = \frac{1}{K_{ox}} \tag{27}$$

La constante K_S est également redéfinie par :

$$K_S = [V_O^{\bullet\bullet}]^3 . [V_{La}'''] . [V_{Mn}'''] \tag{28}$$

Dans la modélisation de Poulsen, la non-stœchiométrie de l'oxygène est incrémentée par plusieurs petits paliers, et les concentrations des différentes espèces sont calculées selon les équations présentées dans l'article correspondant (cf. Annexe B).

3.2. Application à la phase $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$

Cette partie décrit la procédure et les calculs réalisés pour quantifier les flux d'oxygène théoriques. Dans un premier temps, la méthode mathématique de Poulsen a permis de connaître la non-stœchiométrie du matériau (δ et $V_O^{\bullet\bullet}$) via le calcul des constantes de réaction K_r et K_i et leur extrapolation jusqu'à 1600 °C. La concentration des lacunes d'oxygène $[V_O^{\bullet\bullet}]$ a ensuite été couplée aux coefficients de diffusion proposés par Carter et al. [7] pour calculer le coefficient Dv de diffusion des lacunes, puis la conductivité ionique de la pérovskite par l'équation de Nernst-Einstein (équations (13) à (15)). Finalement, l'utilisation de l'équation (11) de Wagner permet de calculer les flux d'oxygène théorique traversant la membrane LSM jusqu'à 1600 °C.

3.2.1. Calcul des constantes de réaction

Pour la réalisation d'un modèle adapté à $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ (LSM55), la non-stœchiométrie du matériau doit être connue. Les concentrations de $[V_O^{\bullet\bullet}] = \delta$ et $[O_O^x] = 3 - \delta$ doivent pouvoir être quantifiées sur une large gamme de température et de p_{O_2}.

La formulation particulière du LSM comportant 50 at.% de Sr sur le site A, a été peu étudiée en comparaison avec les formulations avec 10 à 30 at.% de Sr [63]. A notre connaissance, les seules données issues d'ATG et disponibles dans la littérature sont celles de Mizusaki et al. publiées en 2000 [10] (600 à 1200 °C, 10^{-25} à 1 atm), qui ont servi à Yang et al. en 2014 pour une extrapolation jusqu'à 1400 °C (10^{-25} à 1 atm) [9].

Les données de $[O_O^x] = 3 - \delta$ en fonction de p_{O_2} obtenues par Mizusaki et al. [10] par ATG, puis réévaluées par Yang et al. [9], ont été tracées dans un tableur Excel pour chaque température. Il est alors possible, en utilisant une régression non linéaire des moindres carrés (par exemple en utilisant le solveur du logiciel Excel) de déterminer les valeurs de K_r, K_i et K_S. Ces paramètres sont alors pris comme variables.

La concentration en oxygène $[O_O^x]$ ne dépassant jamais une valeur de 3 même à p_{O_2} élevée (cf. travaux de Yang et al. [9] et Mizusaki et al. [10] pour $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_3$), la réaction d'équilibre (26) peut être ignorée. Ceci correspond à une valeur négligeable de K_S selon le modèle de Poulsen. Il n'y a alors plus que deux variables à considérer lors de la régression non linéaire.

Les constantes K_r et K_i que nous avons calculées à partir des séries de données de Mizusaki et al. [10] et Yang et al. [9] sont présentées dans le Tableau 22. Lorsque les constantes K_r et K_i sont déterminées, la non-stœchiométrie peut être représentée sur toute la gamme de p_{O_2} pour chaque température (Figure 103).

Tableau 22 : Valeurs des constantes de réaction K_r et K_i calculées à partir des travaux de Yang et al. [9] et Mizusaki et al. [10].

T (K)	873	973	1073	1173	1273	1473	1673
1000/T (K^{-1})	1,15	1,03	0,93	0,85	0,79	0,68	0,60
K_r (Mizusaki)	$2,50.10^{-10}$	$9,00.10^{-9}$	$1,00.10^{-7}$	$1,00.10^{-6}$	$8,54.10^{-6}$	-	-
K_i (Mizusaki)	$7,75.10^{-3}$	$9,83.10^{-3}$	$1,18.10^{-2}$	$1,50.10^{-2}$	$1,80.10^{-2}$	-	-
K_r (Yang)	-	-	$8,00.10^{-8}$	-	$7,50.10^{-6}$	$1,50.10^{-4}$	$1,50.10^{-3}$
K_i (Yang)	-	-	$2,00.10^{-2}$	-	$2,50.10^{-2}$	$3,00.10^{-2}$	$3,50.10^{-2}$

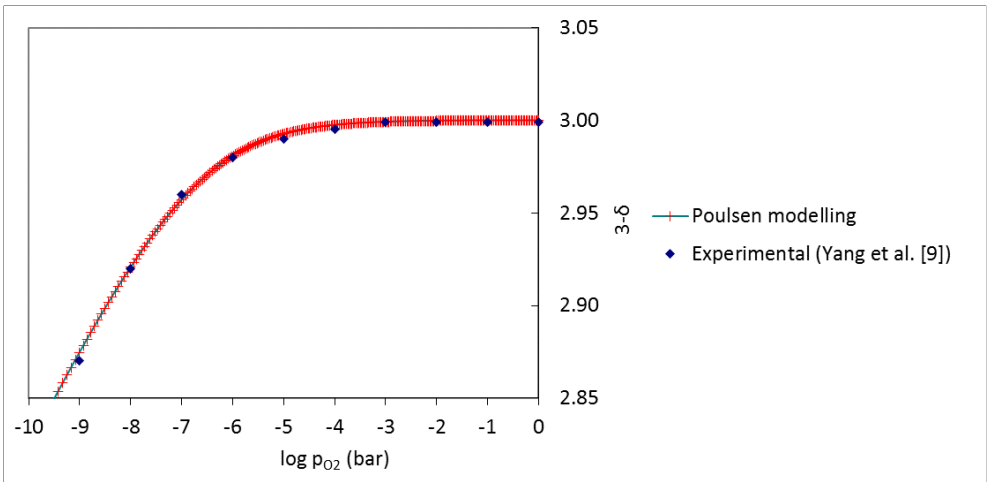


Figure 103 : Non-stœchiométrie de l'oxygène pour LSM55 calculée d'après les données de Yang et al. [9] à 1000 °C.

Les formules mathématiques issues de la publication de Poulsen [6] (cf. Annexe B) nous ont alors permis de calculer les concentrations des espèces du Tableau 21 pour chaque valeur de p_{O_2} et de température. Le diagramme de Kröger et Vink correspondant peut alors être construit (Figure 104).

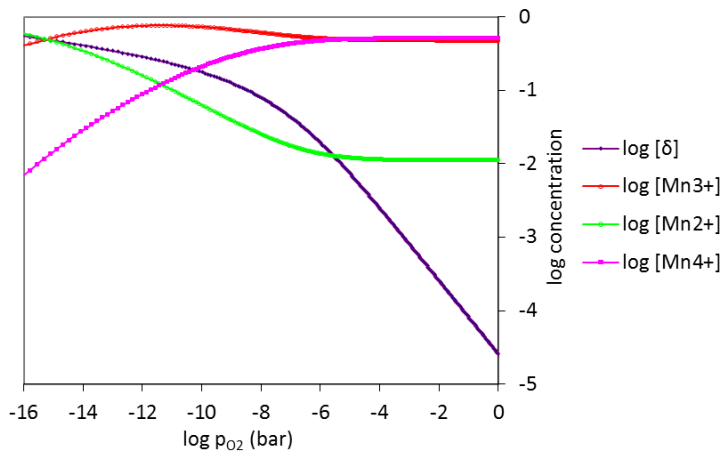


Figure 104 : Diagramme de Kröger et Vink pour LSM55 à 1000 °C, construit d'après les données de Yang et al. [9].

3.2.2. Courbes de van't Hoff

Les constantes de réaction déterminées précédemment (Tableau 22) nous ont permis de tracer les courbes de van't Hoff, de la forme $\ln K = f(\frac{1}{T})$. Ces courbes sont présentées sur la Figure 105 pour K_r et K_i, entre 600°C et 1400°C.

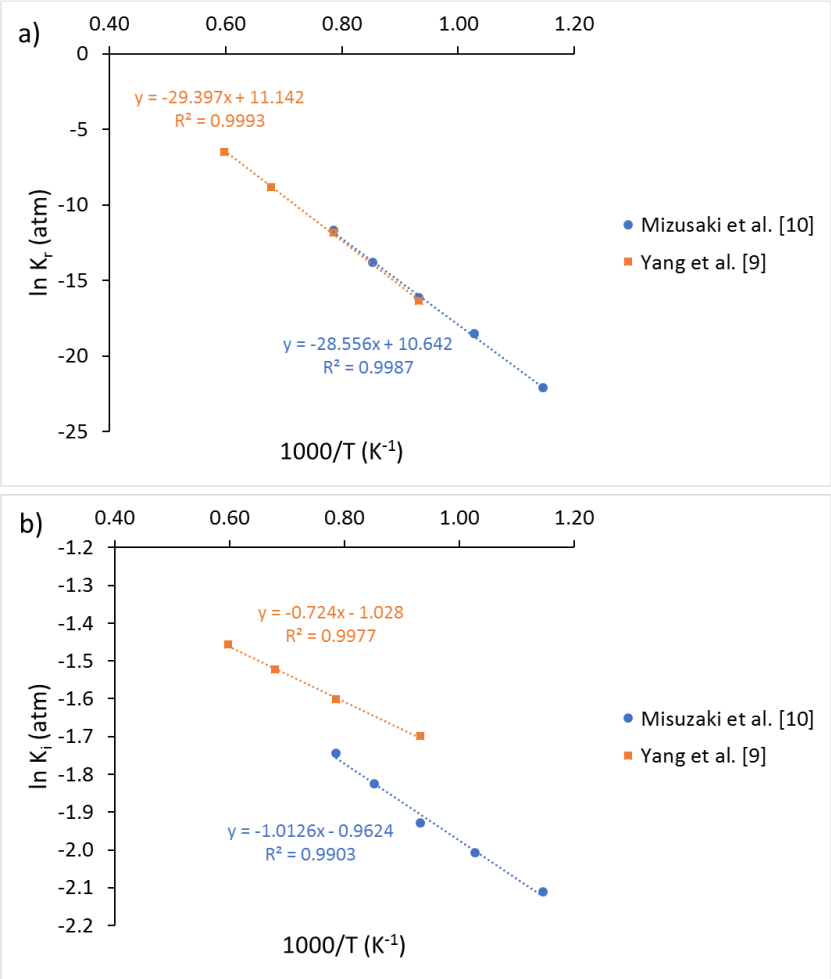


Figure 105 : Courbes de Van't Hoff de K_r (a) et K_i (b) pour LSM55 entre 600 et 1400 °C.

Les courbes de van't Hoff obtenues pour les deux séries de données sont similaires. Leur linéarité confirme la distribution aléatoire des défauts dans le matériau et donc l'absence d'interactions entre ces défauts. Ceci offre également une solide base pour l'extrapolation des constantes de réaction et donc de la non-stœchiométrie en oxygène pour LSM55 aux températures supérieures à 1400 °C.

De telles courbes permettent également de calculer les enthalpies (ΔH) et entropies (ΔS) de réactions. Celles-ci peuvent être déterminées grâce aux équations (28) et (29).

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \ (équation\ de\ van't\ Hoff) \tag{27}$$

$$\Delta H = -R * pente \tag{28}$$

$$\Delta S = R * ordonnée\ à\ l'origine \tag{29}$$

Les grandeurs thermodynamiques que nous avons calculées à partir des équations (28) et (29) sont présentées dans le Tableau 23. Ces valeurs sont similaires à celles présentées par Yang et al. [9], à savoir ΔHr ≈ 250 kJ/mol et ΔSr ≈ 100 J.mol^{-1}.K^{-1}. Ceci confirme la robustesse du modèle et de la méthode que nous avons adoptés pour déterminer les constantes de réaction K_r et K_i à partir des valeurs expérimentales de Mizusaki et al. [10].

Tableau 23 : Grandeurs thermodynamiques calculées pour les réactions de réduction et de dismutation de LSM55.

	ΔH_r (kJ/mol)	ΔS_r (J.mol^{-1}.K^{-1})	ΔH_i (kJ/mol)	ΔS_i (J.mol^{-1}.K^{-1})
Mizusaki et al. [10]	237	88	8	-8
Yang et al. [9]	244	93	6	-9

3.2.3. Conductivité ionique

La conductivité ionique peut être calculée par l'équation (13) de Nernst-Einstein. Pour ce faire, la concentration et le coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène doivent être connus. La concentration des lacunes est déterminée grâce aux constantes de réaction calculées précédemment (cf. §3.2.1). Le coefficient de diffusion D_v peut être calculé à partir du coefficient de diffusion du traceur ^{18}O (D*) obtenu par échange isotopique ^{18}O-^{16}O. Les valeurs de D* utilisées sont issues de la publication de Carter et al. [7], pour une température allant de 700 °C à 900 °C.

Les coefficients de diffusion des lacunes D_v ont d'abord été calculés pour p_{O_2} = 1 atm (conditions similaires à celles de Carter et al. [7]) en suivant l'équation (14). Tous les paramètres sont alors réunis pour calculer la conductivité ionique de LSM55. Les valeurs obtenues en utilisant l'équation de Nernst-Eintein (équation (13)) sont présentées dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Conductivités ioniques pour LSM55, calculées entre 700 et 1600 °C (*données de Carter et al. [7], #données extrapolées) pour p_{O_2} = 1 atm.

T (°C)	T (K)	1000/T (K^{-1})	D* (cm^2/s)	D_o (cm^2/s)	D_v (cm^2/s)	σ_{ion} (S/cm)
700	973	1,028	$2{,}0.10^{-15}$*	$2{,}9.10^{-15}$	$5{,}0.10^{-07}$	$1{,}16.10^{-09}$
800	1073	0,932	$8{,}0.10^{-14}$*	$1{,}2.10^{-13}$	$1{,}2.10^{-06}$	$4{,}20.10^{-08}$
900	1173	0,853	$3{,}0.10^{-12}$*	$4{,}3.10^{-12}$	$4{,}3.10^{-06}$	$1{,}44.10^{-06}$
1000	1273	0,786	$4{,}4.10^{-11}$	$6{,}4.10^{-11}$	$8{,}7.10^{-06}$#	$1{,}96.10^{-05}$
1100	1373	0,728	$4{,}8.10^{-10}$	$6{,}9.10^{-10}$	$1{,}7.10^{-05}$#	$1{,}95.10^{-04}$
1200	1473	0,679	$3{,}8.10^{-09}$	$5{,}5.10^{-09}$	$3{,}2.10^{-05}$#	$1{,}44.10^{-03}$
1300	1573	0,636	$2{,}2.10^{-08}$	$3{,}2.10^{-08}$	$5{,}4.10^{-05}$#	$7{,}97.10^{-03}$
1400	1673	0,598	$1{,}1.10^{-07}$	$1{,}5.10^{-07}$	$8{,}5.10^{-05}$#	$3{,}58.10^{-02}$
1500	1773	0,564	$3{,}9.10^{-07}$	$5{,}6.10^{-07}$	$1{,}3.10^{-04}$#	$1{,}23.10^{-01}$
1600	1873	0,534	$1{,}1.10^{-06}$	$1{,}7.10^{-06}$	$1{,}9.10^{-04}$#	$3{,}40.10^{-01}$

Les valeurs de D_v calculées, considérées comme indépendantes de p_{O_2}, peuvent être alors étendues à des valeurs plus faibles de p_{O_2}. Les valeurs de conductivité ionique obtenues pour plusieurs p_{O_2} sont présentées sur la Figure 106. Il est facilement observable que la conductivité n'a pas un comportement d'Arrhenius pour les températures les plus élevées ou lorsque p_{O_2} diminue. En effet la conductivité ionique, et donc l'énergie d'activation, tend à diminuer à haute température.

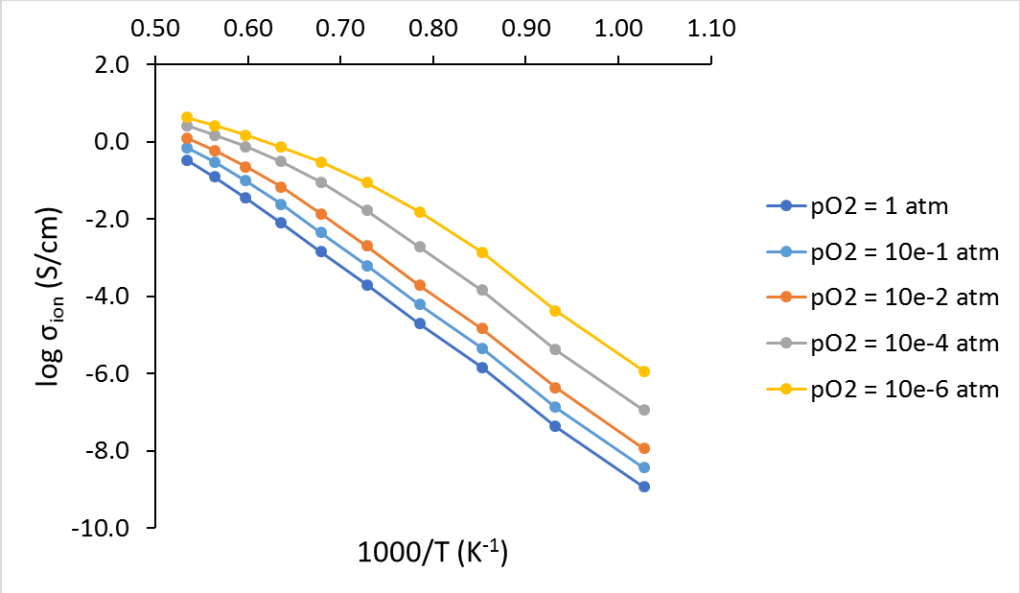


Figure 106 : Evolution avec la température (700 à 1600°C) de la conductivité ionique calculée pour LSM55, pour plusieurs valeurs de p_{O_2}.

Le flux d'oxygène théorique traversant le matériau peut être calculé en utilisant l'équation (18) qui incorpore l'expression de la loi de puissance pour la conductivité ionique. Les constantes c (ou σ_{ion}^0) et n sont obtenues en traçant les courbes $\log \sigma_{ion} = \sigma_{ion}^0 + n \log p_{O_2}$ pour chaque température (Tableau 25), où n est la pente de la droite obtenue, et σ_{ion}^0 est l'ordonnée à l'origine.

Tableau 25 : Détermination des constantes σ_{ion}^{0} et n pour LSM55 en fonction de la température (R^2 est le coefficient de détermination).

T (K)	R^2	n	σ_{ion}^{0} (S/cm)
973	1,0000	-0,4986	$1,15.10^{-09}$
1073	1,0000	-0,5000	$4,22.10^{-08}$
1173	1,0000	-0,4969	$1,46.10^{-06}$
1273	0,9995	-0,4834	$2,04.10^{-05}$
1373	0,9954	-0,4455	$2,26.10^{-04}$
1473	0,9847	-0,3893	$1,85.10^{-03}$
1573	0,9702	-0,3272	$1,11.10^{-02}$
1673	0,9600	-0,2660	$5,01.10^{-02}$
1773	0,9542	-0,2164	$1,68.10^{-01}$
1873	0,9542	-0,1782	$4,43.10^{-01}$

Etant donné que pour ces échantillons, la diffusion en volume domine la perméation, n < 0 implique que la conductivité ionique de l'oxygène dans ces membranes augmente lorsque p_{O_2} diminue. Une claire augmentation de n et σ_{ion}^{0} est observée lorsque la température augmente.

3.2.4. Flux de semi-perméation d'oxygène

Il est important de noter que la conductivité ionique peut être reliée à p_{O_2} en utilisant une loi de puissance seulement pour les températures les plus basses. En effet, le bon alignement des points (coefficient de détermination R^2 proche de 1) n'est plus effectif pour les températures supérieures à 1100 – 1200 °C (Tableau 25). Une alternative pour calculer j_{O_2} est donc nécessaire aux températures les plus élevées.

Une équation polynomiale du 3ème ordre (équation (30)) peut être utilisée pour modéliser la conductivité ionique au-dessus de 1100 °C :

$$\sigma_{ion} = p + qx + rx^2 + sx^3 \tag{30}$$

où $x = \ln p_{O_2}$

L'intégration de la conductivité ionique dans l'équation de Wagner donne alors :

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{4^2F^2L}\int_a^b (p + qx + rx^2 + sx^3)\, d\ln p_{O_2} \tag{31}$$

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{4^2F^2L}\left[px + \frac{q}{2}x^2 + \frac{r}{3}x^3 + \frac{s}{4}x^4\right]_{a=x'}^{b=x''} \tag{32}$$

En utilisant le solveur Excel avec une régression non linéaire des moindres carrés, les paramètres p, q, r et s peuvent être déterminés puis reportés dans les équations (30) et (32) pour le calcul de j_{O_2}. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Flux d'oxygène théoriques attendus pour p'_{O_2} = 0,21 atm, p''_{O_2} = 10^{-5} atm et avec un débit de gaz de balayage de 90 mL/min (membrane LSM55 ; L = 1mm).

T (°C)	j_{O_2} (mol.min^{-1}.cm^{-2})
700	2,33.10^{-11}
800	9,53.10^{-10}
900	3,51.10^{-08}
1000	4,59.10^{-07}
1100	3,86.10^{-06}
1200	2,60.10^{-05}
1300	9,69.10^{-05}
1400	2,65.10^{-04}
1500	5,95.10^{-04}
1600	1,17.10^{-03}

Le résultat précédent n'est réaliste que si la pression partielle d'oxygène p''_{O_2} reste constante (par exemple 10^{-5} atm) même à haute température, lorsque la perméation devient importante. En réalité, un équilibre s'installe lors de la perméation de l'oxygène. Si le flux de semi-perméation augmente, l'oxygène présent côté perméat fait augmenter la pression partielle d'oxygène et, par conséquent, diminue le gradient : moins d'oxygène est alors transporté à travers la membrane. Une routine peut être mise en place en utilisant de nouveau une régression non linéaire afin de déterminer la perméation d'oxygène à partir du gradient de pression partielle d'oxygène effectif. L'impact de la quantité d'oxygène obtenu dans le perméat et la réduction du gradient sont ainsi pris en compte. Ce calcul a été aisément réalisé à l'aide du solveur Excel (Tableau 27).

Tableau 27 : Flux d'oxygène théoriques attendus à l'équilibre pour une membrane LSM55 (L = 1 mm), avec un débit de gaz de balayage de 90 mL/min.

T (°C)	j_{O_2} (mol.min^{-1}.cm^{-2})
700	4,13.10^{-10}
800	4,93.10^{-09}
900	5,43.10^{-08}
1000	3,03.10^{-07}
1100	1,34.10^{-06}
1200	4,63.10^{-06}
1300	1,38.10^{-05}
1400	3,54.10^{-05}
1500	8,30.10^{-05}
1600	1,76.10^{-04}

La perméation de l'oxygène dans la structure pérovskite suit une loi d'Arrhenius (Figure 107) et une proportionnalité est obtenue entre log j_{O_2} et 1000/T. La pente de la droite permet de calculer l'énergie d'activation associée, pour le matériau membranaire considéré, en utilisant l'équation (33).

$$Ea = -pente * R * ln(10) \quad (33)$$

Dans le cas de LSM55, l'énergie d'activation calculée est d'environ 220 kJ/mol.

