

ETUDE ET MODELISATION DU COMPORTEMENT THERMO-CHIMIO-MECANIQUE DES OXYDES CONDUCTEURS MIXTES

E. Blond, O. Valentin, C. Gazeau

Laboratoire PRISME, Polytech Orléans, site Vinci, 8 rue Léonard de Vinci
45072 Orléans

Téléphone : 02 38 49 43 58, Télécopie : 02 38 41 73 29

eric.blond@univ-orleans.fr

P.-M. Geffroy, T. Chartier

SPCTS, CNRS, ENSCI, Université de Limoges, CEC, 12 Rue Atlantis 87068 Limoges

pierre-marie.geffroy@unilim.fr

N. Richet

Air Liquide, Centre de Recherche Claude-Delorme, 1 chemin de la porte des Loges, Les Loges-en-Josas
B.P. 126, 78354 Jouy-en-Josas

nicolas.richet@AirLiquide.com

Mots clés : Conducteurs mixtes, semi-perméation à l'oxygène, déformation chimique, membrane, perovskite

1. INTRODUCTION

Les conducteurs ioniques et électroniques se distinguent par la nature des porteurs de charges qui participent majoritairement à la conduction électrique dans le matériau. Dans le cas des conducteurs ioniques, la conduction électrique est assurée par le transport d'anions ou de protons tandis que dans le cas des conducteurs électroniques, elle est assurée par le transport d'électrons ou de trous électroniques. Il existe une troisième catégorie de conducteurs pour laquelle aucun des deux modes n'est majoritaire et que l'on appelle les conducteurs mixtes ou MIECs (Mixed Ionic and Electronic Conductors). Les MIECs sont des matériaux au sein desquels une espèce ionique et une espèce électronique peuvent se déplacer simultanément. Les MIECs sont généralement des oxydes de structure pérovskite qui présentent des défauts ponctuels, notamment des lacunes d'oxygène. La présence de lacunes d'oxygène dans la structure du matériau se traduit par une sous-stœchiométrie en oxygène par rapport à la structure idéale de l'oxyde. Cette sous-stœchiométrie en oxygène dépend de la température et de la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère en équilibre avec l'oxyde. Les MIECs trouvent leurs applications comme matériau d'électrode dans le domaine des piles à combustible et de l'électrolyse hautes températures, ou encore comme matériau de membrane dans le domaine de la production d'oxygène ou de gaz de synthèse (syngas). La production d'oxygène ultra pur à haute température semble particulièrement prometteuse d'un point de vue industriel (Badwal 01).

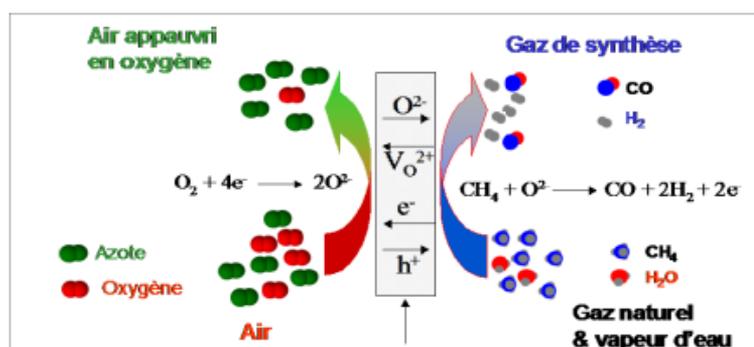


Figure 1. Principe d'une membrane pour la séparation de l'oxygène de l'air, cas d'un réacteur pour reformage du méthane (V_O^{2+} est une lacune d'oxygène, h^+ est un trou électronique, ce qui correspond à un changement de valence)

La présence de lacunes d'oxygène en nombre suffisant permet de conférer une mobilité aux espèces ioniques O^{2-} dans la structure pérovskite. Ainsi, à haute température (~ 700 à $800^\circ C$), l'oxygène peut diffuser à travers la membrane dense sous la forme de l'ion O^{2-} . La force motrice de cette diffusion est la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane. Ce phénomène, appelé semi-perméation à l'oxygène, permet de produire de l'oxygène ultra pur à haute température, gaz indispensable pour de nombreux procédés industriels, tel que le reformage du méthane pour la production de syngas (H_2/CO) ou encore l'oxycombustion. Les membranes conducteurs mixtes apparaissent donc comme une solution alternative à la production d'oxygène par cryogénie ($-180^\circ C$), procédé énergivore, d'autant que l'oxygène produit doit être amené à la température d'utilisation, qui est de 750 à $900^\circ C$ pour le reformage du méthane. Le gain énergétique global attendu est estimé à $25 - 30 \%$ selon le procédé de référence (Wilhelm 01). Cette perspective prometteuse est à l'origine

d'une activité de recherche intense qui a produit un nombre de publications annuelles qui dépasse les capacités de lectures humaines. Une synthèse bibliographique particulièrement intéressante de ces recherches est consultable dans (Sunarso 08).