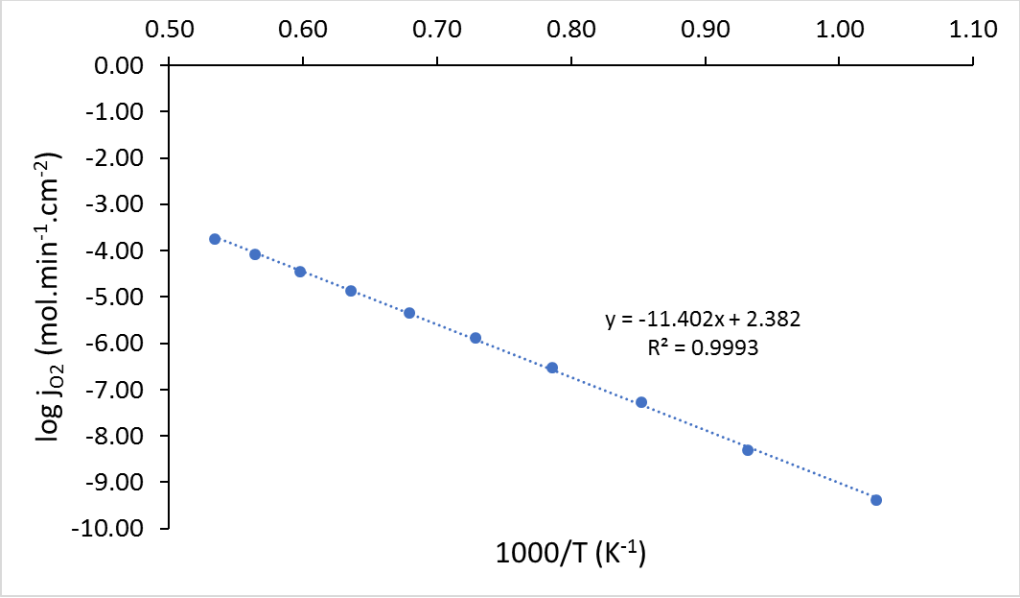


Figure 107 : Flux de O_2 attendus en fonction de la température, à travers une membrane LSM55 (L = 1 mm), avec p'_{O_2} = 0,21 atm, p''_{O_2} = 10^{-5} atm, balayage N2 = 90 mL/min.

4. Résultats expérimentaux issus des analyses de semi-perméation d'oxygène sur les membranes LSM

4.1. Influence de la température sur le flux d'oxygène

4.1.1. Résultats bruts

Le matériau pérovskite LSM55 synthétisé a été mis en forme par pressage uni-axial (les protocoles de synthèse et de mise en forme des pastilles sont respectivement décrits dans les chapitres III et V). L'absence de porosité interconnectée dans les membranes densifiées par frittage à 1500 °C sous air pendant 8 h (5 °C/min), a été vérifiée par des tests de perméation de N_2 à température ambiante. Les échantillons ne présentant aucun flux de N_2 côté perméat après 15 min ont été sélectionnés et scellés dans le ProboStat®.

Comme décrit dans la partie expérimentale (cf. chapitre II), les joints en or ne peuvent être utilisés que jusqu'à 1000 °C à cause du point de fusion de l'or (1064 °C). Les mesures de flux d'oxygène réalisées sur le Probostat® avec ces joints jusqu'à 1000 °C, ont mis en évidence de très faibles valeurs des flux d'oxygène, quasi-indépendantes de la température, et du même ordre de grandeur que les fuites présentes dans le montage. Ces faibles valeurs sont en accord avec les prédictions calculées grâce au modèle de Poulsen et nous ont amenés à devoir tester les membranes au-delà de 1000 °C. Un ciment céramique (Resbond® 989F, résistant jusqu'à 1650 °C) a été sélectionné pour les tests jusqu'à 1200 °C (température limite du four associé au Probostat®).

Les mesures de perméation d'oxygène ont été réalisées entre 600 et 1200 °C avec des paliers de 50 °C. L'air a été choisi comme gaz d'alimentation (p'_{O_2} = 0,21 atm) avec un débit de 60 mL/min. L'azote ([O_2] < 2 ppm, p_{O_2} < 2.10^{-6} atm) a été utilisé comme gaz de balayage côté perméat avec

trois débits différents : 45, 90 et 180 mL/min. Les membranes testées présentent une épaisseur d'environ 1 mm. Le flux d'oxygène (mol.min^{-1}.cm^{-2}) est calculé en utilisant l'équation (34) :

$$j_{O_2} = \frac{F * [O_2]_{perm}}{10^6 * A} \quad (34)$$

où F est le débit du gaz de balayage (mL/min), $[O_2]_{perm}$ la concentration d'oxygène dans le gaz de balayage à la sortie de l'analyseur d'oxygène (ppm) et A l'aire effective de la membrane (cm^2). L'erreur donnée par le constructeur pour l'analyseur d'oxygène est inférieure à 2% de la mesure, la précision de l'affichage est de 0,1 ppm.

Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure 108.

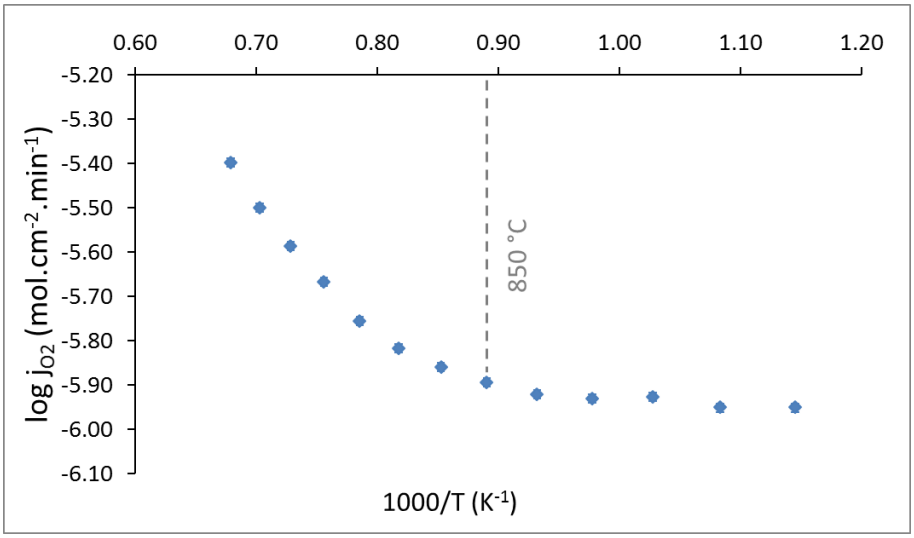


Figure 108 : Evolution avec la température du flux d'oxygène mesuré à travers une membrane dense LSM55. Résultats bruts obtenus avec p'_{O_2} = 0,21 atm, F = 90 mL/min, L = 1 mm.

Il est facilement remarquable que les valeurs de j_{O_2} mesurées en fonction de la température ne suivent pas une loi d'Arrhenius. Ceci est principalement attribué aux fuites inhérentes au montage et au scellement de la céramique. Un flux d'oxygène quasi-constant est mesuré pour des températures inférieures à 850 °C (1000/T = 0,89 K^{-1}), régime pour lequel la perméation de l'oxygène est trop faible pour se démarquer de la fuite.

4.1.2. Correction des fuites pour les mesures de semi-perméation d'oxygène.

Afin d'obtenir des valeurs affinées des flux d'oxygène traversant réellement la membrane (i.e. sans la contribution des fuites), deux cas ont été considérés pour la correction des données :

- Dans un premier temps, la fuite peut être considérée comme constante avec la température et peut alors être simplement soustraite aux données expérimentales brutes. Pour ce faire, la valeur de débit obtenue à 600 °C, conditions dans lesquelles le débit transmembranaire est très faible, peut être assimilée à la fuite. Ceci permet de prendre en compte la fuite inhérente au montage et au scellement, mais aussi la contribution des impuretés du gaz de balayage (< 2 ppm).
- Dans un second temps, la faible pente observée sur la Figure 108 aux températures inférieures à 850 °C (1000/T = 0,89 K^{-1}), laisse présager une activation thermique de la

fuite. En effet l'évolution, entre 600 et 850 °C, des concentrations d'oxygène dans le gaz de balayage peut être décrite par une équation de la forme :

$$Fuite = a + b * e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (35)$$

L'énergie d'activation de la diffusion du gaz en température est estimée à ~20 kJ/mol, elle peut être déterminée selon l'équation de Fuller et al. [64] en fonction de la nature des gaz en présence. Les constantes a et b sont alors déterminées par une régression linéaire des moindres carrés (Figure 109).

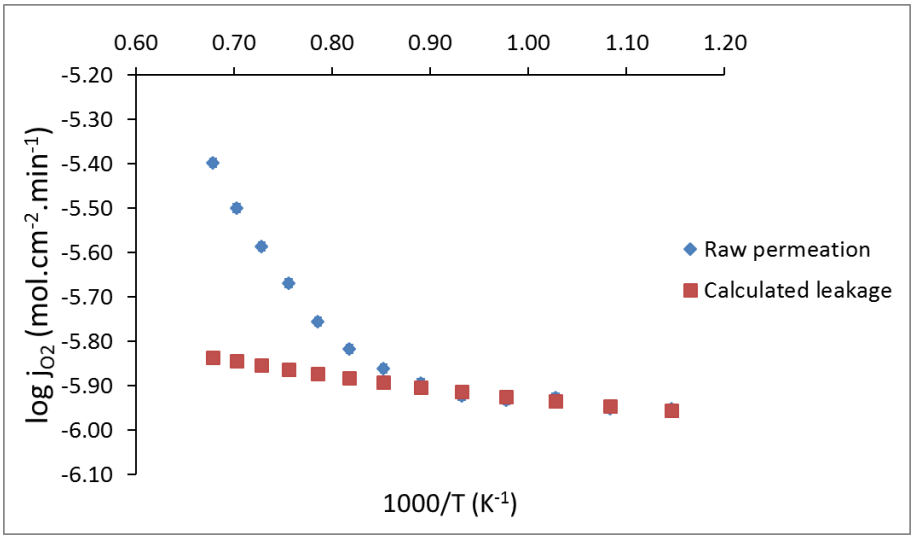


Figure 109 : Détermination de la fuite thermiquement activée du montage, p'_{O_2} = 0,21 atm, F = 90 mL/min, Ea_{fuite} = 20 kJ/mol (Membrane LSM55, L = 1 mm).

La Figure 110 permet de comparer les résultats obtenus avec ces deux types de corrections. La correction considérant une fuite thermiquement activée permet d'obtenir un tracé d'Arrhenius plus linéaire (R^2 proche de 1). L'énergie d'activation calculée pour l'échantillon LSM55 avec ces corrections est d'environ 155 ± 32 kJ/mol alors qu'elle n'est que de 119 ± 41 kJ/mol en considérant une fuite constante.

L'incertitude liée au choix de l'énergie d'activation de la fuite dans la gamme 10 – 25 kJ/mol représente quelques ppm d'oxygène. Cependant, à l'échelle logarithmique et pour des perméations d'oxygène très faibles (i.e. pour les températures les plus faibles) cette incertitude devient très importante. L'incertitude sur l'énergie d'activation reste tout de même moins importante que lors de la considération d'une fuite constante.

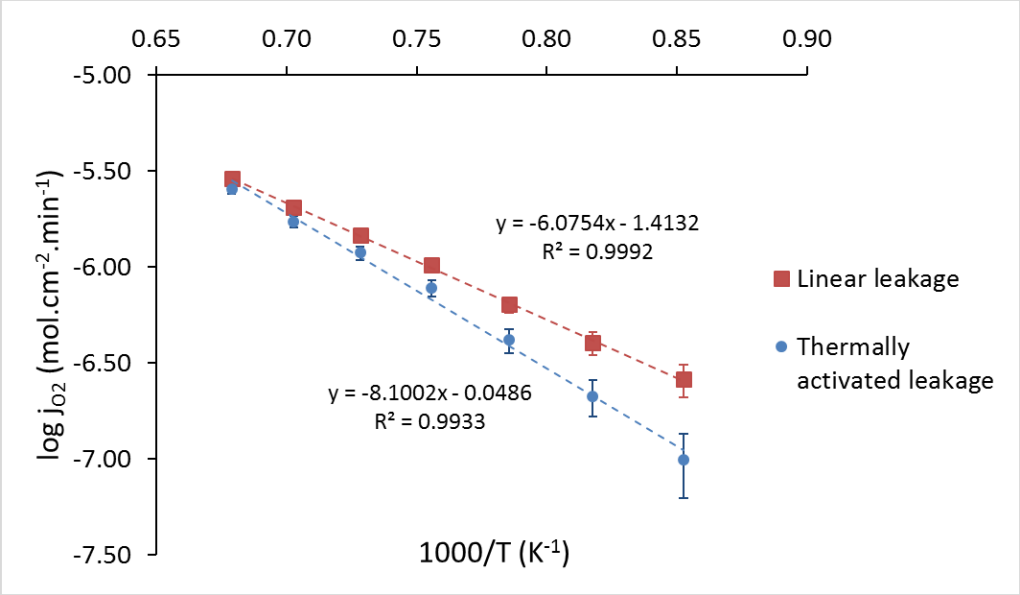


Figure 110 : Flux de O2 à travers la membrane LSM55 après correction de la fuite, L = 1 mm, p'_{O_2} = 0,21 atm, F = 90 mL/min, Ea_{fuite} = 20 kJ/mol.

Comme la fuite est surtout le résultat d'une diffusion des gaz à travers les pores et défauts du joint céramique, un phénomène thermiquement activé est plus probable. Pour la suite du chapitre, une « fuite thermiquement activée » a donc été considérée.

4.2. Influence du débit du gaz de balayage sur le flux d'oxygène

Les flux d'oxygène traversant la membrane (après correction des fuites) pour les trois débits d'azote considérés (45, 90 et 180 mL/min) sont représentés sur la Figure 111.

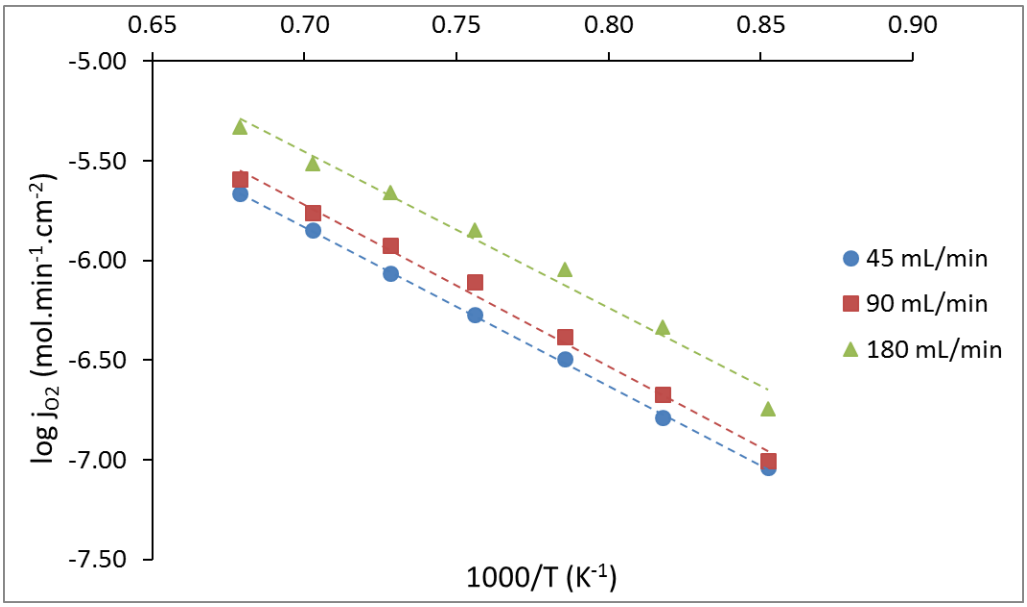


Figure 111 : Influence du débit de N_2 (gaz de balayage) sur la semi-perméation de O_2 à travers une membrane LSM55, L = 1 mm, p'_{O_2} = 0,21 atm.

Les résultats montrent qu'un débit de balayage important permet d'augmenter le flux d'oxygène traversant la membrane. Les flux les plus élevés sont obtenus avec 180 mL/min de N_2. Ce résultat était attendu car l'augmentation du débit de balayage permet de garder une p''_{O_2} faible tout au long de l'analyse. Le gradient de p_{O_2} augmente et favorise le transport d'oxygène à travers la membrane. Les résultats obtenus pour 45 et 90 mL/min de N_2 sont presque confondus alors que l'essai avec 180 mL/min se démarque, avec une nette augmentation du flux d'oxygène. Des débits de balayages plus importants pourraient donc être envisagés, dans la limite de détection de l'analyseur, afin d'augmenter le flux d'oxygène à travers la membrane.

Ces faibles variations du débit de balayage n'ont pas d'influence sur l'énergie d'activation de la diffusion dans le matériau. En effet, les valeurs de l'énergie d'activation restent comprises entre 150 et 155 kJ/mol.

4.3. Influence du taux de strontium sur le flux d'oxygène

Une membrane avec un taux de strontium plus faible a également été étudiée, elle correspond au matériau LSM64 avec un dopage de 40 at.% sur le site A. Cet échantillon a été sélectionné car il possède une formulation proche de LSM55 tout en présentant un frittage bien plus important favorisant l'obtention de membranes denses (cf. Chapitre IV). Les résultats des mesures de semi-perméation jusqu'à 1200 °C sont présentés sur la Figure 112.

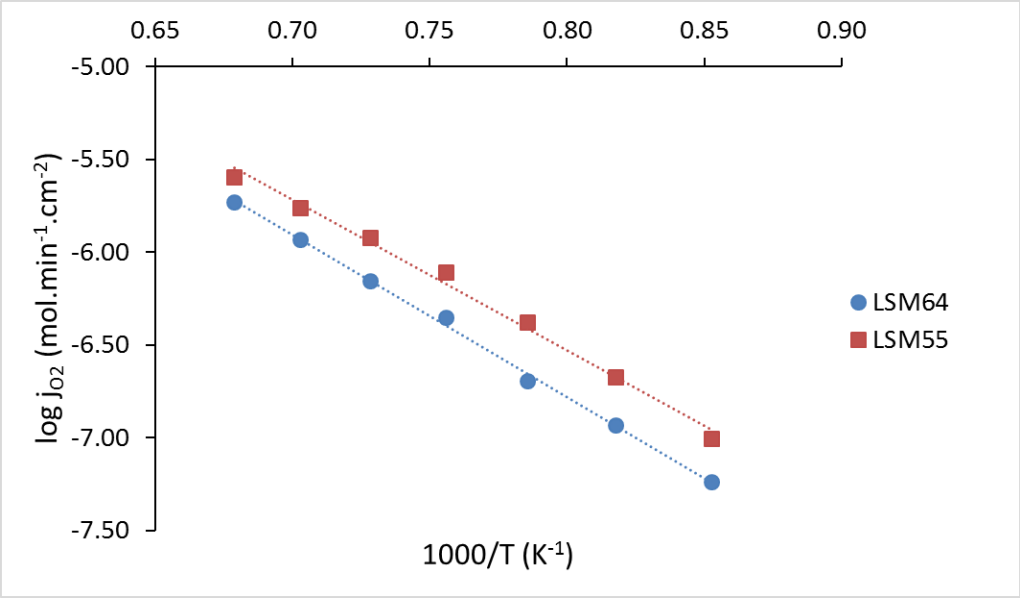


Figure 112 : Influence du taux de Sr sur la semi-perméation d'oxygène à travers les membranes LSM, L = 1 mm, p'_{O_2} = 0,21 atm, F = 90 mL/min.

Les deux membranes LSM64 et LSM55 présentent un comportement en température très similaire, avec cependant des flux d'oxygène plus faibles pour LSM64. Ceci est en accord avec la littérature, un taux de Sr élevé favorise la création de lacunes d'oxygène et donc le transport de l'oxygène (cf. Chapitre III) [10]. L'énergie d'activation est sensiblement supérieure pour LSM64 avec une valeur de 167 kJ/mol (~150 kJ/mol pour LSM55). Cependant, il est difficile, au vu des fuites observées et des corrections et approximations appliquées, de statuer sur une relation

directe entre le taux de Sr et l'énergie d'activation. Des énergies d'activation indépendantes du taux de Sr ont par ailleurs été reportées dans la littérature pour $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ [65].

4.4. Comparaison avec le transport d'oxygène mesuré pour une membrane en cérine

A ce jour, les seuls résultats disponibles, obtenus dans un réacteur solaire à membrane, ont été publiés par Tou et al. à l'ETH Zurich [1], [2]. Le flux d'oxygène à travers la membrane (tubulaire) en CeO_2, a été mesuré entre 800 et 1500 °C (cf. Annexe C). Le Tableau 28 permet de comparer les paramètres expérimentaux utilisés par Tou et al. [1] avec la cérine, à ceux utilisés dans notre étude avec la membrane dense LSM55. On notera que la pression partielle en oxygène employée par l'ETH côté alimentation (5% de O_2 dans Ar - p'_{O_2} = 0,05 atm) est inférieure à celle employée dans nos travaux sur le ProboStat® (p'_{O_2} = 0,21 atm). Pour LSM55, seuls les résultats obtenus avec un débit de gaz de balayage de 180 mL/min ont été considérés ici, pour se rapprocher des conditions employées pour CeO_2.

Tableau 28 : Comparaison des conditions opératoires utilisées pour CeO_2 (Tou et al. [1]) et pour LSM55.

Matériau	Géométrie	Surface effective (cm^2)	Epaisseur (mm)	$p'O_2$ (atm)	F (mL/min)
CeO_2	Tube	37,70	0,5	0,05	150
LSM55	Disque	0,28	1	0,21	180

Comme le montre la Figure 113, une croissance exponentielle du flux d'oxygène a été observée avec la cérine. Ce résultat, en accord avec le comportement observé pour les membranes LSM, a été mis en relation avec la dépendance de δ avec la température.

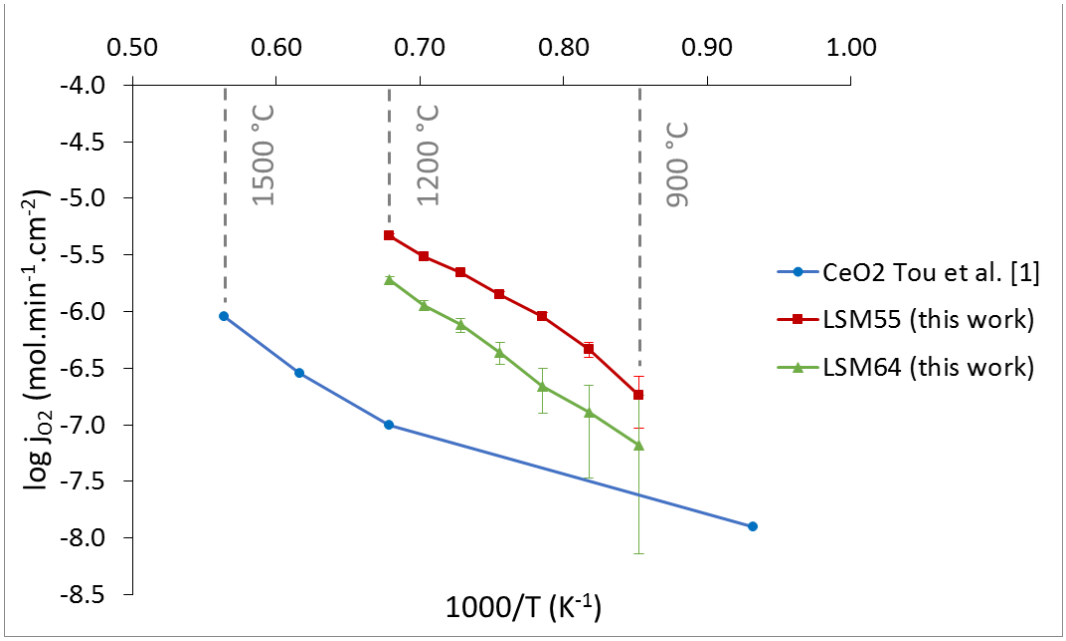


Figure 113 : Comparaison des flux de semi-perméation d'oxygène obtenus pour LSM55 et LSM64 dans ce travail, en comparaison avec CeO_2 [1]. Les conditions opératoires sont reportées dans le tableau 28.

Une comparaison stricte des données est difficile car les conditions opératoires sont différentes. La pression partielle d'oxygène en amont (p'_{O_2}) ainsi que le débit du gaz de balayage favorisent le transport d'oxygène dans la membrane LSM55. A l'inverse l'épaisseur deux fois plus faible de la membrane en CeO_2 est un réel avantage pour augmenter la perméation de l'oxygène. Des essais supplémentaires seraient donc nécessaires pour comparer plus strictement les performances des matériaux.

Malgré les conditions opératoires différentes, il apparait clairement que le flux d'oxygène mesuré pour la membrane LSM55 est nettement plus important que celui mesuré pour la cérine dans la même gamme de température. De plus, le flux d'O_2 pour LSM55 est supérieur à celui de la cérine dès 900 °C (1000/T ~0,85 K^{-1}). Ceci est un réel avantage pour l'utilisation de ce matériau dans les réacteurs solaires à membrane avec une température constante comprise entre T_{red} = 1450 °C et T_{ox} = 1050 °C (cf. Chapitre I et III). En effet à 1200 °C, près de deux ordres de grandeur séparent les flux d'oxygène mesurés pour LSM55 (log j_{O_2} = - 5,33 ± 0,03 mol.min^{-1}.cm^{-2}) et pour CeO_2 (log j_{O_2} = - 7,00 mol.min^{-1}.cm^{-2}). Les droites d'Arrhenius permettent d'extrapoler les flux de semi-perméabilité à plus haute température. En se basant sur les résultats expérimentaux obtenus avec LSM55, un flux d'oxygène de ~4,1.10^{-5} mol.min^{-1}.cm^{-2} est attendu à 1500 °C contre seulement 9,1.10^{-7} mol.min^{-1}.cm^{-2} pour CeO_2.

Afin de comparer plus aisément les séries de données, les valeurs de perméance (flux d'oxygène divisé par la différence de pression partielle) et de perméabilité (perméance multipliée par l'épaisseur) des membranes sont représentées sur la Figure 114.

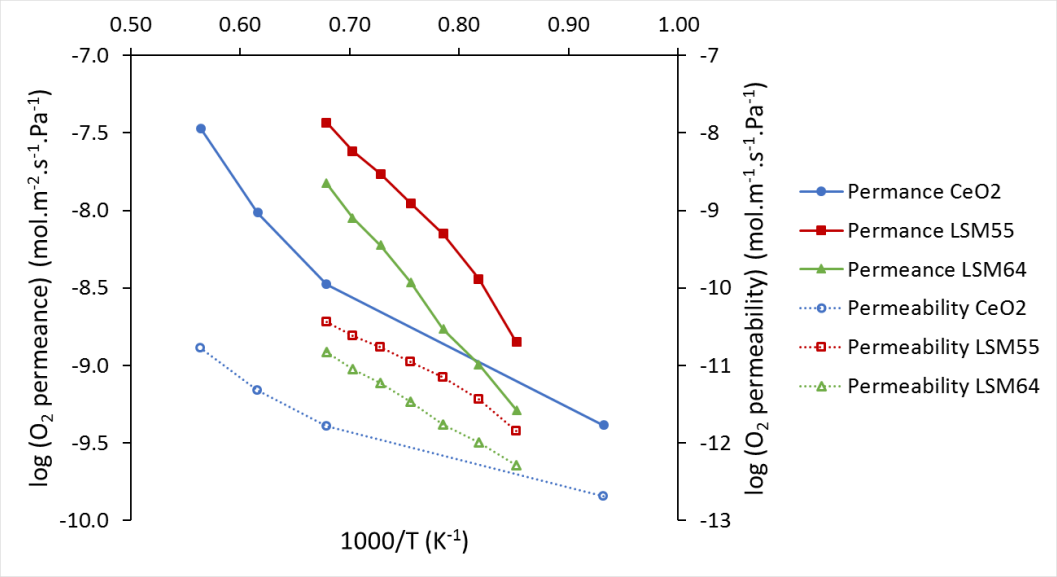


Figure 114 : Comparaison des valeurs de perméance et de perméabilité de O_2 pour les membranes CeO_2 [1], LSM55 et LSM64. Les conditions opératoires sont reportées dans le tableau 28.

Les valeurs de perméabilité de l'oxygène, tenant compte de l'épaisseur des membranes et des pressions partielles d'oxygène lors des essais, permettent de mieux comparer les caractéristiques intrinsèques des matériaux. A 1200 °C, la perméabilité de LSM55 (3,7.10^{-11} mol.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}) est nettement supérieure à celle de CeO_2 (1,7.10^{-12} mol.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1}). Les droites d'Arrhenius permettent d'extrapoler les perméabilités des pérovskites à plus haute température. Une

perméabilité à l'oxygène de 3,19.10^{-10} mol.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1} peut être prédite pour LSM55 à 1500 °C contre 0,17.10^{-10} mol.m^{-1}.s^{-1}.Pa^{-1} pour CeO_2.

Malgré les limitations thermodynamiques énoncées dans le chapitre I, indiquant une limitation par la réaction de dissociation de CO_2 (ou de H_2O) à la surface de la membrane, les flux d'oxygène mesurés et extrapolés permettent de considérer LSM55 comme une bonne alternative à la cérine pour séparer O_2 de H_2 et/ou de CO. L'équilibre de la réaction de dissociation peut être déplacé par l'utilisation de températures élevées et/ou d'une pression partielle p''_{O_2} très faible (pompage, création d'un vide partiel).

Les matériaux de types pérovskite que nous avons élaborés et testés présentent une bonne densification avec l'absence d'un réseau interconnecté de pores. Les fuites observées sont principalement attribuées aux défauts d'étanchéité du ciment céramique utilisé, la présence de microfissures se révélant au cours des essais avec le ProboStat® et les cycles de chauffage/refroidissement successifs entre 600 et 1200 °C. Il est important de souligner que le doigt de gant en CeO_2 mis en œuvre par l'ETH Zurich présente également des fuites non négligeables, liées au montage ou au matériau lui-même (cf. Figure 30 – Chapitre V). En effet, même si ces fuites ne sont jamais clairement mentionnées dans les publications, elles apparaissent clairement quand on examine en détail les résultats présentés dans la thèse associée [1] (Annexe C). En effet, ces fuites d'oxygène sont masquées par la dilution du signal dans le gaz de balayage, au point d'observer une rétrodiffusion de l'argon vers le gaz d'alimentation lors de l'utilisation du CO_2. La préparation de la cérine sous forme de membrane tubulaire mince par un procédé d'inversion de phase [1] pourrait expliquer une densification non homogène du matériau avec l'apparition de défauts (pores et microfissures), notamment lors de l'élimination du liant polymère.

4.5. Confrontation des résultats expérimentaux obtenus pour la membrane LSM55 avec ceux prédits par le modèle de Poulsen

Les mesures de semi-perméation réalisées sur le ProboStat® ont permis de mesurer les flux d'oxygène traversant la membrane LSM55. Il est intéressant de confronter ces données expérimentales à celles prévues par le modèle théorique de distribution aléatoire des défauts de Poulsen. Pour ce faire, les flux d'oxygène théoriques peuvent être calculés à partir de la loi de puissance (l'ajustement polynomial étant réservé aux températures les plus hautes) et de l'équation (18) avec :

- p'_{O_2} défini par le gaz d'alimentation (air).
- p''_{O_2} défini par la perméation de l'oxygène à travers la membrane et la fuite du montage.
- Les constantes de la loi de puissance n et σ^0_{ion} déterminées précédemment.

Les données expérimentales et celles calculées à partir des pressions partielles réelles (considérant les fuites et la diminution du gradient de p_{O_2}) sont comparées sur la Figure 115.

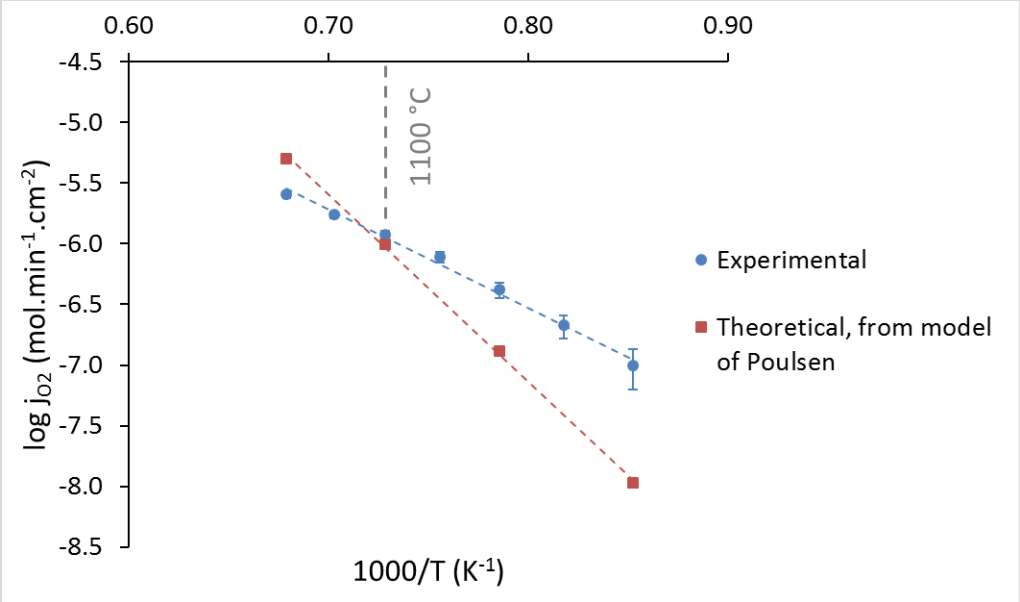


Figure 115 : Comparaison des flux d'oxygène mesurés et modélisés à partir des pressions partielles d'oxygène, p'_{O_2} = 0,21 atm, F = 90 mL/min, membrane LSM55, L = 1 mm.

Une différence importante est observée entre les données expérimentales obtenues avec le Probostat® et celles calculées à partir du modèle de Poulsen. Les valeurs des flux d'oxygène mesurés sont nettement supérieures à celles prévues par le modèle pour les températures inférieures à 1100 °C (~0,73 K^{-1}). A l'inverse, à 1200°C, les valeurs théoriques sont supérieures aux valeurs expérimentales. Ces observations résultent de pentes très différentes pour les deux séries de données. En effet, l'énergie d'activation théorique, de l'ordre de 290 kJ/mol, est presque deux fois plus élevée que celle déduite des données expérimentales (155 ± 32 kJ/mol). Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet écart :

- La limite de détection de l'analyseur d'oxygène en sortie du ProboStat® ne permet pas de mesurer précisément la concentration de O_2 à basse température (entre 0 et 1 ppm). Ceci peut, sur une échelle logarithmique et pour des concentrations si faibles, avoir d'importantes répercussions. Il est facilement observé sur les figures précédentes que l'erreur sur j_{O_2} devient très importante pour les températures basses. Un seul ppm de différence affiché sur l'analyseur d'oxygène et utilisé pour déterminer la fuite du montage peut alors modifier l'allure de la droite d'Arrhenius et la valeur de l'énergie d'activation. Une étude sur la sensibilité de l'analyseur et son influence sur l'énergie d'activation observée du matériau serait alors intéressante.
- Les fuites ne sont pas quantifiées de façon précise, ce qui impacte directement les valeurs corrigées des flux de perméation.
- Les coefficients de diffusion avancés par Carter et al. [7] sont sous-évalués : seulement disponibles pour des températures comprises entre 700 et 900 °C, ceux-ci mériteraient d'être remesurés/validés à plus haute température. Ces coefficients impactent directement les coefficients de diffusion des lacunes D_v et le flux de semi-perméabilité. Or, dans cette gamme de température, des associations de défauts (*clustering*) peuvent exister, notamment à cause de la forte concentration de Sr, et diminuer la mobilité des lacunes d'oxygène [5], [66]. En utilisant une méthode potentiostatique dans une cellule

électrochimique solide à base de YSZ incorporant LSM comme électrode, Belzner et al. [67] ont montré que ces coefficients sont effectivement susceptibles d'être sous-évalués. Des mesures d'échange isotopique à plus haute température (1200 – 1400 °C) seraient pertinentes pour améliorer la qualité des données d'entrée nécessaires à l'application de ce modèle.

- Les différences microstructurales entre les échantillons (taille des grains et des joints de grains) pourraient également expliquer une partie des différences observées entre nos données expérimentales et celles de Carter el al [7].

Malgré des données expérimentales peu comparables au modèle établi, l'obtention de droites d'Arrhenius et la répétabilité des énergies d'activation que nous avons calculées aux différents débits nous amènent à considérer les séries de résultats obtenus au laboratoire comme suffisamment fiables.

5. Conclusion

Une membrane dense de matériau pérovskite de formulation $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ a été étudiée lors de mesures de semi-perméation d'oxygène. Les analyses ont été effectuées en fonction de la température, entre 600 et 1200 °C, et du débit d'azote utilisé du côté du perméat (45, 90 et 180 mL/min). De l'air a été utilisé comme alimentation pour l'ensemble des essais. L'épaisseur critique du matériau calculée à partir des coefficients de diffusion et d'échanges de surface de Carter et al. [7] est d'environ 0,3 µm à 900 °C. La perméation à travers la membrane est donc limitée par la diffusion dans le volume du matériau.

Les résultats expérimentaux ont permis de mettre en évidence des fuites importantes, avec passage d'air (et donc d'oxygène) dans l'azote du fait de l'utilisation de joints céramiques dans lesquels des microfissures ont pu être observées après usage. Les erreurs engendrées sur l'évaluation du flux de semi-perméation d'oxygène ont été corrigées en considérant une fuite thermiquement activée.

Les flux de semi-perméation expérimentaux apparaissent comme proportionnels à $({p'_{O_2}}^{n} = {p''_{O_2}}^{n})$, avec ${p'_{O_2}}^{n} > {p''_{O_2}}^{n}$, entre 600 et 1200 °C. Ces résultats ont été comparés à un modèle de distribution aléatoire des défauts (*random defect model*) développé selon les équations de Poulsen [6]. Le modèle a permis de donner une estimation des flux d'oxygène traversant la membrane grâce aux coefficients de diffusion fournis par Carter et al. [7]. Les flux d'oxygène déterminés grâce au modèle diffèrent de ceux obtenus expérimentalement. En effet, le flux obtenu expérimentalement est dix fois supérieur à celui issu de l'application du modèle de Poulsen pour les températures les plus basses (900 °C). A l'inverse, les flux calculés sont supérieurs à ceux mesurés sur le Probostat® à 1200 °C. Ceci résulte d'une énergie d'activation (290 kJ/mol) calculée à partir du modèle deux fois supérieure à celle déterminée à partir des mesures expérimentales (155 kJ/mol). L'obtention de nouveaux coefficients de diffusion par échange isotopique ^{18}O-^{16}O est donc nécessaire sur une gamme de température plus étendue et plus haute. L'obtention de la droite d'Arrhenius entre 900 et 1200 °C pour l'échantillon LSM permet d'extrapoler les valeurs de flux obtenues jusqu'à des températures nettement plus élevées (1500 – 1600 °C). Dans cette gamme de température, et dans les conditions opératoires

choisies (Débit de N_2 = 180 mL/min, épaisseur ~1 mm, p'_{O_2} = 0,21 atm) des flux d'oxygène de l'ordre de ~5.10^{-5} mol.min^{-1}.cm^{-2} sont attendus. A ces températures élevées, le LSM55 devient comparable à des matériaux de référence comme $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ (utilisé à ~950 °C, Figure 102). Le LSM55 est donc un candidat intéressant pour le transport d'oxygène à de très hautes températures comme celles employées lors de la dissociation thermochimique solaire de H_2O et/ou CO_2.

Comme attendu, l'augmentation du débit de gaz de balayage a permis d'obtenir des flux de perméation plus élevés. Ceci a été attribué au fait que le balayage de gaz vecteur permet de maintenir une basse pression partielle d'oxygène du côté du perméat et donc le gradient de pression partielle en oxygène élevé entre les deux côtés de la membrane.

La comparaison de deux taux de strontium (40 et 50 at.%) a permis de confirmer l'intérêt du dopage du site A pour accroître le flux d'oxygène à travers la membrane. En effet, l'augmentation du taux de strontium favorise une augmentation du nombre de lacunes d'oxygène présentes dans le matériau. La semi-perméation d'oxygène est donc améliorée. La formulation comportant 40 at.% de strontium reste un bon candidat à haute température grâce à une meilleure frittabilité permettant d'accéder à des membranes parfaitement denses (cf. Chapitre III).

Les données obtenues pour LSM55 ont été comparées à celles mesurées par Tou et al. [1] avec CeO_2. Malgré des conditions d'analyse différentes, la pérovskite testée montre un transport d'oxygène supérieur dès 900 °C. A 1200 °C, par exemple, le flux d'oxygène pour LSM55 est 15 fois supérieur à celui de CeO_2. LSM55 montre un flux extrapolé à 1500 °C de $4,1.10^{-5}$ mol.min^{-1}.cm^{-2} contre $9,1.10^{-7}$ mol.min^{-1}.cm^{-2} pour CeO_2. Ces observations placent LSM55 comme un bon candidat pour la réalisation de membranes denses pour le transport d'oxygène sous rayonnement solaire, dès les températures intermédiaires de 1200 °C. Des essais dans le réacteur SUNFUEL sont maintenant à conduire entre 1400 et 1600 °C avec des membranes tubulaires en LSM55 pour confirmer les résultats obtenus sur le ProboStat® aux températures d'application. Dans un second temps, l'optimisation des membranes est nécessaire pour accroitre davantage les flux de semi-perméation d'oxygène : réduction de l'épaisseur puis dépôt d'une couche poreuse pour améliorer les échanges de surface.

Références bibliographiques

[1] M. Tou, "A Membrane Reactor for the Solar Thermolysis of CO_2 and H_2 : A Thermodynamic and Experimental Analysis" Thèse de Doctorat, ETH-Zurich, Switzerland, 2019.

[2] M. Tou, R. Michalsky, and A. Steinfeld, "Solar-Driven Thermochemical Splitting of CO_2 and In Situ Separation of CO and O2 across a Ceria Redox Membrane Reactor," *Joule*, vol. 1, no. 1, pp. 146–154, Sep. 2017.

[3] J. E. Noring, R. B. Diver, and E. A. Fletcher, "Hydrogen and oxygen from water-V. the ROC system," *Energy*, vol. 6, no. 2, pp. 109–121, 1981.

[4] J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, "Thermodynamic quantities and defect equilibrium in the perovskite-type oxide solid solution $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$," *J. Solid State Chem.*, vol. 67, no. 1, pp. 1–8, 1987.

[5] J. Nowotny and M. Rekas, "Defect chemistry of (La,Sr)MnO_3," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 1, pp. 67–80, 1998.

[6] F. W. Poulsen, "Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and

conductivity of $(La_{1-x}Sr_x)_yMnO_{3\pm\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 145–162, 2000.

[7] S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele, "Oxygen transport in selected nonstoichiometric perovskite-structure oxides," *Solid State Ionics*, vol. 53–56, pp. 597–605, 1992.

[8] I. Yasuda, K. Ogasawara, M. Hishinuma, T. Kawada, and M. Dokiya, "Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)$MnO_{3\pm\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, no. PART 2, pp. 1197–1201, Jul. 1996.

[9] C. K. Yang, Y. Yamazaki, A. Aydin, and S. M. Haile, "Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical water splitting," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 33, pp. 13612–13623, 2014.

[10] J. Mizusaki *et al.*, "Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$," *Solid State Ionics*, vol. 129, no. 1, pp. 163–177, 2000.

[11] M. Betz, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, W. A. Meulenberg, and D. Stöver, "Supported Oxygen Transport Membranes for Oxyfuel Power Plants," *Adv. Sci. Technol.*, vol. 72, pp. 93–98, 2010.

[12] S. Baumann, W. A. Meulenberg, and H. P. Buchkremer, "Manufacturing strategies for asymmetric ceramic membranes for efficient separation of oxygen from air," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 7, pp. 1251–1261, 2013.

[13] X. Y. Wu, L. Chang, M. Uddi, P. Kirchen, and A. F. Ghoniem, "Toward enhanced hydrogen generation from water using oxygen permeating LCF membranes," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 15, pp. 10093–10107, 2015.

[14] A. Iulianelli, T. Longo, and A. Basile, "Methanol steam reforming in a dense Pd-Ag membrane reactor: The pressure and WHSV effects on CO-free H2 production," *J. Memb. Sci.*, vol. 323, no. 2, pp. 235–240, 2008.

[15] C. S. Patil, M. Van Sint Annaland, and J. A. M. Kuipers, "Experimental study of a membrane assisted fluidized bed reactor for H2 production by steam reforming of CH4," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, no. 5 A, pp. 399–404, 2006.

[16] X. Y. Wu, A. F. Ghoniem, and M. Uddi, "Enhancing co-production of H_2 and syngas via water splitting and POM on surface-modified oxygen permeable membranes," *AIChE J.*, vol. 62, no. 12, pp. 4427–4435, 2016.

[17] H. Wang, Y. Cong, and W. Yang, "Investigation on the partial oxidation of methane to syngas in a tubular $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membrane reactor," *Catal. Today*, vol. 82, no. 1–4, pp. 157–166, 2003.

[18] L. M. van der Haar, "Mixed-Conducting Perovskite Membranes For Oxygen Separation," pp. 1–121, 2001.

[19] F. A. Kröger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.*, vol. 3, no. C, pp. 307–435, 1956.

[20] C. Wagner, "Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 21, pp. 25–41, 1933.

[21] J. M. Bassat *et al.*, "Oxygen isotopic exchange: A useful tool for characterizing oxygen conducting oxides," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 289, no. 1, pp. 84–89, 2005.

[22] P. M. Geffroy, L. Guironnet, H. J. M. Bouwmeester, T. Chartier, J. C. Grenier, and J. M. Bassat, "Influence of oxygen partial pressure on the oxygen diffusion and surface exchange coefficients in mixed conductors," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 1, pp. 59–65, 2019.

[23] P. M. Geffroy *et al.*, "Oxygen semi-permeation, oxygen diffusion and surface exchange coefficient of La(1-x)SrxFe(1-y)GayO3- δ perovskite membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 354, no. 1–2, pp. 6–13, 2010.

[24] H. J. M. Bouwmeester and A. J. Burggraaf, "Dense ceramic membranes for oxygen separation," in *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*, vol. 4, no. C, A. J. Burggraaf and L. Cot, Eds. 1996, pp. 435–528.

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

[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.*, vol. 8, no. 7, pp. 890–897, 2006.

[27] H. J. M. Bouwmeester, H. Kruidhof, and A. J. Burggraaf, "Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides," *Solid State Ionics*, 1994.

[28] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, and H. Arai, "Oxygen ion conductivity of the ceria-samarium oxide system with fluorite structure," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, no. 4, pp. 527–531, 1988.

[29] J. Koettgen and M. Martin, "The ionic conductivity of Sm-doped ceria," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 103, no. 6, pp. 3776–3787, 2020.

[30] S. Kuharuangrong, "Ionic conductivity of Sm, Gd, Dy and Er-doped ceria," *J. Power Sources*, vol. 171, no. 2, pp. 506–510, 2007.

[31] J. Koettgen, S. Grieshammer, P. Hein, B. O. H. Grope, M. Nakayama, and M. Martin, "Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: Trapping and blocking," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 21, pp. 14291–14321, 2018.

[32] A. M. D'Angelo and A. L. Chaffee, "Oxygen uptake, selectivity and reversibility of Tb–CeO_2 mixed oxides for air separation," *Adsorption*, vol. 23, no. 4, pp. 465–475, 2017.

[33] H. J. Park and G. M. Choi, "The electrical conductivity and oxygen permeation of ceria with alumina addition at high temperature," *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 33–34, pp. 1746–1755, 2008.

[34] J. Sunarso *et al.*, "Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 320, no. 1–2. pp. 13–41, 2008.

[35] Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, and N. Yamazoe, "Oxygen Permeation Through Perovskite-Type Oxides," *Chem. Lett.*, vol. 14, no. 11, pp. 1743–1746, 1985.

[36] A. V. Kovalevsky *et al.*, "Processing and oxygen permeation studies of asymmetric multilayer $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 68–80, Sep. 2011.

[37] A. V. Kovalevsky *et al.*, "Oxygen permeability and stability of asymmetric multilayer $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ceramic membranes," in *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, no. 1, pp. 677–681.

[38] S. Baumann *et al.*, "Influence of sintering conditions on microstructure and oxygen permeation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) oxygen transport membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 359, no. 1–2, pp. 102–109, 2010.

[39] J. W. Chae, Y. K. Park, E. Magnone, and J. H. Park, "Oxygen permeation properties of Sm/Sr co-doped ceria decorated $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ hollow fiber membrane," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 508–514, 2019.

[40] T. Klande, O. Ravkina, and A. Feldhoff, "Effect of A-site lanthanum doping on the CO_2 tolerance of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen-transporting membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 437, pp. 122–130, 2013.

[41] S. Gupta, M. K. Mahapatra, and P. Singh, "Lanthanum chromite based perovskites for oxygen transport membrane," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 90, pp. 1–36, 2015.