La figure 1 décrit schématiquement le principe de fonctionnement d'une membrane. L'électroneutralité au sein de la membrane de séparation de l'oxygène de l'air est assurée par la conduction électronique, qui induit un changement de valence des cations. Ce phénomène, combiné avec le déplacement des ions oxygène, occasionne des déformations du réseau cristallin qui se traduisent macroscopiquement par une déformation du même ordre de grandeur que la dilatation thermique (Balachandran 95), (Atkinson 00), (Miyoshi 03). Ainsi, le gradient de stoechiométrie en oxygène induit par le flux d'oxygène se traduit mécaniquement par un gradient de déformation au sein de la membrane dont le corollaire est un niveau de contrainte qui peut entraîner la rupture des membranes (Pei 94). La nécessité de prendre en compte ces déformations en amont de la conception des futurs réacteurs membranaires est apparue très tôt, notamment dans le domaine des piles à combustible (Yakabe 2000). Malheureusement, l'absence de loi de comportement macroscopique de type « sciences pour l'ingénieur » intégrant ce type de « déformation chimique » dédié aux conducteurs mixtes, combiné à une mauvaise connaissance des mécanismes de transport de l'oxygène, ne permet toujours pas à ce jour la réalisation de calcul d'ingénierie prédictif fiable dans ce domaine. L'objectif du travail présenté ici est, à terme, de pallier à ce manque.

L'écriture et la programmation d'un modèle du comportement thermo-chimio-mécanique de ces matériaux ne peuvent se faire sans une vision globale des différentes physiques présentes et de leur couplage. Un schéma de couplage adapté au cas des conducteurs mixtes en service est proposé sur la figure 2. Il se lit dans le sens trigonométrique, en partant du haut. Les grandeurs physiques que sont la température, l'activité chimique du dioxygène, la déformation chimique et la déformation thermique sont représentées respectivement par T , a_{O_2} , ε_c et ε_T .

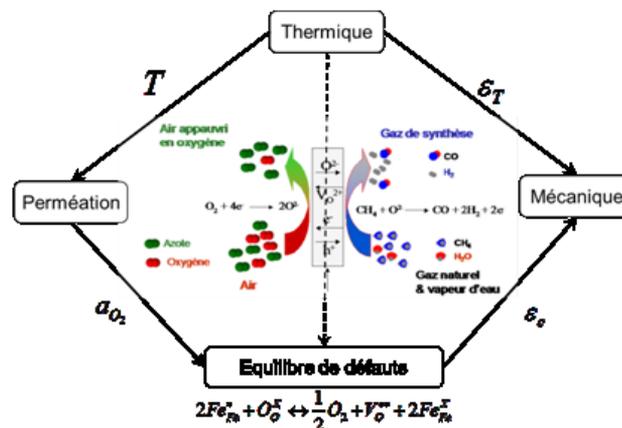


Figure 2. Schéma de couplage pour l'étude du comportement thermo-chimio-mécanique des conducteurs mixtes

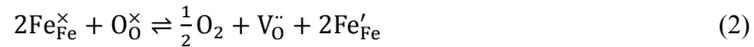
Le couplage Thermique - Perméation se traduit par l'activation thermique de la diffusion de l'oxygène à travers la membrane. En effet, le moteur de la conduction ionique est la différence de pression partielle d'oxygène de part et d'autre de la membrane, mais elle n'est active qu'au delà d'une certaine température (>600°C). Le couplage Perméation - Chimie se traduit par la modification de la stoechiométrie en oxygène du matériau. Cette fluctuation de stoechiométrie liée à la diffusion ionique induit un changement de valence des cations et la création (ou l'annihilation) de lacunes, pour maintenir l'équilibre des charges. Le couplage Thermique - Chimie se traduit par l'évolution du nombre des défauts ponctuels en fonction de l'équilibre thermodynamique entre anions / cations / lacunes. En effet, l'évolution de la valeur de l'enthalpie libre de l'équilibre de défauts avec la température entraîne une modification des proportions des différents défauts à l'équilibre. Enfin, le couplage Chimie - Mécanique se traduit par un terme de déformation chimique fonction de la stoechiométrie. Pour finir, le couplage Thermique - Mécanique correspond classiquement à la dilatation thermique.