[42] D. P. Fagg, I. P. Marozau, A. L. Shaula, V. V. Kharton, and J. R. Frade, "Oxygen permeability, thermal expansion and mixed conductivity of $Gd_xCe_{0.8-x}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$, x=0, 0.15, 0.2," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 11, pp. 3347–3356, 2006.

[43] J. Han, G. Xomeritakis, and Y. S. Lin, "Oxygen permeation through thin zirconia/yttria membranes prepared by EVD," *Solid State Ionics*, vol. 93, no. 3–4, pp. 263–272, 1997.

[44] S. Liu and G. R. Gavalas, "Oxygen selective ceramic hollow fiber membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 246, no. 1, pp. 103–108, 2005.

[45] Z. Shao, G. Xiong, Y. Cong, and W. Yang, "Synthesis and oxygen permeation study of novel perovskite-type $BaBi(x)Co_{0.2}Fe_{(0.8-x)}O_{(3-\delta)}$ ceramic membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 164, no. 1–2, pp. 167–176, 2000.

[46] S. Xie, W. Liu, K. Wu, P. H. Yang, G. Y. Meng, and C. S. Chen, "Mixed oxygen ionic and electronic conduction in $CaFe_{0.2}Ti_{0.8}O_{3-\delta}$: A combined oxygen permeation and electrical conductivity study," *Solid State Ionics*, vol. 118, no. 1–2, pp. 23–28, 1999.

[47] Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and 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," *J. Memb. Sci.*, vol. 172, no. 1–2, pp. 177–188, 2000.

[48] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, and Y. Takita, "Mixed electronic-oxide ionic conductivity and oxygen permeating property of Fe-, Co- or Ni-doped $LaGaO_3$ perovskite oxide," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 631–636, 2000.

[49] Y. Teraoka, T. Nobunaga, and N. Yamazoe, "Effect of Cation Substitution on the Oxygen Semipermeability of Perovskite-type Oxides," *Chem. Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 503–506, 1988.

[50] L. Siwen *et al.*, "Oxygen permeating properties of the mixed conducting membranes without cobalt," *Mater. Res. Bull.*, vol. 33, no. 2, pp. 183–188, 1998.

[51] V. V Kharton *et al.*, "Oxygen permeability of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-delta}$-$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-delta}$ composite membranes," *J. Electrochem. Soc.*, 2000.

[52] W. He, H. Huang, J. fen Gao, L. Winnubst, and C. sheng Chen, "Phase-inversion tape casting and oxygen permeation properties of supported ceramic membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 452, pp. 294–299, 2014.

[53] K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi, and T. Nakamura, "Nonstoichiometric behavior and phase stability of rare earth manganites at 1200°C: (1). LaMnO3," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 1, pp. 49–54, 1978.

[54] T. Nakamura, G. Petzow, and L. J. Gauckler, "Stability of the perovskite phase $LaBO_3$ (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere I. Experimental results," *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, no. 5, pp. 649–659, 1979.

[55] H. Tagawa, "Oxygen Nonstoichiometry in Perovskite-Type Oxide, Undoped and Sr–Doped $LaMnO_3$," *ECS Proc. Vol.*, vol. 1997–40, no. 1, pp. 785–794, 1997.

[56] S. Darvish, H. Sabarou, S. K. Saxena, and Y. Zhong, " Quantitative Defect Chemistry Analysis and Electronic Conductivity Prediction of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$ Perovskite ," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 9, pp. E134–E140, 2015.

[57] Y. Zhu, J. Wang, A. I. Rykov, X. Zhu, and W. Yang, "Oxygen transport kinetics affected by grain size – A permeation model study," *J. Memb. Sci.*, vol. 603, no. December 2019, p. 118038, 2020.

[58] S. Diethelm, J. van Herle, J. Sfeir, and P. Buffat, "Influence of microstructure on oxygen transport in perovskite type membranes," *Br. Ceram. Trans.*, vol. 103, no. 4, pp. 147–152, 2004.

[59] J. H. Kuo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, "Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped $LaMnO_3$ nonstoichiometry and defect structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 83, no. 1, pp. 52–60, 1989.

[60] J. A. M. Van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, "A new defect model to describe the oxygen deficiency in perovskite-type oxides," *J. Solid State Chem.*, vol. 93, no. 1, pp. 212–219, 1991.

[61] P. Kofstad and A. Petrov, "On the Defect Structure and Nonstoichiometry in Doped Perovskites: $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$," in *14th International Symposium on Materials Science*, 1993, pp. 287–296.

[62] A. Y. Zuev and D. S. Tsvetkov, "Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite $LaMnO_{3\pm\delta}$," *Solid State Ionics*, vol. 181, no. 11–12, pp. 557–563, 2010.

[63] S. P. Jiang, "Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: A review," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, no. 21, pp. 6799–6833, Nov. 2008.

[64] E. N. Fuller, P. D. Schettler, and J. C. Giddings, "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 58, no. 5, pp. 18–27, 1966.

[65] J. Ten Elshof, "Dense inorganic membranes; Studies on transport properties, defect chemistry and catalytic behaviour," University of Twente, 1997.

[66] Y. L. Lee, Y. Duan, D. Morgan, D. C. Sorescu, H. Abernathy, and G. Hackett, "Density-Functional-Theory Modeling of Cation Diffusion in Bulk $La_{1-x}Sr_xMnO_{3\pm\delta}$ (x=0.0-0.25) for Solid-Oxide Fuel-Cell Cathodes DENSITY-FUNCTIONAL-THEORY MODELING of CATION," *Phys. Rev. Appl.*, vol. 8, no. 4, 2017.

[67] A. Belzner, T. M. Gür, and R. A. Huggins, "Oxygen chemical diffusion in strontium doped lanthanum manganites," *Solid State Ionics*, vol. 57, no. 3–4, pp. 327–337, 1992.

Conclusion générale et perspectives

Face à la demande énergétique croissante à travers le monde et l'appauvrissement des ressources fossiles, de nouvelles sources d'énergies renouvelables doivent voir le jour. La molécule de dihydrogène (H_2) et le gaz de synthèse (H_2 + CO) sont des vecteurs d'énergie prometteurs qui permettraient, à l'horizon 2050, de diminuer drastiquement les émissions de CO_2 dans l'atmosphère. Ces vecteurs sont principalement produits actuellement par électrolyse de l'eau ou par reformage catalytique du méthane, et des procédés utilisant des sources d'énergies renouvelables permettraient de compléter voire remplacer ces technologies. Le procédé solaire de dissociation thermochimique de H_2O et/ou CO_2 en H_2 et/ou CO dans lequel s'inscrit le projet SUNFUEL, utilise le rayonnement concentré du soleil comme unique source d'énergie et connait de ce fait un intérêt croissant.

Le travail de recherche réalisé au cours de cette thèse a eu pour objectif de développer des matériaux céramiques à base d'oxydes non-stœchiométriques en vue de leur intégration dans un réacteur solaire. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence des compositions et des architectures performantes pour la production de combustibles (H_2 et CO) dans le réacteur solaire SUNFUEL.

Les matériaux qui ont été développés et étudiés sont des oxydes conducteurs mixtes (ioniques et électroniques) de structure pérovskite. Parmi ceux-ci, les formulations de type $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) avec différents dopants sur le site B se sont révélés être les candidats les plus prometteurs. Notre étude s'est orientée autour des points suivants :

- ✓ La synthèse des matériaux de structure pérovskite sous forme de poudres par un procédé Pechini et l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur la microstructure, la structure et les performances redox des matériaux.
- ✓ L'étude du frittage des poudres pour comprendre l'influence du protocole de synthèse et des dopants sur le comportement en température des pérovskites et appréhender au mieux leur mise en forme. Des procédés de frittage non conventionnels (assisté par micro-ondes et frittage flash) ont également été considérés.
- ✓ La mise en forme des matériaux avec différentes architectures et l'analyse des matériaux (mousses et doigts de gant) avant et après tests dans le réacteur solaire SUNFUEL.
- ✓ La compréhension des mécanismes de transport de l'oxygène à travers les membranes LSM à haute température en vue de la fabrication future de membranes denses tubulaires en pérovskite.

Une étude bibliographique a permis de restreindre les formulations étudiées aux pérovskites de formulation $La_{1-x}A_xMn_{1-y}B_yO_{3-\delta}$ où A = Sr, Ca et B = Al, Mg, Ga, Cr. Un procédé de synthèse de type Pechini a été employé afin d'obtenir des matériaux homogènes de formulations complexes en limitant l'apparition de phases secondaires. Deux séries de formulations distinctes (concentrations cations métalliques/acide citrique/éthylène glycol) ont été utilisées lors des synthèses. L'étude microstructurale et structurale des matériaux formés a permis de mettre en évidence une amélioration de l'homogénéité de la composition et des tailles de particules lors de l'utilisation du rapport cations métalliques/acide citrique/éthylène glycol de 1/5/20 (procédé P2). La formation de grains de petite taille et une surface spécifique accrue a aussi été observée à la suite d'une auto-

combustion plus douce de la résine. Les essais de cyclages thermochimiques réalisés sur les différentes poudres de pérovskites ont permis de montrer que le procédé de synthèse influe peu sur les productions finales de combustible (CO) par rapport à la composition des matériaux. Trois formulations ont été retenues pour la suite des travaux : $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$ (LSM55), $La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,6}Al_{0,4}O_{3-\delta}$ (LSMAl) et $La_{0,5}Sr_{0,5}Mn_{0,9}Mg_{0,1}O_{3-\delta}$ (LSMMg).

Le frittage conventionnel des matériaux pérovskites possédant les formulations précitées a été étudié. L'influence du protocole de synthèse a été évaluée et a mis en évidence que l'utilisation accrue d'acide citrique et d'éthylène glycol (protocole P2) lors de la synthèse Pechini permet d'augmenter la frittabilité du matériau. Le frittage des pérovskites s'avère fortement impacté par le dopage du site B par Al^{3+} et Mg^{2+}. L'insertion des deux cations dans la maille pérovskite permet de retarder le début du frittage et d'augmenter la stabilité thermique des matériaux aux températures intermédiaires (800 – 1200 °C). Alors qu'un frittage très important est observé pour LSMAl à partir de 1300 °C, le matériau dopé avec Mg^{2+} montre une densification faible, même à très haute température (1550 °C). Des échantillons denses ont été obtenus pour LSM non dopé et LSMAl avec un frittage conventionnel de quelques heures (1 à 8 h) pour des températures de 1500 à 1550 °C. Des essais de frittage non-conventionnels ont été réalisés :

Le frittage assisté par micro-ondes a été testé sur les matériaux pérovskites. Il est impossible, à ce jour et avec les conditions opératoires testées, de statuer sur un quelconque effet des micro-ondes sur le frittage des pérovskites étudiées.

Le frittage flash (Spark Plasma Sintering) a été utilisé pour fritter une série de matériaux à base de pérovskites. Le procédé a permis d'obtenir des matériaux cohésifs montrant des grains homogènes de très petite taille (10 à 100 fois plus petits que ceux obtenus par frittage conventionnel). En revanche, dans les conditions employées (T < 1200 °C), les taux de densifications obtenus (d_r = 75 – 80%) ne permettent pas d'accéder à des échantillons denses, même avec l'ajout d'un frittage conventionnel postérieur à 1250 °C. L'utilisation de températures inférieures au frittage conventionnel et la rapidité du traitement conduisent à l'apparition de phases secondaires, notamment pour l'échantillon LSM55, riche en Sr et non dopé.

Les formulations de pérovskites étudiées ont été choisies pour la mise en forme de matériaux en vue de leur intégration dans un réacteur solaire. Deux axes majeurs ont été définis en termes d'architectures : la réalisation de membranes denses pour la dissociation thermochimique isotherme de CO_2 et/ou H_2O et le dépôt de couches réactives poreuses sur des supports poreux en CeO_2 pour les cyclages thermochimiques.

En s'appuyant sur les études de frittage présentées dans le chapitre IV, la fabrication de membranes denses (d_r > 93 %) et étanches à N_2 a été possible avec les formulations LSM55, LSM64 ($La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3-\delta}$) et LSMAl par pressage uniaxial. Des pastilles denses d'épaisseur 0,5 – 1 mm ont ainsi été produites. L'ajout d'agent porogène dans le matériau a permis la fabrication de membranes asymétriques denses/poreuses de composition chimique homogène. Pour réduire l'épaisseur des membranes et afin de limiter le coût d'une membrane tout-pérovskite pour Alsys-CTI, des essais de dépôt de couches minces à base de pérovskite sur supports poreux plans en CeO_2 fournis par Alsys-CTI ont été réalisés par spin-coating. Ces essais n'ont malheureusement pas permis de former des couches parfaitement denses et étanches à N_2, car la faible

densification des supports poreux (retrait linéaire ~5%) en CeO_2 fournis par Alsys-CTI ne permet pas de réaliser un co-frittage.

D'autre part, des supports en CeO_2 aux architectures plus complexes (mousses et doigts de gant) ont été revêtus de matériaux pérovskites par *dip-coating* en vue d'améliorer les performances redox du support initial pour la dissociation thermochimique de CO_2 et H_2O. La formulation LSMMg a été choisie pour revêtir les supports poreux du fait de ses performances redox convaincantes et de sa bonne stabilité thermique. Les mousses CeO_2-LSMMg fabriquées ont montré des résultats très intéressants, augmentant la production de CO ~13%, de 341 µmol/g (pour le support vierge) à 387 µmol/g. Une cinétique de réoxydation plus lente est cependant observée en raison de la diminution de l'accessibilité des gaz oxydants au support CeO_2. Malgré une absence de modification microstructurale après le frittage du matériau composite à 1500 °C, celui-ci semble fortement altéré par le cyclage thermochimique (augmentation de la taille des grains, disparition/diffusion de la phase pérovskite). Une température de stabilisation trop basse, des températures excessives à la surface des matériaux dans le réacteur solaire ou bien une réactivité cérine-pérovskite initiée par les conditions fortement oxydantes, notamment la présence de H_2O, pourraient en être la cause.

Des supports poreux en CeO_2 de géométrie tubulaire en « doigt de gant » ont également été revêtus de pérovskites pour des essais de dissociation thermochimique isotherme dans le réacteur SUNFUEL. LSMMg a été déposé à l'intérieur du tube pour améliorer les performances du support. Une couche de pérovskite CSM ($Ca_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$), fortement réductible, a été déposée à l'extérieur du support. Le dépôt des pérovskites a permis d'augmenter les performances du support vierge d'environ 30%, jusqu'à une production de CO de 0,042 $\mu mol.cm^{-2}.s^{-1}$. Les résultats obtenus marquent un progrès conséquent pour les réacteurs solaires à membrane en multipliant par 10 les performances recensées dans la littérature avec la cérine seule. En revanche, une rupture des matériaux est notée lors de l'introduction de H_2O. Des points de rupture récurrents ont ainsi été observés sur plusieurs échantillons testés, révélant de possibles contraintes mécaniques et de gradients de température induits par le réacteur solaire en fonctionnement. Une altération du matériau, similaire à celle des mousses, a également été observée, les mêmes explications ont ainsi été avancées.

In fine, les membranes denses planes LSM55 formées par pressage uniaxial ont été utilisées pour étudier la semi-perméabilité de l'oxygène à haute température dans ces matériaux. Les températures accessibles par le système ProboStat® disponible au laboratoire étant limitées par rapport à celles du réacteur solaire, les mesures ont été réalisées jusqu'à 1200 °C. Les résultats ont été comparés avec ceux prédits par un modèle de distribution aléatoire des défauts basé sur les données disponibles dans la littérature. Une nette différence a été observée avec, notamment, une énergie d'activation expérimentale du matériau deux fois plus faible que celle prédite par le modèle. La détermination de nouveaux coefficients de diffusion serait donc à envisager. Les droites d'Arrhenius obtenues entre 900 et 1200 °C pour LSM55 ont permis d'extrapoler les flux obtenus jusqu'à 1500 – 1600 °C. Dans cette gamme de température, et dans les conditions opératoires utilisées, des flux d'oxygène de ~5.10^{-5} $mol.min^{-1}.cm^{-2}$ sont attendus, comparables à ceux des matériaux de référence comme $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_3$ à température intermédiaire (~900 °C). Les performances attendues pour les membranes LSM au niveau des flux d'oxygène, ont été comparées à celles disponibles dans la littérature pour les membranes en CeO_2. Les membranes LSM

permettent d'atteindre des flux d'oxygène nettement supérieurs (~15 fois à 1200 °C) à ceux obtenus pour CeO_2. La membrane LSM55 est donc un candidat intéressant pour extraire l'oxygène à de très hautes températures comme celles employées pour la dissociation thermochimique isotherme de H_2O et/ou CO_2 par voie solaire.

Il a été démontré dans ces travaux que les pérovskites de type LSM pouvaient être considérés comme des matériaux prometteurs pour améliorer ou remplacer les matériaux en CeO_2 actuellement utilisés pour la dissociation thermochimique de H_2O et/ou CO_2 par voie solaire. Plusieurs points restent cependant à approfondir afin d'assurer l'utilisation de tels matériaux à plus grande échelle. La diversité des formulations possibles pour les pérovskites pourrait laisser apparaitre de nouveaux matériaux encore plus performants et montrant une bonne stabilité chimique lors des procédés thermochimiques. La réalisation de membranes planes composites pérovskite-cérine nécessite des études plus poussées (rhéologie, dépôt de particules de taille différentes, couches successives avec gradient de composition) pour obtenir une densification totale de la couche en pérovskite. Un travail d'investigation est également nécessaire concernant l'évolution des matériaux dans les conditions extrêmes de la dissociation thermochimique solaire. Des études de dilatométrie et microscopie dans des environnements contrôlés (vapeur d'eau, faible pO_2) permettraient d'observer l'évolution des matériaux en simulant le plus précisément les conditions produites par le réacteur solaire. Enfin, des essais de transport d'oxygène avec des membranes tubulaires denses en pérovskites (particulièrement LSM55) sont à conduire aux températures d'application (1400 et 1600 °C) pour confirmer les résultats obtenus au laboratoire. L'optimisation des membranes est également nécessaire pour accroitre davantage les flux de semi-perméation d'oxygène (réduction de l'épaisseur puis dépôt d'une couche poreuse pour améliorer les échanges de surface).

Liste des tableaux et figures

Tableau 1 : Comparaison des performances d'une série de pérovskites de type $La_xA_{1-x}BO_3$ étudiées pour les cycles thermochimiques. 28

Tableau 2 : Réactifs utilisés pour la synthèse des poudres céramiques. 40

Tableau 3 : Autres réactifs utilisés au cours de l'étude. 43

Tableau 4 : Formulations et nomenclature des différentes poudres pérovskites synthétisées. 73

Tableau 5 : Surfaces spécifiques (S_{BET}) des poudres pérovskites dérivées des protocoles P1 et P2 à 600 et 1400 °C. 73

Tableau 6 : Distribution des tailles de grains pour les séries de poudres P1 et P2 préparées à 600°C et 1400°C. 75

Tableau 7 : Compositions mesurée par EDX des pérovskites préparées par les méthodes P1 et P2 à 1400 °C. 77

Tableau 8 : Comparaison des quantités de O_2 et de CO produites et du taux de réoxydation lors de 2 cycles thermochimiques successifs (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)). 83

Tableau 9 : Influence des dopants des poudres P2 sur la production de O_2 et de CO et sur le taux de réoxydation lors de deux cycles thermochimiques successifs (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)). 84

Tableau 10 : Vitesses au pic de production de O_2 et de CO pour les pérovskites P2. 85

Tableau 11 : Valeurs de tanδ pour quelques composés à 2,45 GHz [11]. 97

Tableau 12 : Densités mesurées (d_{Pyc}) et théoriques (d_{th}) des pérovskites synthétisées. 101

Tableau 13 : Densité relative des pastilles à base de LSM avant et après frittage à 1550°C à l'air dans le dilatomètre. 103

Tableau 14 : Température de frittage et taille des grains (mesurées grâce aux images MEB) des échantillons densifiés par SPS (série 1). 110

Tableau 15 : Taux de densification des pastilles pérovskites (série 2) après frittage SPS, après réoxydation à 650 °C (10 h, 0,2 °C/min) et frittage à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min). 113

Tableau 16 : Compositions mesurées par EDX des pérovskites frittées par SPS, puis traitées par frittage conventionnel à 1250 °C (2 h, 0,2 °C/min). 113

Tableau 17 : Taille des grains (mesurées grâce aux images MEB) des échantillons densifiés par SPS (série 1) et frittés à 1250 °C (série 2). 115

Tableau 18 : Densités initiales et retraits des supports plans en CeO_2 mesurés après l'analyse de dilatométrie optique à 1500 °C. 136

Tableau 19 : Formulation type des suspensions de pérovskites à base de LSM. 137

Tableau 20 : Prise de masse des mousses CeO_2 après dépôt et frittage de la couche de pérovskite LSMMg. 144

Tableau 21 : Espèces mises en jeu dans le modèle de Poulsen. 178

Tableau 22 : Valeurs des constantes de réaction K_r et K_i calculées à partir des travaux de Yang et al. [9] et Mizusaki et al. [10]. 180

Tableau 23 : Grandeurs thermodynamiques calculées pour les réactions de réduction et de dismutation de LSM55. 182

Tableau 24 : Conductivités ioniques pour LSM55, calculées entre 700 et 1600 °C (*données de Carter et al. [7], #données extrapolées) pour $pO2$ = 1 atm. 183

Tableau 25 : Détermination des constantes $\sigma ion0$ et n pour LSM55 en fonction de la température (R^2 est le coefficient de détermination). 184

Tableau 26 : Flux d'oxygène théoriques attendus pour $pO2'$ = 0,21 atm, $pO2''$ = 10^{-5} atm et avec un débit de gaz de balayage de 90 mL/min (membrane LSM55 ; L = 1mm). 185

Tableau 27 : Flux d'oxygène théoriques attendus à l'équilibre pour une membrane LSM55 (L = 1 mm), avec un débit de gaz de balayage de 90 mL/min. 185

Tableau 28 : Comparaison des conditions opératoires utilisées pour CeO_2 (Tou et al. [1]) et pour LSM55. 191

Figure 1 : Evolution des émissions mondiales de CO2 provenant des énergies fossiles [1]. 13

Figure 2 : Budget public total pour la recherche, classé par secteurs technologiques [1]. 14

Figure 3 : Répartition par secteurs des utilisations énergétiques majeures [1]. 14

Figure 4 : Principales sources utilisées actuellement pour la production d'hydrogène [12]. 16

Figure 5 : Principe de fonctionnement général du procédé de dissociation thermochimique de CO_2/H_2O par voie solaire. 18

Figure 6 : Concept de réacteur solaire à lit fluidisé proposé par Gokon et al. [26]. 19

Figure 7 : Concept de réacteur solaire multi-chambres proposé par Ermanoski et al. [28]. 20

Figure 8 : Prototype de réacteur solaire à base de CeO_2 proposé par Chueh et al. [29]. 21

Figure 9 : Mécanisme de transport d'oxygène à travers une membrane dense conductrice mixte ionique-électronique. 22

Figure 10 : Prototype de réacteur solaire membranaire (CeO_2) proposé par Tou et al. [40]. 23

Figure 11 : Méthodologie suivie pour la production et l'analyse des différents matériaux. 39

Figure 12 : Images MEB de la poudre commerciale LSM-MT. 40

Figure 13 : Images MEB de la poudre commerciale CeO_2-MT. 41

Figure 14 : Anneau de mousse 20 ppi en CeO_2. 42

Figure 15 : Doigt de gant en CeO_2 (support membranaire tubulaire). 42

Figure 16 : Structures moléculaires de l'acide polyacrylique (à gauche) et du polyméthacrylate d'ammonium (à droite). 43

Figure 17 : Principe de réalisation d'un dépôt par *spin-coating* [3]. 45

Figure 18 : Principe de de réalisation d'un dépôt par *dip-coating* [4]. 46

Figure 19 : Couplage des chauffages convectif et micro-ondes dans le four hybride Carbolite MRF 13/22 CMAT. 47

Figure 20 : Représentation schématique du principe d'une cellule de frittage SPS. 47

Figure 21 : Four tubulaire, boucliers thermiques et chambre de mesure du dilatomètre Linseis L74 (IEM). 50

Figure 22 : Image projetée d'une pastille de CeO_2-MT à 25 °C (gauche) et après retrait à 1550 °C (droite). 51

Figure 23 : Réacteur solaire SUNFUEL (PROMES-Odeillo)..... 52

Figure 24 : Schéma de fonctionnement du réacteur solaire SUNFUEL en configuration « mousse » (PROMES, Odeillo)..... 52

Figure 25 : Porte membrane utilisé dans le réacteur solaire SUNFUEL (PROMES-Odeillo)..... 53

Figure 26 : Schéma de fonctionnement du réacteur SUNFUEL en configuration « membrane » (PROMES, Odeillo)..... 54

Figure 27 : Schémas de la cellule de perméation de gaz utilisée pour vérifier l'étanchéité aux gaz des membranes céramiques densifiées (disques) à température ambiante..... 55

Figure 28 : Principe de fonctionnement du système Probostat développé par NORECS (Pr. Truls Norby, Univ. Oslo, Norway), couplé à un détecteur d'O_2 Setnag. 56

Figure 29 : Structure pérovskite idéale cubique (avec un site octaédrique mis en évidence). 62

Figure 30 : Evolution de la sous-stœchiométrie en oxygène (3-δ) pour a) $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-\delta}$ et b) $La_{0,6}Sr_{0,4}MnO_{3-\delta}$, en fonction de la température et de la pression partielle en oxygène [17]. (Les données initiales ont été obtenues par Tagawa [18]). 64

Figure 31 : Thermogramme type obtenu lors du cyclage redox d'un oxyde non-stœchiométrique (pérovskite $La_{0,5}Sr_{0,5}MnO_{3-\delta}$)..... 65

Figure 32 : Impact du dopage en strontium dans $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ sur la dissociation thermochimique de H_2O : a) production d'O_2 à 1400 °C, b) production d'H_2 à 800 °C [26]. 67

Figure 33 : Diagramme de phases de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ de la température ambiante à 1273 K. Les triangles représentent la phase rhomboédrique (R-3c), les carrés, la phase tétragonale (I4/mcm) et les ronds, la phase cubique (Pm-3m) [31]. 68

Figure 34 : Réaction de poly-estérification entre l'acide citrique et l'éthylène glycol pendant le procédé Pechini [47]. 70

Figure 35 : Représentation schématique de la formation du gel métal-organique par la méthode Pechini [47]. 71

Figure 36 : Protocoles de synthèse P1 et P2 (dérivés de la méthode Pechini) utilisés pour la production de poudres pérovskites. 72

Figure 37 : Images MEB des poudres P1 préparées à 600 °C (gauche) et 1400 °C (droite) : LSM-P1 (a, b), LSMMg-P1 (c, d) et LSMAl-P1 (e, f). 74

Figure 38 : Images MEB des poudres P2 à 600 °C (gauche) et 1400 °C (droite) : LSM-P2 (a, b), LSMMg-P2 (c, d) et LSMAl-P2 (e, f). 76

Figure 39 : Image BSE de LSMAl-P1 à 1400 °C..... 76

Figure 40 : Cartographie EDX de l'échantillon LSMAl-P1 à 1400 °C. 77

Figure 41 : Diffractogrammes de rayons X de LSM-P1 après traitements thermiques entre 600°C et 1400 °C (5 °C/min, palier 1h), et après deux cycles thermochimiques avec Ar/CO_2 (After TCC)... 78

Figure 42 : Zoom sur l'intervalle de 2θ [23°- 40°] pour les diffractogrammes de la figure 13 (LSM-P1).79

Figure 43 : Diffractogrammes de LSM-P1 obtenus in-situ par DRX-HT, de 600 à 1500 °C sous air (intervalles de 100 °C, 1 h). 79

Figure 44 : Diffractogrammes de rayons X de LSM-P2 après traitements thermiques entre 600°C et 1400 °C (5 °C/min, palier 1h), et après deux cycles thermochimiques avec Ar/CO_2 (After TCC). . 81

Figure 45 : Zoom sur l'intervalle de 2θ [23° – 40°] pour les diffractogrammes de la figure 16 (LSM-P2). 81

Figure 46 : Diffractogrammes de LSM-P2 obtenus *in-situ* par DRX-HT, de 600 à 1500 °C sous air (intervalles de 100 °C, 1 h). 82

Figure 47 : Analyses thermogravimétriques des performances redox (pour la dissociation du CO_2) d'une série de poudres pérovskites LSM préparées à 1400 °C (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)). 83

Figure 48 : Courbes ATG des poudres P2 lors de deux cycles thermochimiques successifs avec a) dopage au calcium, b) dopage au strontium (Cyclage : i) T_{red} = 1400 °C (Ar, 45 min) ; ii) T_{ox} = 1050 °C (Ar/CO_2, 60 min)). 85

Figure 49 : Représentation schématique des 3 principales étapes de frittage de particules conduisant à la densification d'un matériau, d'après Ndayishimiye et al. [3]. 94

Figure 50 : Principaux mécanismes intervenant dans le frittage des céramiques, ... 95

Figure 51 : Influence des principaux paramètres de frittage sur la densification. "T" est la température, "P" la pression et "L" la taille des grains [4]. 96

Figure 52 : Courbes dilatométriques donnant le retrait linéaire en fonction de la température, pour le frittage des échantillons P1 sous air. 101

Figure 53 : Courbes dilatométriques donnant le retrait linéaire en fonction de la température, pour le frittage des échantillons P2 sous air. 102

Figure 54 : Courbes dilatométriques sous air, donnant le retrait linéaire en fonction de la température, pour les échantillons LSM-P2 avec variation du taux de strontium (60% pour LSM64 et 50% pour LSM55). 104

Figure 55 : Evolution de la taille des grains des poudres à base de LSM mesurées lors du traitement thermique dans un MEB environnemental (influence de la méthode de synthèse et des dopants dans la maille pérovskite). 105

Figure 56 : Grains de LSM-P1 (gauche) et LSM-P2 (droite) observés au MEB environnemental (ICSM) à 950 °C (a, b), 1070 °C (c, d) et 1180 °C (e, f). 106

Figure 57 : Densités relatives obtenues pour les poudres P2 en fonction de la température de frittage sous air (palier de 8 h, 2 °C/min). 107

Figure 58 : Images MEB de la section (faciès de rupture) de pastilles pérovskites frittées par SPS (série 1) : a) LSM55-P2, b) LSM64-P2, c) LSMAl-P2 et d) LSM-MT. 110

Figure 59 : Images MEB de la section (faciès de rupture) des pastilles de pérovskites frittées par SPS (série 1) : a) LSM55-P2, b) LSM64-P2, c) LSMAl-P2 et d) LSM-MT. Les échantillons sont les mêmes que ceux présentés dans la figure 10, la densification proche de la surface est mise en évidence.111

Figure 60 : Cartographie EDX de la structure stratifiée de LSM55-P2 après frittage SPS - Mise en évidence de la migration du strontium. 111

Figure 61 : Première génération (série 1) de pastilles LSM64-P2 (gauche) et LSMAl-P2 (droite) après frittage SPS puis réoxydation sous air à 800 °C (4h, 2 °C/min). 112

Figure 62 : Cartographie EDX de l'échantillon LSM55-P2 fritté par SPS, puis traité par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min). 114

Figure 63 : Faciès de rupture de pastilles pérovskites frittées par SPS (série 2) puis traitées par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min) : a) LSM55-P2, b) LSM64-P2, c) LSM-MT et d) LSMAl-P2. 114

Figure 64 : Faciès de rupture d'une pastille LSM-MT frittée par SPS (série 2), puis traitée par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min). 115

Figure 65 : Faciès de rupture d'une pastille LSMAl-P2 frittée par SPS (série 2) puis par frittage conventionnel à 1250 °C sous air (2 h, 0,2 °C/min). 116

Figure 66 : Principe de fonctionnement des membranes denses pour le transport d'oxygène : conducteur ionique (électrolyte solide) (a), conducteur mixte ionique-électronique monophasique (b), et conducteur mixte ionique-électronique bi-phasique (c), d'après Bouwmeester et Burggraaf [40]. 127

Figure 67 : Différentes étapes mises en jeu dans le transport sélectif d'ions (oxygène ou hydrogène) : 1 - Adsorption, diffusion à la surface, dissociation, transfert de charge et incorporation, 2 – Diffusion des ions dans le volume, 3 – Recombinaison et désorption. D'après Julbe et al. [41]. 128

Figure 68 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'une pastille de LSM55-P2 traitée à 1500 °C pendant 8 h sous air (d_r ~96%). 132

Figure 69 : Pastille bicouche avec une couche dense LSM-MT sur un support LSM-MT/amidon de maïs (30 wt% amidon, 1400 °C, 3 h sous air). Vue de l'interface dense/poreux (a) et des pores générés par la combustion de l'amidon (b). 133

Figure 70 : Vues en surface (a) et coupe (b) du support tubulaire en « doigt de gant » fourni par Alsys-CTI. 134

Figure 71 : Surface du support tubulaire « doigt de gant » après traitement thermique à 1575 °C, 1 h sous air. 134

Figure 72 : Microstructure (vues en coupe) des pastilles crues en CeO_2 fournis par Alsys-CTI. (a) Génération 1, (b) Génération 2 et (c) Génération 3. 135

Figure 73 : Courbes dilatométriques sous air des différentes générations de supports en cérine fournis par Alsys-CTI (1500 °C, 5 °C/min) ainsi que de LSM-MT (1550 °C, 15 °C/min). 136

Figure 74 : Variation du potentiel zêta de suspensions aqueuses de $(La_{0,85}Sr_{0,15})_{0,98}MnO_3$ (1 – 3 µm) avec le pH, d'après Gómez et al. [88]. 137

Figure 75 : Courbes de sédimentation des suspensions de pérovskites avec : (a) Modification de la charge de LSM-MT (PAA = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 2 wt%) ; (b) Modification de la quantité de liant Rhodoviol 25-140® (PAA = 1 wt%, charge LSM-MT = 40 wt%). 138

Figure 76 : Aspect typique d'une suspension de pérovskite LSM-MT après traitement au SpeedMixer®. 139

Figure 77 : Vues par MEB en surface (a et b) et en coupe (c et d) d'un dépôt de LSM-MT sur un support de 1ère génération (Dolapix PC75 = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 1,5 wt%, LSM-MT = 40 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air. 140

Figure 78 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un dépôt de LSM-MT sur un support de 2ème génération (Dolapix PC75 = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 1,5 wt%, LSM-MT = 40 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air. 141

Figure 79 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un dépôt de LSM-MT sur un support CeO_2 de 2ème génération (PAA = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 1 wt%, LSM-MT = 40 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air. 141

Figure 80 : Vues par MEB en surface (a) et en coupe (b) d'un dépôt de LSM55 sur un support de 3ème génération (Darvan C-N® = 1 wt%, Rhodoviol 25-140® = 2 wt%, LSM55-P2 = 60 wt%). Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air. 142

Figure 81 : Mousse de CeO_2 avant dépôt (gauche) et après dépôt (droite) de LSMMg et traitement thermique (1500 °C, 8 h sous air). 144

Figure 82 : Diffractogrammes de rayons X du mélange CeO_2-MT/LSMMg (1:1 massique) avant (LSM-MT traité à 600 °C) et après traitement thermique à 1500 °C, 8h, 2 °C/min. 145

Figure 83 : Images MEB de la surface (a) et de la coupe (b) de la mousse en CeO_2 fournie par Alsys-CTI. Les images (c) et (d) sont respectivement la surface et la coupe du même échantillon après dépôt de LSMMg. Traitement thermique : 1500 °C, 8 h sous air. 146

Figure 84 : Productions de O_2 et CO mesurées par Anita Haeussler à PROMES-Odeillo dans le réacteur SUNFUEL avec (a) un jeu de mousses CeO_2 vierge [1] et (b) un jeu de mousses LSMMg-CeO_2. T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 1000 °C, Fraction CO_2 = 0,25, Débit CO_2 = 0,4 L/min [3]. 147

Figure 85 : Productions de O_2 et CO mesurées par Anita Haeussler à PROMES-Odeillo dans le réacteur SUNFUEL avec (a) un jeu de mousse CeO_2 vierge [1] et (b) un jeu de mousse LSMMg-CeO_2. T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 1050 °C, Fraction CO_2 = 1, Débit CO_2 = 2 L/min [3]. 148

Figure 86 : Mousse CeO_2 vierge (a) et (b) après 32 cycles sous CO_2 et H_2O (T_{red} = 1375 – 1450 °C et T_{ox} = 875 – 1100 °C) [1]. Mousse LSMMg-CeO_2 après 10 cyclages thermochimiques (T_{red} = 1400 °C et T_{ox} = 900 – 1050 °C) avec CO_2 et H_2O. Comparaison des parties basses (c) et (d) et hautes (e) et (f) de l'empilement de mousses dans le réacteur SUNFUEL. 149

Figure 87 : Mise en évidence par MEB et EDX de l'évolution après cyclage thermochimique, de la composition de la mousse de CeO_2 initialement revêtue d'une couche de LSMMg. Les éléments en présence sont déterminés par EDX. 150

Figure 88 : Diffractogrammes de rayons X des parties hautes et basses de l'empilement de mousses LSMMg-CeO_2 (broyées) après cyclages dans le réacteur SUNFUEL (T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 900 – 1050 °C) avec CO_2 et H_2O) et de la mousse LSMMg-CeO_2 initiale broyée puis cyclée en ATG (CO_2, T_{red} = 1400 °C, T_{ox} = 1050 °C). 151

Figure 89 : Images MEB de la mousse en CeO_2 revêtue de CSM après frittage sous air (1500 °C, 8 h, 2 °C/min) (a et b) et après 10 cyclages thermochimiques sous CO_2 (c et d). 152

Figure 90 : Etapes de dépôt des couches de pérovskite LSMMg et CSM sur les doigts de gant en cérine fournis par Alsys-CTI. 154

Figure 91 : Vues au MEB en surface (a à d) et en coupe (e et f) des dépôts de pérovskites sur un doigt de gant en CeO_2 après traitement thermique sous air (1500 °C, 8h, 2 °C/min). Couche externe CSM (gauche) et interne LSMMg (droite). Les analyses MEB sont effectuées sur une partie du matériau non exposée au rayonnement solaire, la température est inférieure à 100 °C..... 155

Figure 92 : Productions de O_2 et CO obtenues dans le réacteur SUNFUEL avec les doigts de gant vierge (CeO_2), et revêtus de pérovskite, en comparaison avec les résultats obtenus par l'ETH [4]. 156

Figure 93 : Observation des zones de rupture des doigts de gant après dissociation thermochimique (1450 – 1550 °C) : a) Doigt de gant en CeO_2 vierge après 9 essais (~7,5 h, CO_2), b) Doigt de gant CeO_2 revêtu CSM/LSMMg après 7 essais (~5 h, CO_2 puis H_2O), c) Second doigt de gant CeO_2 revêtu CSM/LSMMg après 9 essais (~8 h, CO_2 puis H_2O). 157

Figure 94 : Echantillons du doigt de gant revêtu après dissociation thermochimique (zone grise). La couche noire de CSM n'est plus visible côté externe (gauche) alors que des zones « tachetées » de LSMMg sont visibles côté interne (droite). 158

Figure 95 : Vues par MEB en surface (a et b) et en coupe (c et d) du doigt de gant après dissociation thermochimique de CO_2 et H_2O (9 conditions, ~8 h, 1450 – 1550 °C) dans le réacteur SUNFUEL. Surface externe (gauche) et interne (droite). 158

Figure 96 : Images MEB des membranes CeO_2 utilisées par l'ETH-Zurich [5] après frittage à 1600 °C (8 h, sous air) (a et c) et après 3 thermolyses successives (1450 °C – 1550 °C, CO_2, 6,66 h) (b et d). 159

Figure 97 : Images MEB du doigt de gant en CeO_2 vierge après dissociation thermochimique de CO_2 (9 conditions, ~7,5 h, 1450 – 1550 °C). Vue de la surface (a) et de la section (b). 160

Figure 98 : Principe général de fonctionnement d'une membrane céramique dense conductrice mixte ionique-électronique (MIEC). 170

Figure 99 : Différents gradients de pression partielle en oxygène lors de la perméation d'oxygène à travers une membrane dense (figure adaptée de van der Haar [18]). 171

Figure 100 : Mécanismes de transport de l'oxygène à travers une membrane céramique dense à conductivité ionique, d'après Etchegoyen [25]. 174

Figure 101 : Influence de l'épaisseur de la membrane sur le flux d'oxygène [24]. 175

Figure 102 : Comparaison des flux de O_2 reportés dans la littérature pour plusieurs formulations de matériaux de structure fluorite et pérovskites [35], [42], [51], [52], [43]–[50]. Les épaisseurs des membranes sont comprises entre 0,5 et 2 mm sauf pour la couche mince LSM-YSZ (~150 µm) [52]. 176

Figure 103 : Non-stœchiométrie de l'oxygène pour LSM55 calculée d'après les données de Yang et al. [9] à 1000 °C. 180

Figure 104 : Diagramme de Kröger et Vink pour LSM55 à 1000 °C, construit d'après les données de Yang et al. [9]. 181

Figure 105 : Courbes de Van't Hoff de K_r (a) et K_i (b) pour LSM55 entre 600 et 1400 °C. 181

Figure 106 : Evolution avec la température (700 à 1600°C) de la conductivité ionique calculée pour LSM55, pour plusieurs valeurs de $pO2$. 183

Figure 107 : Flux de O_2 attendus en fonction de la température, à travers une membrane LSM55 (L = 1 mm), avec $pO2'$ = 0,21 atm, $pO2''$ = 10^{-5} atm, balayage N2 = 90 mL/min. 186

Figure 108 : Evolution avec la température du flux d'oxygène mesuré à travers une membrane dense LSM55. Résultats bruts obtenus avec $pO2'$ = 0,21 atm, F = 90 mL/min, L = 1 mm. 187

Figure 109 : Détermination de la fuite thermiquement activée du montage, $pO2'$ = 0,21 atm, F = 90 mL/min, Ea_{fuite} = 20 kJ/mol (Membrane LSM55, L = 1 mm). 188

Figure 110 : Flux de O2 à travers la membrane LSM55 après correction de la fuite, L = 1 mm, $pO2'$ = 0,21 atm, F = 90 mL/min, Ea_{fuite} = 20 kJ/mol. 189

Figure 111 : Influence du débit de N_2 (gaz de balayage) sur la semi-perméation de O_2 à travers une membrane LSM55, L = 1 mm, $pO2'$ = 0,21 atm. 189

Figure 112 : Influence du taux de Sr sur la semi-perméation d'oxygène à travers les membranes LSM, L = 1 mm, $pO2'$ = 0,21 atm, F = 90 mL/min. 190

Figure 113 : Comparaison des flux de semi-perméation d'oxygène obtenus pour LSM55 et LSM64 dans ce travail, en comparaison avec CeO_2 [1]. Les conditions opératoires sont reportées dans le tableau 28. 191

Figure 114 : Comparaison des valeurs de perméance et de perméabilité de O_2 pour les membranes CeO_2 [1], LSM55 et LSM64. Les conditions opératoires sont reportées dans le tableau 28. 192

Figure 115 : Comparaison des flux d'oxygène mesurés et modélisés à partir des pressions partielles d'oxygène, $pO2'$ = 0,21 atm, F = 90 mL/min, membrane LSM55, L = 1 mm. 194

Annexes

Annexe A : Résultats du plan d'expérience

Pour plus de clarté, le plan d'expérience réalisé pour étudier l'influence de la température, du temps de palier et des micro-ondes sur le frittage des matériaux pérovskites (cf. Chapitre IV.5.) est présenté dans la présente annexe. Le raisonnement est détaillé pour le premier échantillon (LSM-P1) puis l'intégralité des résultats est présentée. Les conclusions générales de l'étude sont disponibles dans le chapitre IV.

1- LSM-P1

Facteurs, niveaux et réponses

La première étape du plan d'expérience consiste à choisir les paramètres du système (grandeurs physiques pouvant être contrôlées lors des expériences) et la valeur de ces paramètres en leur attribuant un « niveau » bas ou haut (-1 ou +1). Les paramètres que l'on fait varier sont appelés des *facteurs*, les valeurs que prennent ces paramètres sont appelées des niveaux. Il est fréquent de n'utiliser que deux niveaux afin de permettre la réalisation du plan rapidement. La *réponse* est la grandeur mesurée lors de l'essai. Pour la présente étude, les réponses sont la densité finale de l'échantillon, et la taille des grains qui le composent. Les facteurs et niveaux sont définis dans le tableau A1.

Tableau A1 : Définition des niveaux et facteurs du plan d'expérience.

	Facteurs		
Niveaux	A – Température (°C)	B – Puissance micro-ondes (W)	C - Temps de palier (min)
-1	1300	0	0
+1	1500	1800	180

Déroulement des expériences et limites

Le nombre d'expériences n dépend du nombre k de facteurs étudiés ($n = 2^k$). Pour les trois facteurs définis et les 6 formulations étudiées, le nombre d'essais requis est donc de 8 x 6, soit 48 expériences nécessaires pour terminer le plan. En guise d'exemple, le plan d'expériences pour LSM-P1 est présenté dans le tableau A2. L'expérience #6 correspond à un traitement à 1500 °C pendant 180 minutes, sans irradiation de micro-ondes.

Tableau A2 : Plan d'expérience pour l'échantillon LSM-P1.

N° essai	Facteur A	Facteur B	Facteur C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Niveau -1	1300 °C	0 W	0 min
Niveau +1	1500 °C	1800 W	180 min

Le nombre exponentiel d'essais lors de l'ajout de facteurs oblige l'expérimentateur à « négliger » certains paramètres. Ainsi, la rampe de chauffe est maintenue constante à 5 °C/min pour l'ensemble des essais. La réalisation de duplicas ou triplicas est généralement proscrite.

Réponses obtenues et calcul des effets – Cas de la densité

Les résultats obtenus pour LSM-P1 sont présentés dans le tableau A3. Les réponses, i.e. la densité finale des matériaux consolidés, permettent de calculer l'effet de chaque facteur.

Tableau A3 : Réponses obtenues (valeurs de densité) pour LSM-P1.

N° essai	Facteur A	Facteur B	Facteur C	Réponse Y (densité)
1	-	-	-	2,54
2	+	-	-	3,11
3	-	+	-	2,31
4	+	+	-	3,00
5	-	-	+	2,40
6	+	-	+	3,39
7	-	+	+	2,28
8	+	+	+	3,05

L'effet d'un facteur est calculé comme étant la moyenne des réponses en prenant en compte leur niveau respectif. Ainsi l'effet pour le facteur A-Température est :

$$a_A = \frac{Y_2 + Y_4 + Y_6 + Y_8}{4} - \frac{Y_1 + Y_3 + Y_5 + Y_7}{4}$$

$$= \frac{3{,}11 + 3{,}00 + 3{,}39 + 3{,}05}{4} - \frac{2{,}54 + 2{,}31 + 2{,}40 + 2{,}28}{4} \qquad (3)$$

$$\approx 0{,}751$$

De même : $a_B \approx -0{,}201$ et $a_C \approx 0{,}043$.

Il apparaît que le facteur le plus influent sur la densité de cet échantillon est la température. Cependant, avant de conclure sur les facteurs influents et ceux qui sont négligeables, il est important de calculer les interactions possibles entre les différents facteurs.

Calcul des interactions entre les facteurs d'influence – Cas de la densité

Les interactions représentent les synergies ou bien les inhibitions pouvant exister entre différents facteurs. L'interaction AB apparait comme la différence entre l'effet du facteur A au niveau haut du facteur B et l'effet du facteur A au niveau bas du facteur B. Ainsi, les interactions du second ordre AB, BC, AC et du troisième ordre ABC peuvent être calculées (Tableau A4). La figure A1 permet de visualiser l'effet des interactions.

Tableau A4 : Interactions entre les paramètres pour LSM-P1.

Interaction	AB	AC	BC	ABC
Effet	-0,026	-0,029	0,127	-0,086

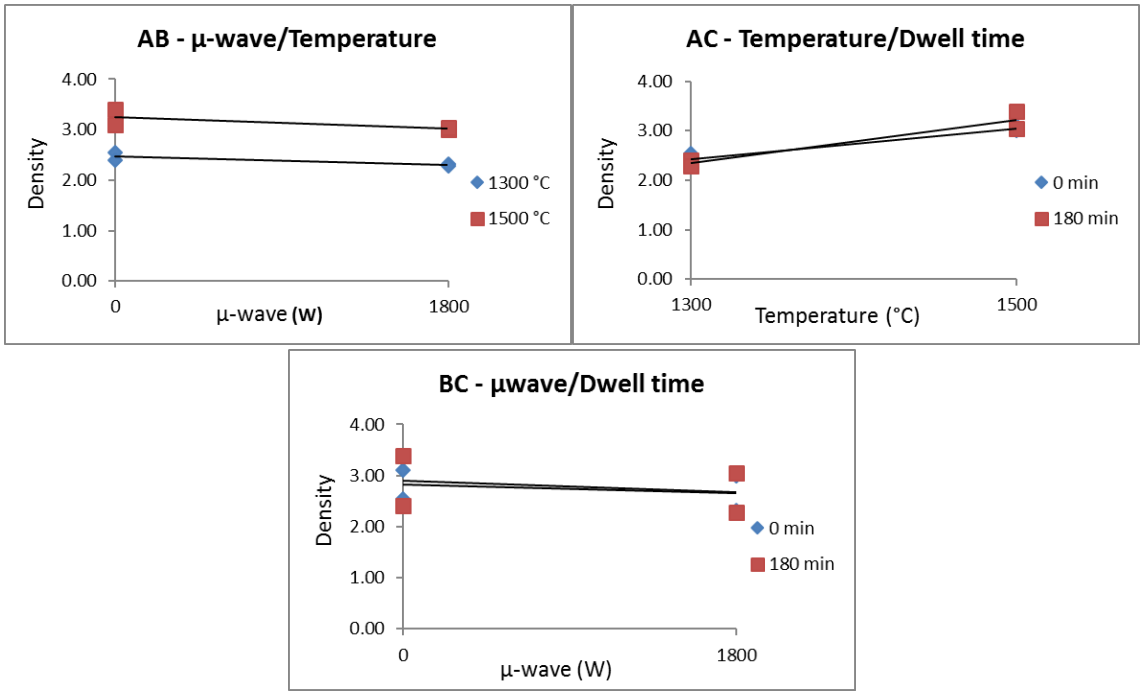


Figure A1 : Représentation graphique des interactions pour la densification de LSM-P1.

Il est aisé d'observer sur le graphique AB l'influence prononcée de la température sur la densité finale du matériau. L'absence d'interactions fortes entre les différents facteurs est également mise en évidence par le parallélisme des séries de données.

Détermination des facteurs et interactions influents

La représentation graphique de l'ensemble des facteurs et interactions permet de mettre en évidence ceux qui se démarquent des autres (Figure A2). A nouveau, il apparait que la température est le seul facteur ayant un réel impact sur la densification du matériau.

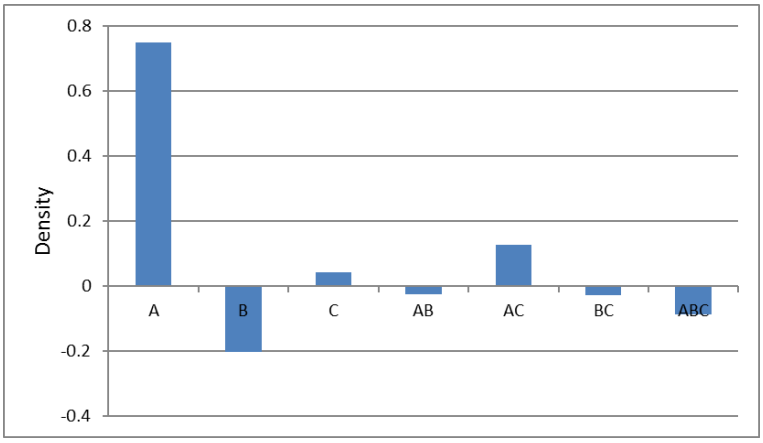


Figure A2 : Résumé des effets des facteurs et interactions pour la densification de LSM-P1.

Un faible effet négatif des micro-ondes sur la valeur de densité du LSM-P1 est également observé, ce qui rend les micro-ondes non favorables pour la densification du matériau. Une interaction positive logique température/durée de palier est également observée.

Pour déterminer les facteurs réellement influents, deux techniques peuvent être utilisées :

- La réalisation de réplica pour chaque expérience pour déterminer l'écart type des mesures et donner un intervalle de confiance (loi de Student). Les bornes de cet intervalle contiennent les facteurs négligeables. Cependant du fait du grand nombre d'expériences requis, la réalisation de réplicas est ici proscrite.
- De manière beaucoup plus rapide, le classement des données selon une loi de distribution normale permet de conclure sur la pertinence des facteurs d'influence.

La courbe de probabilité normale (droite de Henry) est une technique graphique permettant d'évaluer si un ensemble de données est distribué normalement, ou pas. Les données sont tracées par rapport à une distribution normale théorique, de manière à ce que les points forment une ligne droite. Les écarts par rapport à cette droite révèlent des écarts par rapport à la normalité.

Grace à la table de distribution normale, et l'obtention de z, la courbe de probabilité normale pour LSM-P1 est présentée sur la figure A3. Il apparait que l'interaction température/palier et l'effet des micro-ondes ne peuvent pas être dissociés d'une distribution normale des résultats. Puisqu'ils s'alignent sur la droite passant par l'origine du graphique, ces effets ne peuvent pas être comptés comme significatifs. A l'inverse, la température est le seul effet semblant significatif, se détachant visiblement de cette droite de probabilité normale.

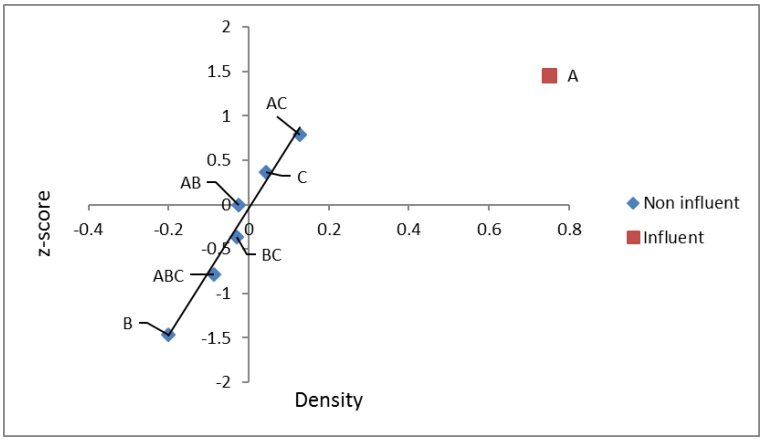


Figure A3 : Courbe de probabilité normale des effets et interactions - densification de LSM-P1.

<u>Etude de la taille des grains</u>

Comme précédemment, le plan d'expérience est réalisé en prenant en compte la densité finale des matériaux et la taille des grains. Les tailles de grains ont été déterminées par analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage. Les valeurs des tailles moyennes des grains mesurées pour chaque échantillon de LSM-P1 sont rassemblées dans le tableau A5.

Tableau A5 : Réponses (gauche), effets et interactions (droite) obtenus pour la taille des grains de LSM-P1

N° essai	Réponse Y Taille de grains (nm)
1	441
2	483
3	419
4	588
5	505
6	2827
7	759
8	2199

Facteur / Interaction	Effet (nm)
A	994
B	-73
C	1090
AB	-189
AC	888
BC	-114
ABC	-252

Les facteurs les plus influents sur la taille des grains sont la température et le temps de palier. Contrairement à la densité, étudiée précédemment, une très forte interaction température/temps de palier est mise en évidence pour la taille des grains sur les diagrammes d'interactions (Figure A4 et Figure A5) (particulièrement AC).

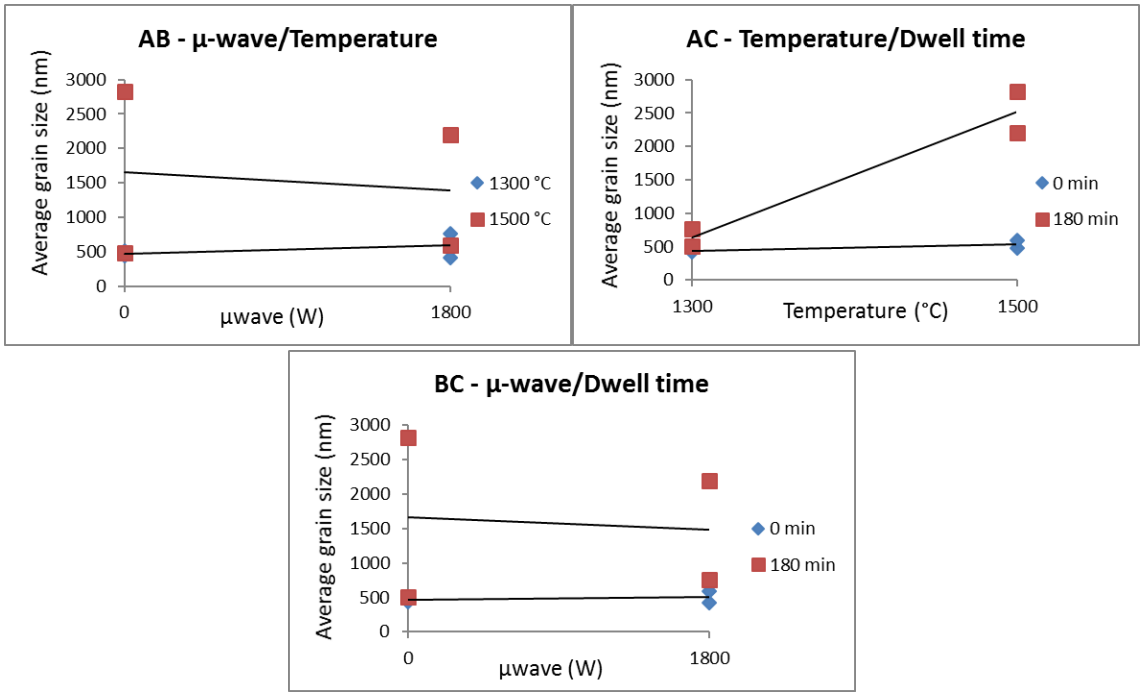


Figure A4 : Représentation graphique des interactions pour la taille des grains de LSM-P1.

L'influence attendue des paramètres température et durée du palier, et des interactions associées est bien mise en évidence. Le fort impact du temps de palier sur la taille des grains (comparé à la densité) est cohérent avec les modèles théoriques du frittage : de longs traitements thermiques permettent un murissement important des grains.

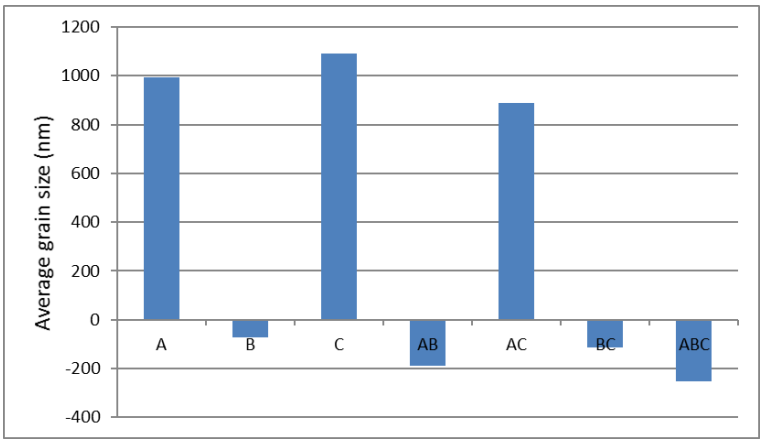


Figure A5 : Résumé des effets et interactions pour la taille des grains de LSM-P1.

A l'inverse, les facteurs et interactions liés aux micro-ondes n'ont qu'un impact limité sur la croissance des grains (Figure A6). Ces effets se retrouvent dans une distribution normale de probabilité et sont donc non influents.

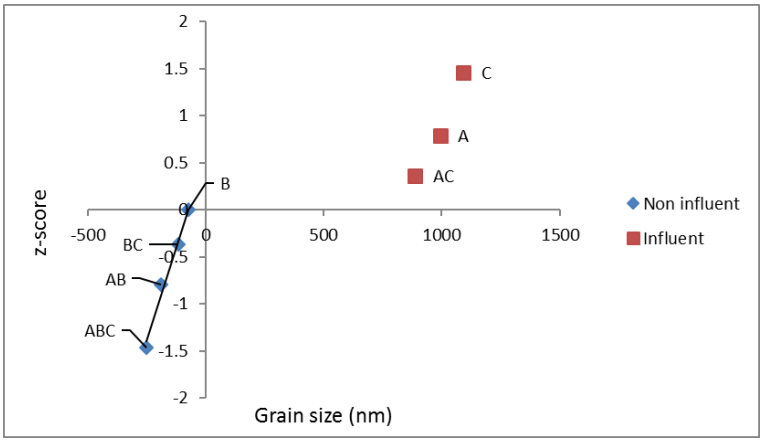
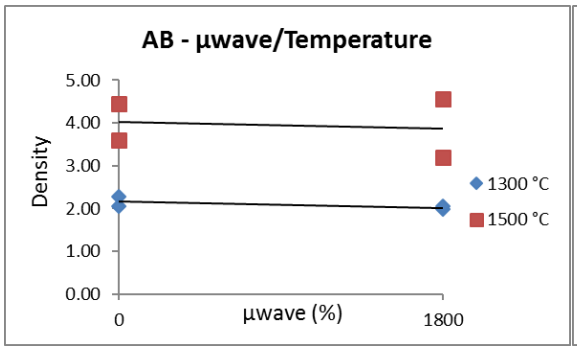


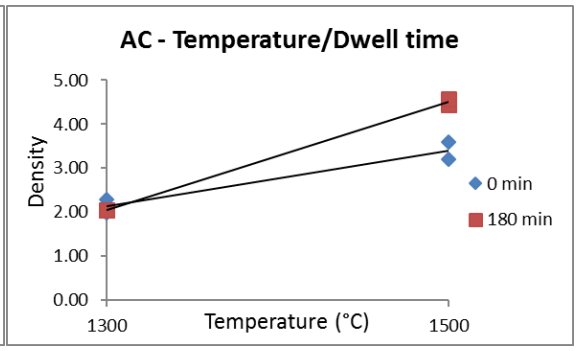
Figure A6 : Courbe de probabilité normale des effets et interactions pour la taille des grains de LSM-P1.

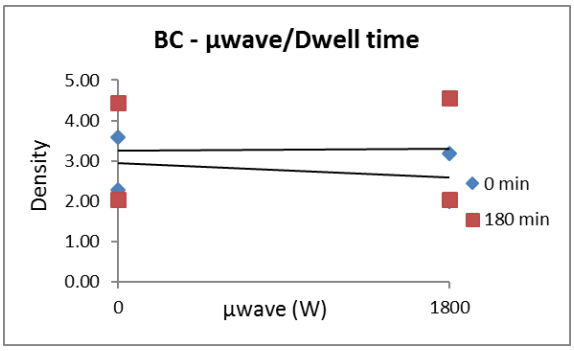
Dans les conditions expérimentales employées, les micro-ondes ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la densification et sur la taille des grains de LSM-P1. Le fait que le matériau semble peu absorber les micro-ondes dans les conditions étudiées (2,45 GHz, 1800 W) n'aide pas à produire une rampe de température importante pour fritter le matériau efficacement tout en évitant le grossissement des grains. Il pourrait être judicieux de reproduire ces essais avec une fréquence plus élevée.

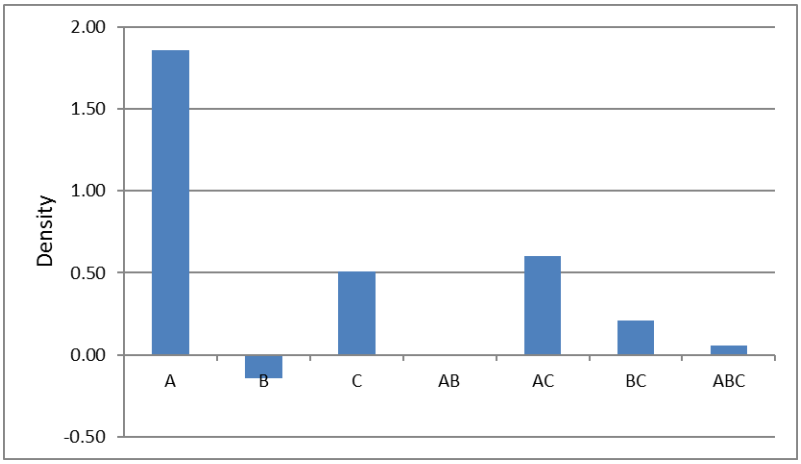
2- LSMAl-P1

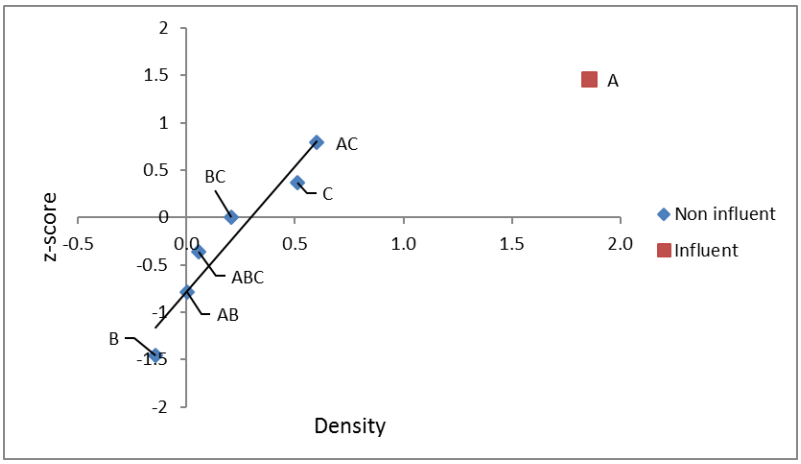
Effet sur la densification



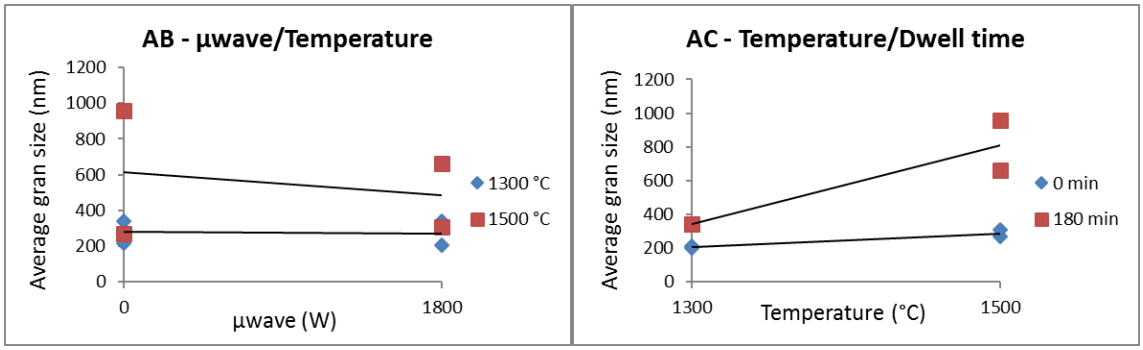


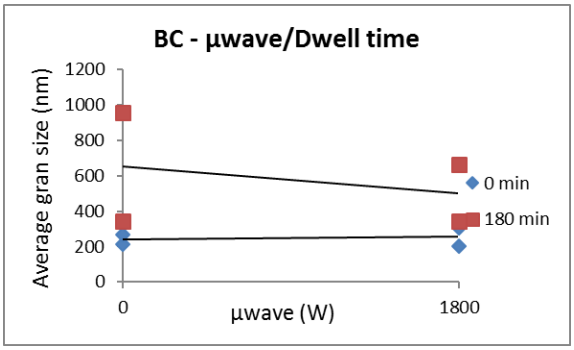


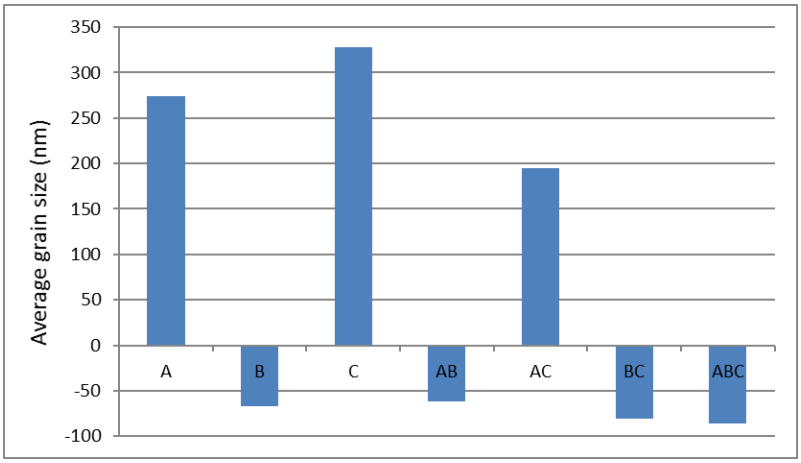


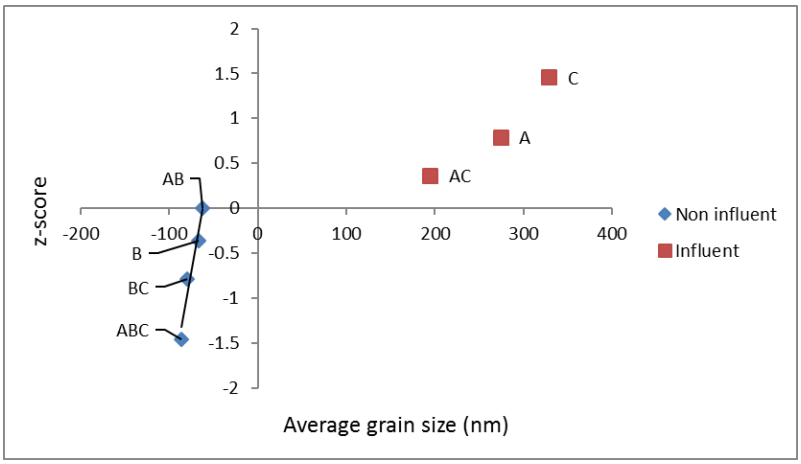


Effet sur la taille des grains



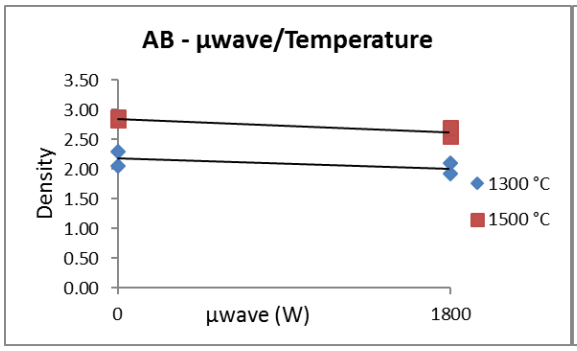


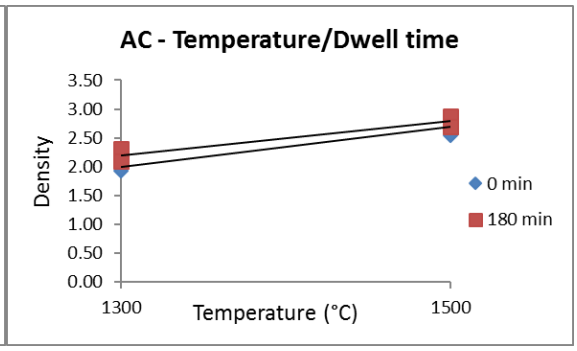


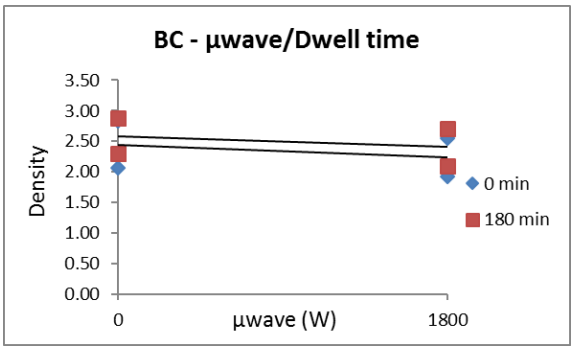


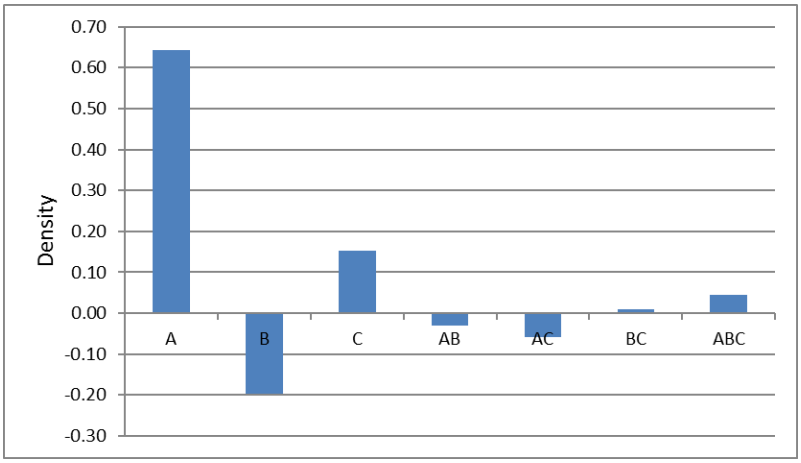
3- LSMMg-P1

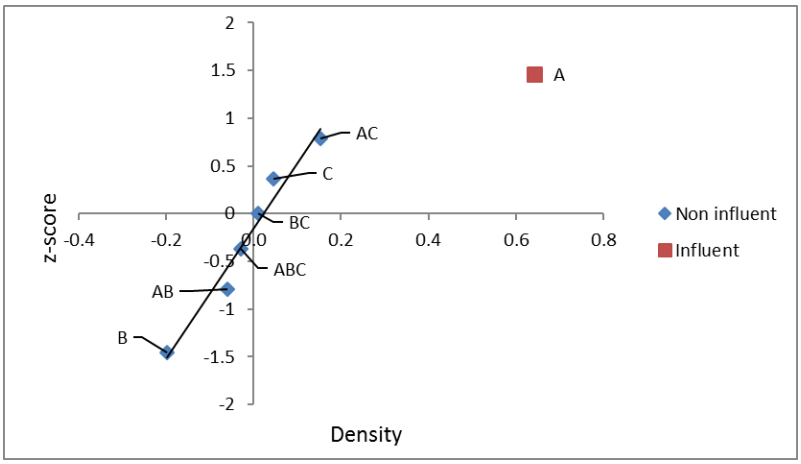
Effet sur la densification



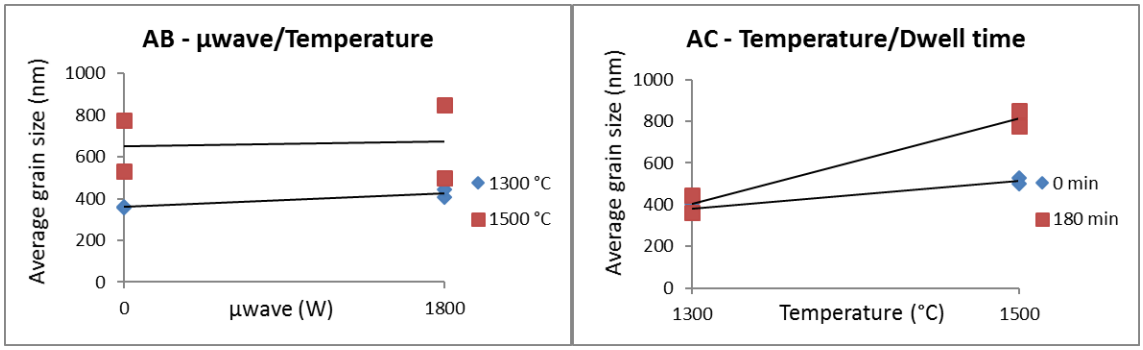


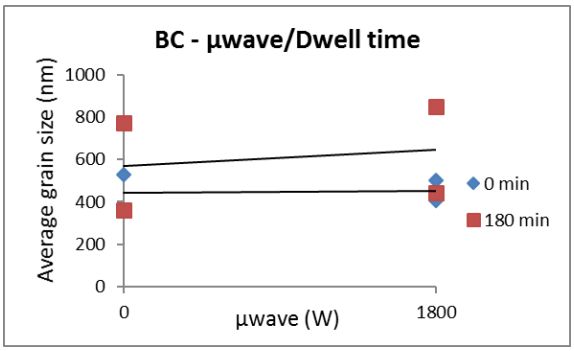


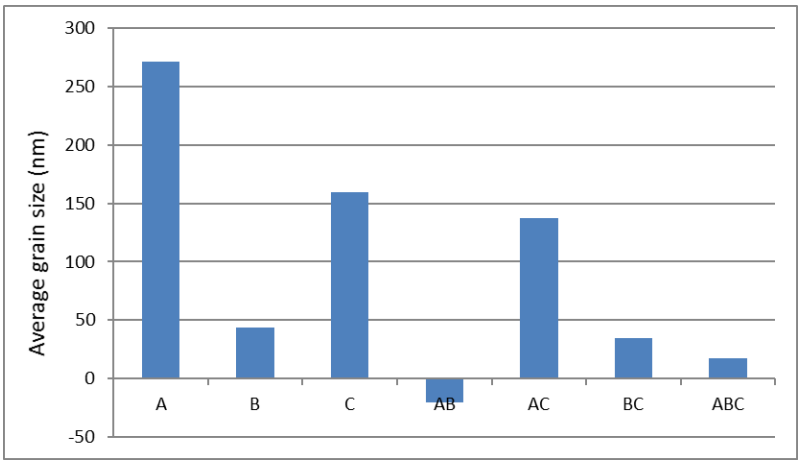


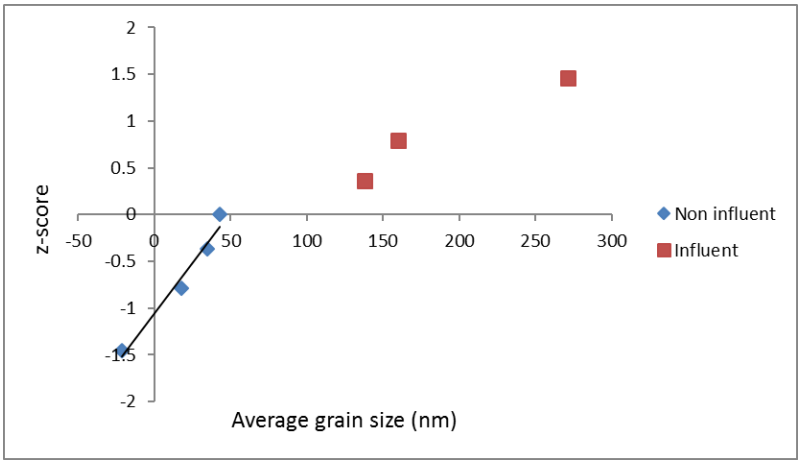


Effet sur la taille des grains



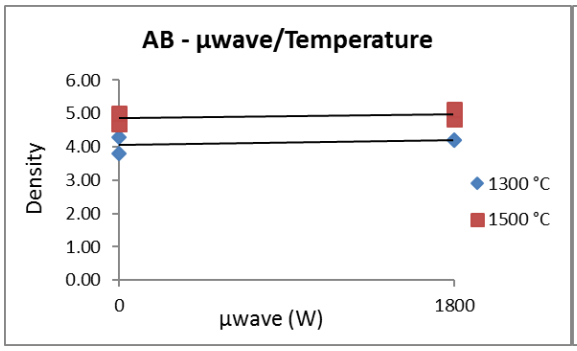


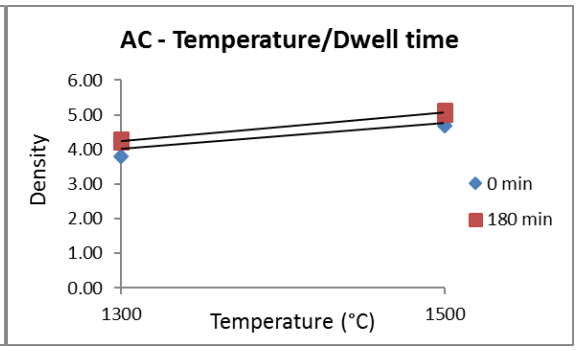


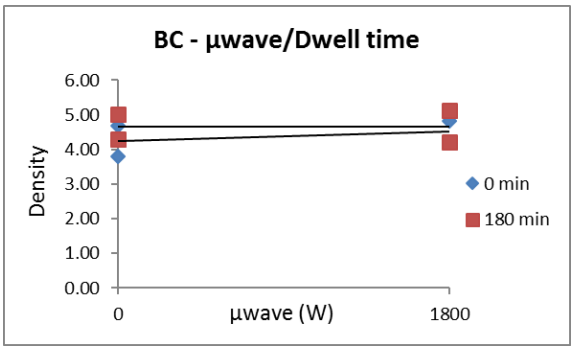


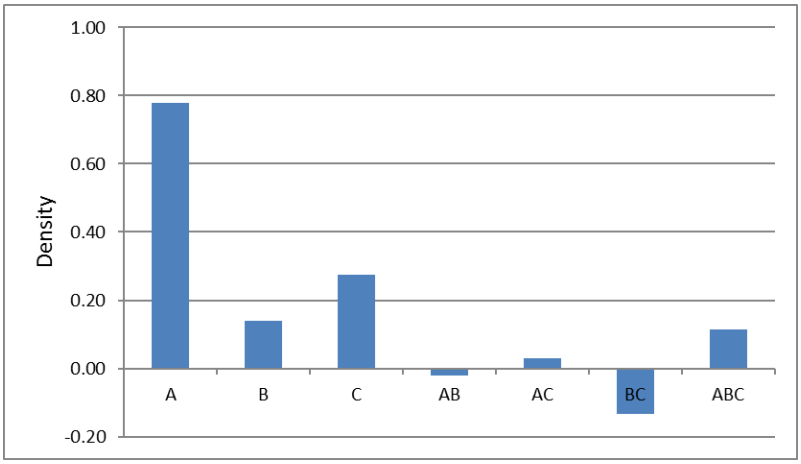
4- LSM-P2

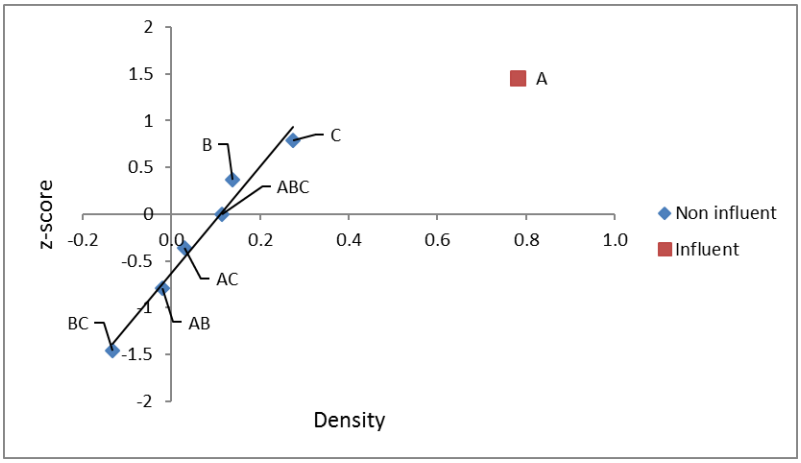
Effet sur la densification



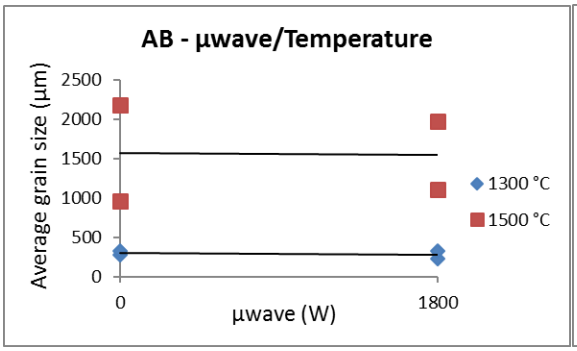


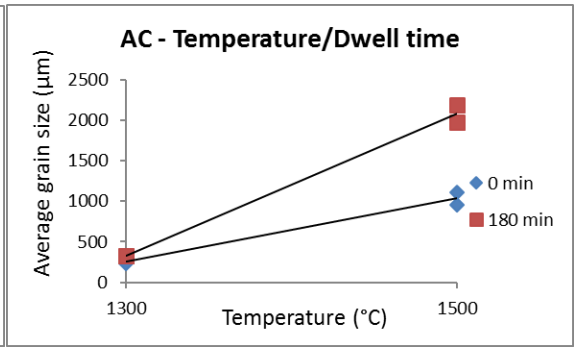


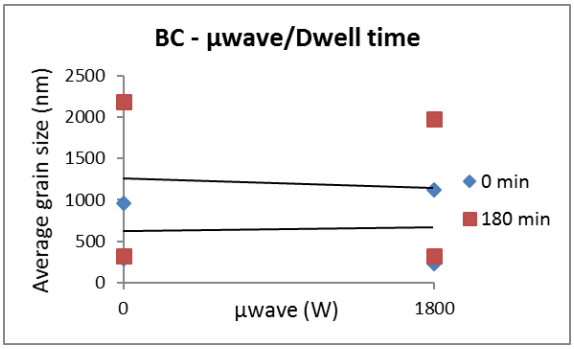


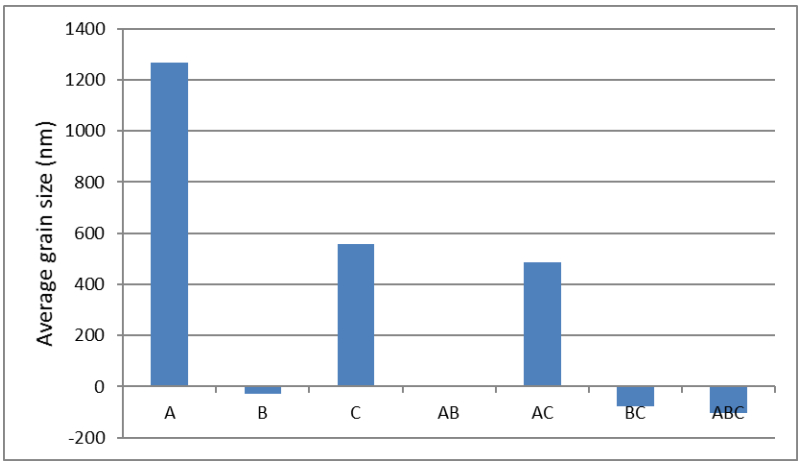


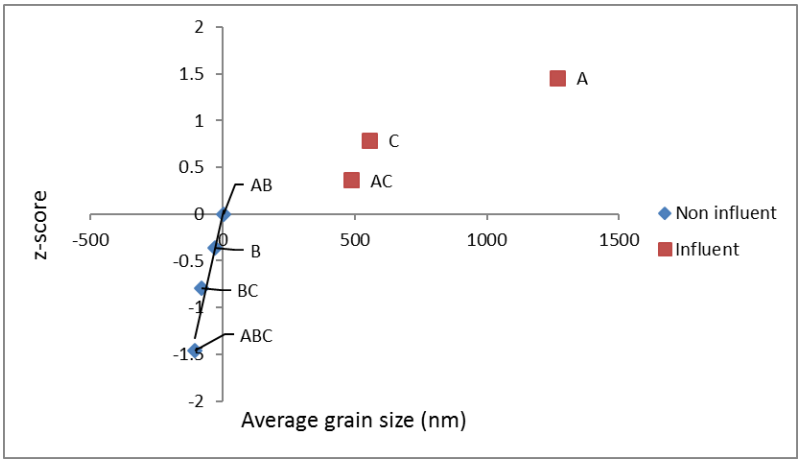
Effet sur la taille des grains





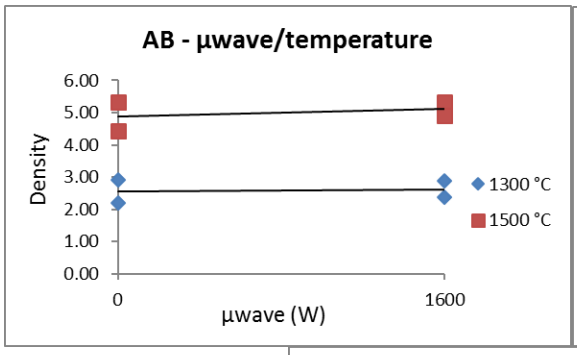


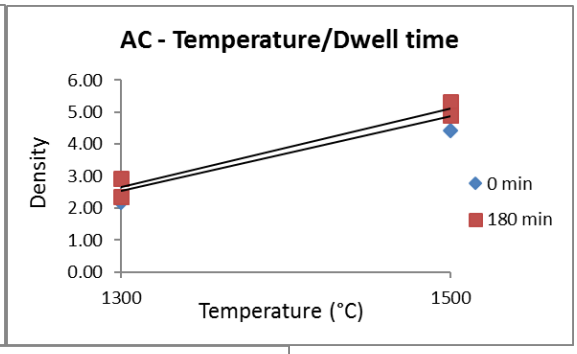


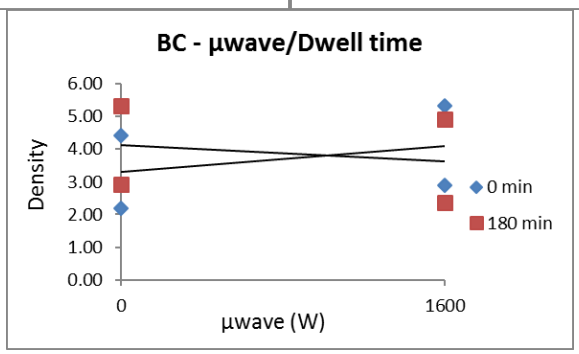


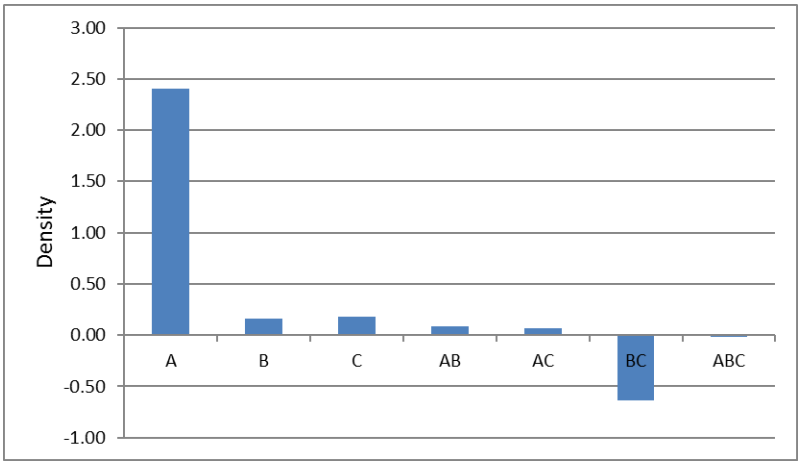
5- LSMAl-P2

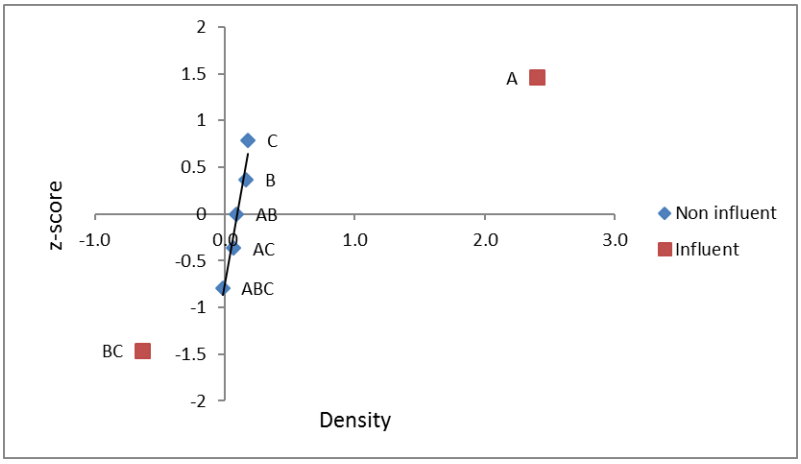
Effet sur la densification



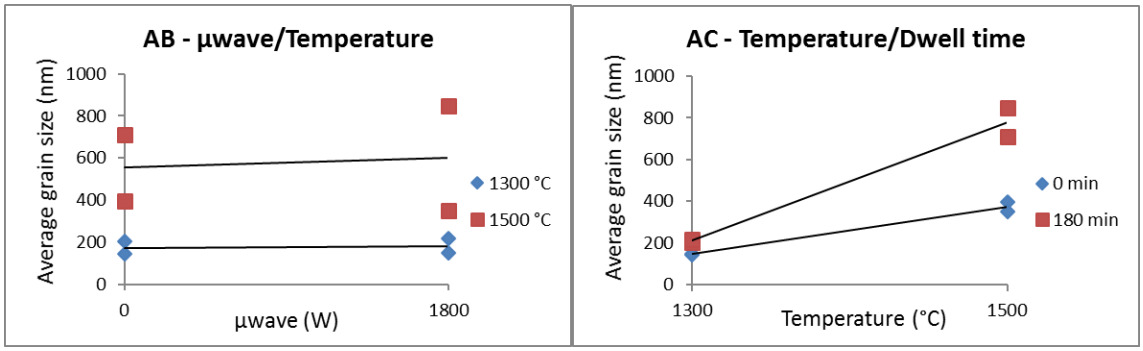


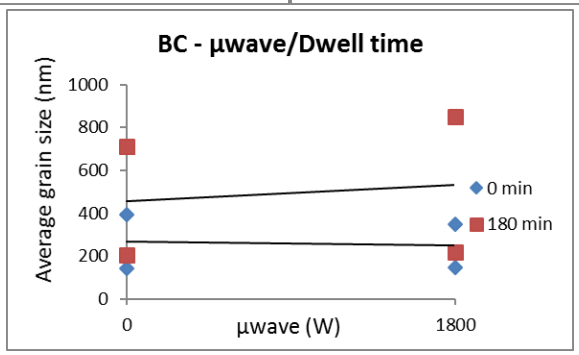


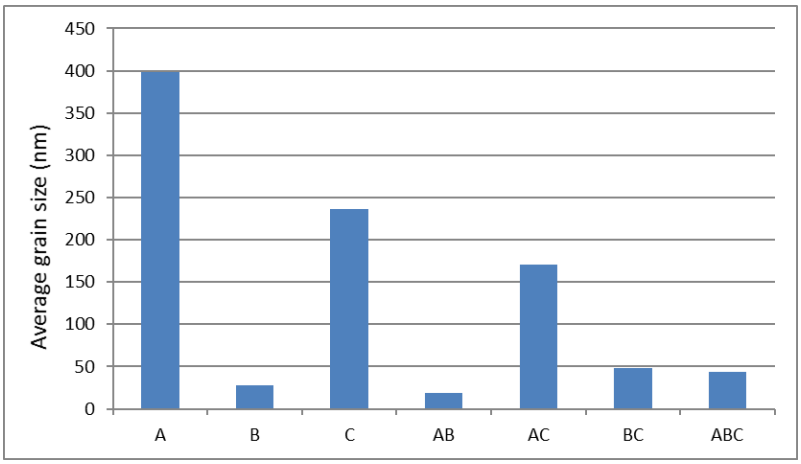


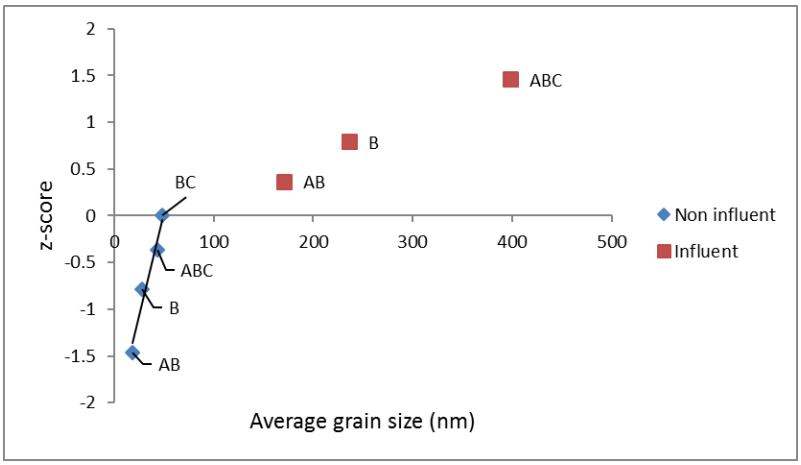


Effet sur la taille des grains



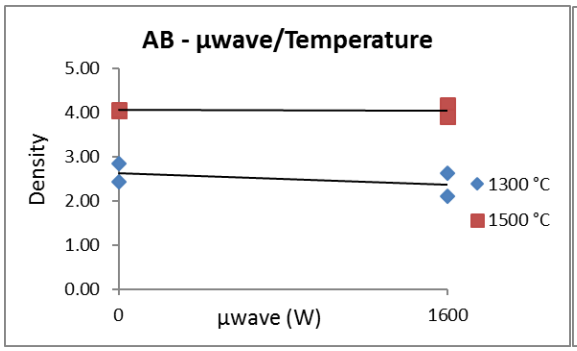


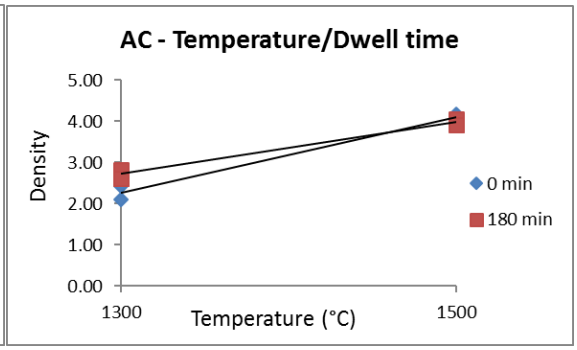


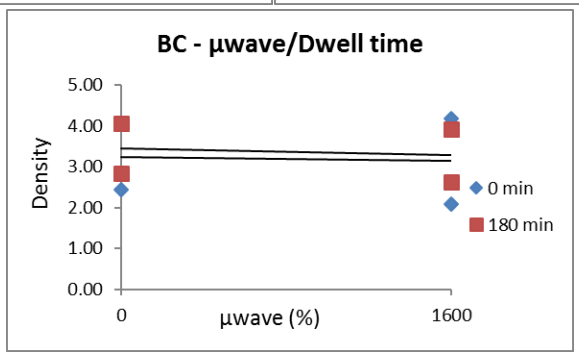


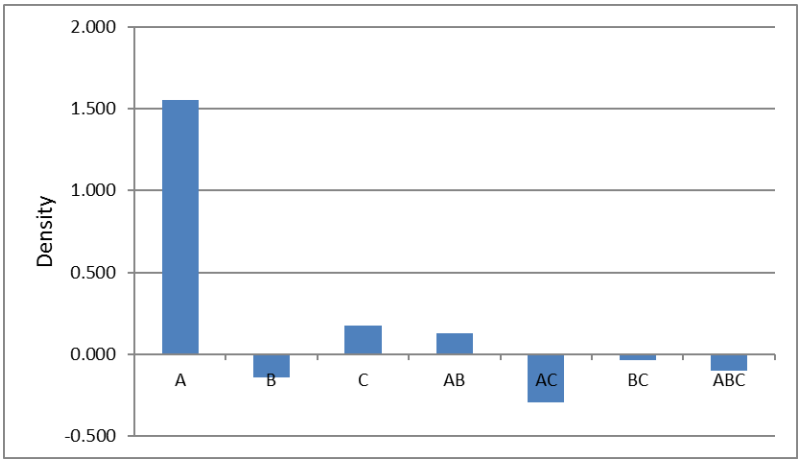
6- LSMMg-P2

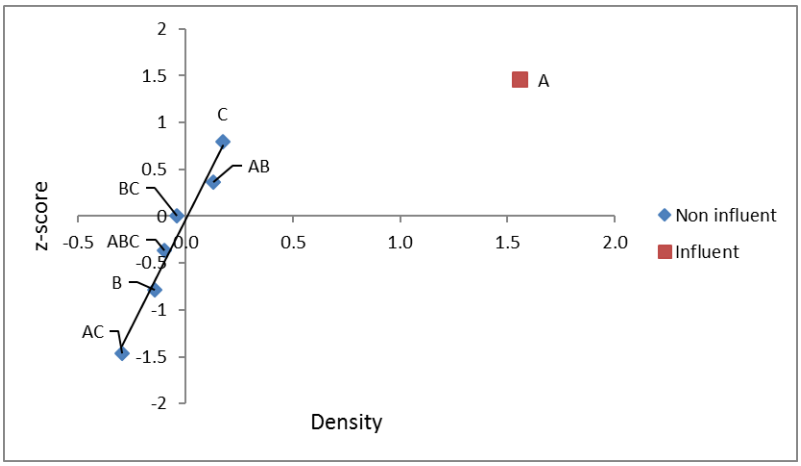
Effet sur la densification



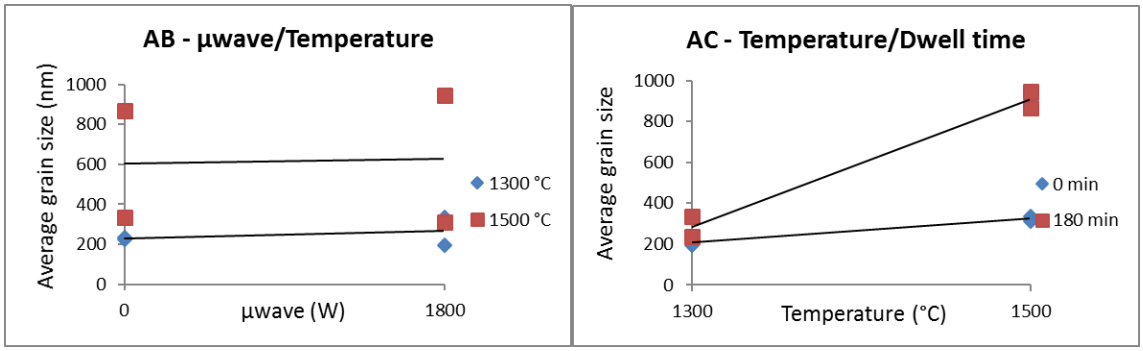


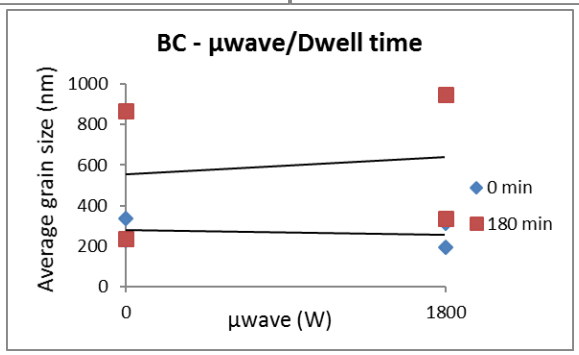


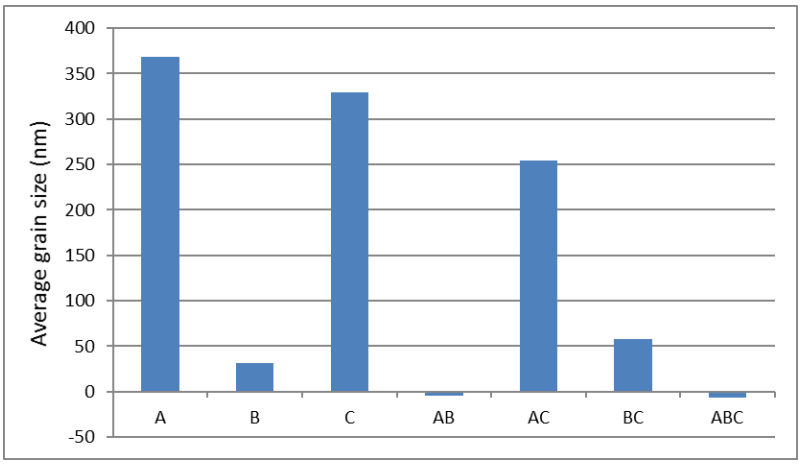


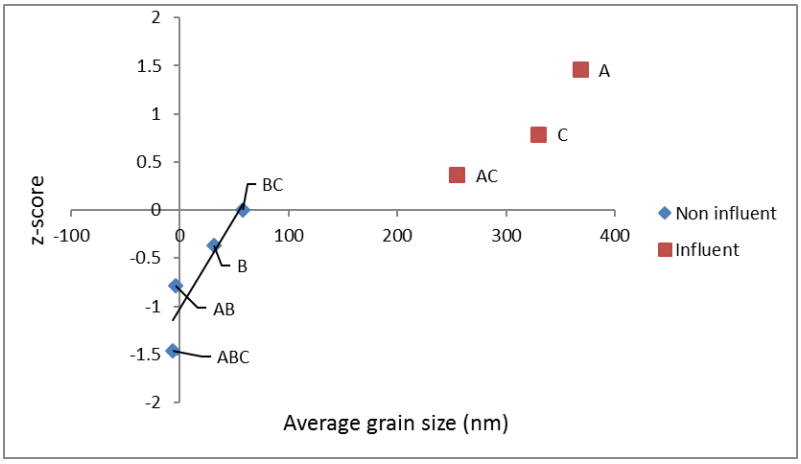


Effet sur la taille des grains









Annexe B : Equations du modèle de Poulsen

Les équations présentées dans cette annexe sont extraites de la publication de Poulsen parue en 2000 : « Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of $(La_{1-x}Sr_x)_yMnO_{3\pm\delta}$ », F.W. Poulsen, *Solid State Ionics*, *129*(1), 145–162.

Ces équations ont permis de mettre au point une feuille de calcul Excel afin de déterminer la non-stœchiométrie des matériaux LSM en fonction du taux de strontium, de la température et de la pression partielle d'oxygène. Les données de non-stœchiométrie ont été utilisées dans le chapitre VI pour construire le diagramme de Kröger et Vink et prédire le transport d'oxygène à travers les membranes en LSM à haute température.

Principle of electroneutrality:

$$2[V_O^{\cdot\cdot}] + [Mn_B^{\cdot}] = [Mn_B'] + [Sr_A'] + 3[V_A'''] + 3[V_B'''] \quad (1)$$

A-site balance:

$$[La_A^x] + [Sr_A'] + [V_A'''] = 1 \quad (2)$$

B-site balance:

$$[Mn_B'] + [Mn_B^x] + [Mn_B^{\cdot}] + [V_B'''] = 1 \quad (3)$$

O-site balance:

$$[O_O^x] + [V_O^{\cdot\cdot}] = 3 \quad (4)$$

Metal contents:

$$[La_A^x]/[Sr_A'] = (1-x)/x \quad (5)$$

$$\{[La_A^x] + [Sr_A']\}/\{[Mn_B'] + [Mn_B^x] + [Mn_B^{\cdot}]\} = y \quad (6)$$

Eqs. (5) and (6) allow for A-site doping and deviation of the A/B-site occupation ratio from 1, respectively.

with Eqs. (1)–(6), one can express the various defect concentrations by the oxygen vacancy concentration:

$$[V_O^{\cdot\cdot}] = \text{test value in the interval } 10^{-20} \text{ to } 0.5 \quad (5')$$

$$[O_O^x] = 3 - [V_O^{\cdot\cdot}]$$

Eqs. (2), (3) and (6) inserted into Eq. (7) leads to a quadratic equation in $[V_B''']$, which has only one physical (positive) solution:

$$[V_B''']^2 - [V_B'''] \cdot (y-1)/y - K_s/\{y \cdot ([V_O^{\cdot\cdot}])^3\} = 0 \quad (7')$$

Then follows immediately that

$$[V_A'''] = 1 - y + y \cdot [V_B'''] \quad (10)$$

$$[Sr_A'] = x \cdot (1 - [V_A''']) \quad (11)$$

$$[La_A^x] = [Sr_A'] \cdot (1-x)/x \quad (12)$$

$[Mn_B']$ and $[Mn_B^{\cdot}]$ can be expressed by $[Mn_B^x]$ by using Eqs. (1) and (3)

$$[Mn_B'] = 1/2 \cdot (T_1 - [Mn_B^x]) \quad (13)$$

$$[Mn_B^{\cdot}] = 1/2 \cdot (T_2 - [Mn_B^x]) \quad (14)$$

where

$$T_1 = 1 - 4[V_B'''] - 3[V_A'''] - [Sr_A'] + 2[V_O^{\cdot\cdot}] \quad (15)$$

and

$$T_2 = 1 + 2[V_B'''] + 3[V_A'''] + [Sr_A'] - 2[V_O^{\cdot\cdot}] \quad (16)$$

The expressions for $[Mn_B']$ and $[Mn_B^{\cdot}]$ are inserted into Eq. (9) leading to a quadratic equation in $[Mn_B^x]$:

$$[Mn_B^x]^2 \cdot (4K_r - 1) + (T_1 + T_2) \cdot [Mn_B^x] - T_1 \cdot T_2 = 0 \quad (17)$$

Annexe C : Caractéristiques d'une membrane en CeO_2 produite par l'ETH pour le transport d'oxygène à haute température

Les données ci-dessous sont issues de la thèse de M. Tou réalisée à l'ETH, soutenue en 2019 et intitulée : "A Membrane Reactor for the Solar Thermolysis of CO_2 and H_2 : A Thermodynamic and Experimental Analysis". La membrane en CeO_2 présentée possède les dimensions suivantes : $Ø_{ext}$ = 6 - 7 mm, $Ø_{int}$ = 5 – 6 mm, L = 150 - 250 mm, e ~0,5 mm.

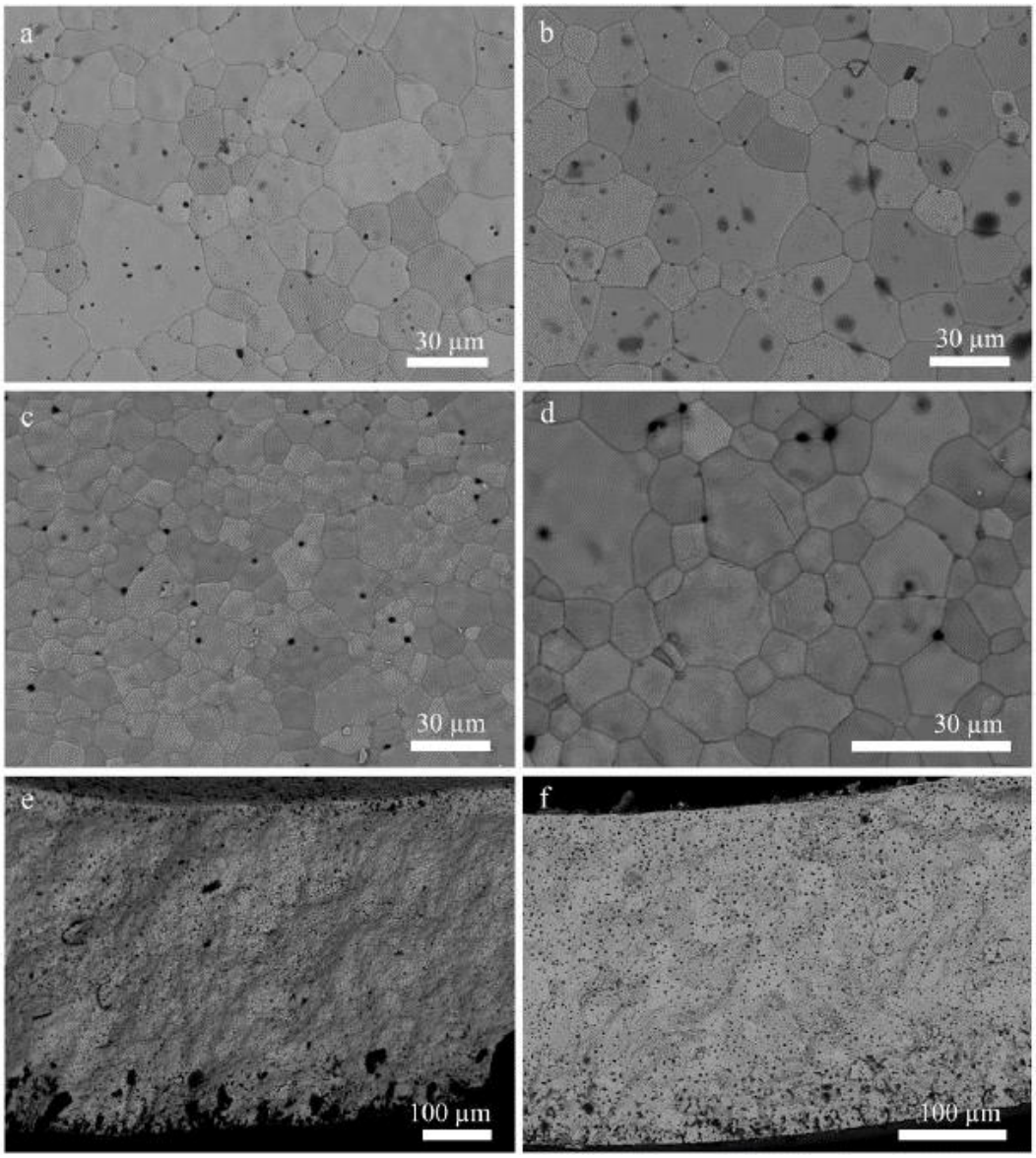


Figure C1 : Images MEB de la surface (a à d) et de la coupe (e et f) de la membrane en CeO_2 après frittage à 1600 °C, 8 h sous air (a et e) et après 3 essais de cyclages successifs avec CO_2 à 1450, 1500 et 1550 °C (150, 150 et 100 min, respectivement). Comme indiqué dans la thèse de M. Tou, les images b, c et d ont été prises à différents endroits du même échantillon.

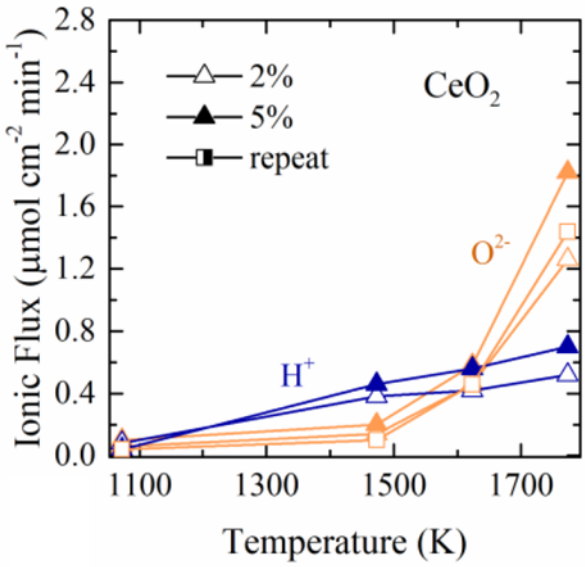


Figure C2 : Flux de O^{2-} et de H^+ mesurés pour une membrane CeO_2 en fonction de la température. Deux concentrations de O_2 et H_2, 2 et 5% sont utilisées en alimentation. L'argon est utilisé comme gaz de balayage avec un débit de 150 mL/min.

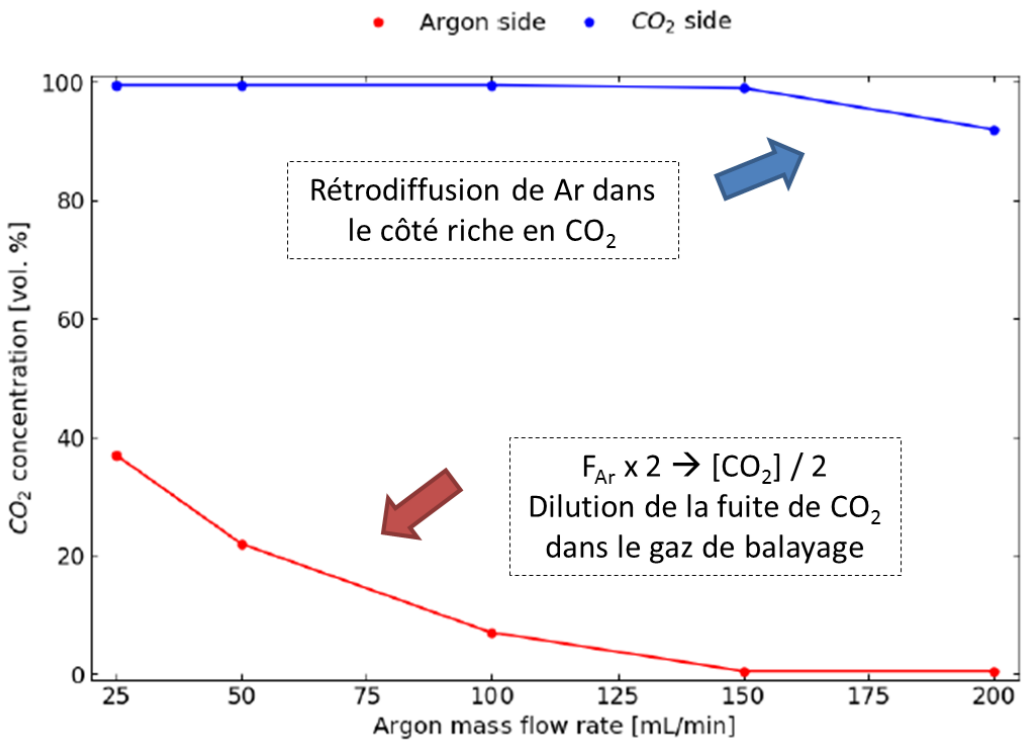


Figure C3 : Optimisation du débit de gaz de balayage (Ar). Les concentrations des gaz de chaque côté de la membrane sont représentées pour CO_2 (bleu) et Ar (rouge). Le débit de CO_2 est maintenu constant à 200 mL/min. La figure originale de la thèse de M. Tou permet de faire apparaitre la fuite de CO_2 et la rétrodiffusion de Ar

Résumé : Développement de structures poreuses et de membranes denses à base de pérovskites pour la production de combustibles solaires

La production d'énergies renouvelables est un enjeu technologique majeur pour remplacer les combustibles fossiles et combler les besoins énergétiques futurs. Dans ce contexte, la dissociation thermochimique solaire de CO_2 et H_2O, exploitant les propriétés redox de certains oxydes céramiques, est une solution séduisante pour la production de combustibles synthétiques (CO, H_2) sans émission de gaz à effet de serre. Ces travaux de thèse sont consacrés au développement de structures poreuses et de membranes denses à base de céramiques conductrices ioniques (pérovskites à base de $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$) répondant au cahier des charges du réacteur solaire. Après avoir synthétisé, caractérisé et sélectionné les formulations de pérovskite les plus prometteuses, des protocoles de mise en forme ont été développés pour réaliser des pastilles denses et des couches minces sur des mousses et supports tubulaires en cérine. Les performances de ces matériaux optimisés, testés en réacteur solaire par le laboratoire PROMES-Odeillo, se sont avérées prometteuses pour la production de H_2 ou de CO, en cyclage ou de façon isotherme. *In fine*, une étude couplant expérience et modélisation a permis de prédire les flux de O_2 attendus dans le réacteur solaire à membrane.

Mots clés : céramiques conductrices ioniques, pérovskites, membranes, cycles thermochimiques, combustibles solaires, hydrogène

Abstract: Development of perovskites-based porous structures and dense membranes for the production of solar fuels

The production of renewable energies is a major technological challenge to replace fossil fuels and thus fulfill future energetic demands. In this context, the solar thermochemical splitting of CO_2 and H_2O by exploiting the redox properties of specific ceramic oxides is an attractive option for the production of synthetic fuels (CO and H_2) without greenhouse gas emission. This thesis work focused on the development of porous materials and dense membranes composed of ion-conducting ceramics ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$-based perovskites), meeting the solar reactor specifications. After the synthesis, characterization and selection of the most promising perovskite compositions, different shaping protocols were developed in order to form dense pellets and thin films on both ceria foams and tubular supports. The performance of the optimized materials, tested in a solar reactor by the PROMES-Odeillo laboratory, showed promising results for the production of H_2 or CO by either thermochemical cycling or isothermal dissociation. *In fine*, a study involving both experiments and modelling allowed to predict the expected oxygen fluxes in the solar membrane reactor.

Keywords: ion-conducting ceramics, perovskites, membranes, thermochemical cycles, solar fuels, hydrogen