Dans le schéma de couplage proposé, c'est essentiellement le couplage Chimie-Mécanique qui va nous intéresser ici. Cependant, il n'est pas possible de faire l'impasse sur les couplages Perméation-Chimie et Thermique-Chimie pour comprendre le comportement en service des conducteurs mixtes. La première partie de ce document présentera donc succinctement le matériau, ses défauts et leur évolution avec l'environnement gazeux du MIEC, avant de se concentrer sur les effets macroscopiques de l'évolution de ces équilibres. La seconde partie sera consacrée à la modélisation du comportement thermo-chimio-mécanique et la dernière partie présentera quelques résultats.

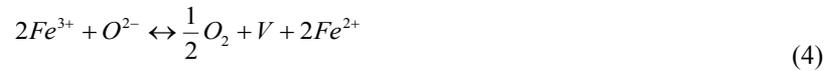
2. MATERIAU

La cristallographie d'une pérovskite de formulation ABO_3 correspond à une maille cubique centrée où les cations A, plus petits, occupent les sommets d'un cube, tandis que les cations B, plus gros, sont placés au centre. Les anions oxygènes sont positionnés sur les arêtes du cube. Cette structure cristalline est capable d'accueillir différents cations de substitution sur ses

sites A et B et de tolérer des défauts ioniques ou électroniques au sein de son réseau cristallin. Pour illustrer le comportement des MIECs un cas particulier sera considéré ici : celui d'une pérovskite de base LaFeO_3 , dopée au Strontium (Sr) sur le site A pour donner $(\text{La,Sr})\text{FeO}_{3-\delta}$ et dopée au Gallium sur le site B afin d'éviter une baisse de la conductivité en empêchant un ordonnancement régulier des lacunes en structure brownmillerite (Kharton 02), (Etchegoyen 05). Cette composition, dénommée ci-après LSFSG, est le fruit des travaux du laboratoire SPCTS de Limoges (Etchegoyen 05), (Julian 08)... La sous-stoechiométrie en oxygène de LSFSG peut être décrite à l'aide d'un modèle de défauts ponctuels par les équations suivantes (Mizusaki 85) :



Les notations utilisées ici sont celles de Kröger-Vink (Kröger 58), qui renseignent sur l'espèce qui occupe normalement le site (indice) et sur la charge relative de l'ion par rapport à la charge de l'ion d'origine (exposant). Le point dénote une charge relative positive, le prime une charge relative négative et la croix une charge relative nulle. La lettre V représente une lacune (Vacancy), ici d'oxygène (indice O) et de charge relative 2+ (exposant deux points). Traduit en notations inusuelles (et inexacts) pour le physicien des solides, mais plus compréhensibles pour le mécanicien, cela donne :



Cette écriture permet de ramener les équations d'oxydation (1) et de réduction (2) à des espèces plus simples à conceptualiser : les trois cations de fer de valence 2+, 3+ ou 4+ , les anions d'oxygène et les lacunes d'oxygène V. Selon la température (T) et la pression partielle d'oxygène ($p\text{O}_2$) de l'atmosphère environnant le matériau, c'est l'un ou l'autre des équilibres qui sera privilégié (Valentin 11). Ainsi, le LSFSG, comme nombre de MIEC, a une stoechiométrie en oxygène qui va évoluer en fonction de la température et de l'atmosphère selon deux équilibres distincts dans le domaine (T, $p\text{O}_2$).

Il est raisonnable que la variation de stoechiométrie en oxygène induise une variation de masse. En effet, le relargage ou l'incorporation d'oxygène selon les équations (3) et (4) ne peut pas se faire à masse constante. Ainsi, la réalisation d'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) sous atmosphère contrôlée est un moyen de mesurer la fluctuation de composition. La variation de masse d'un échantillon de poudre de LSFSG à 900 °C en fonction du temps pour différentes pressions partielles d'oxygène, réalisée avec un Setsys 152 Evolution 24 (Setaram), est donnée sur la Figure 3. La masse de référence est choisie à 900 °C et à $p\text{O}_2=0,176$ atm. Au démarrage, il n'y a pas de variation de masse entre 0,176 et 0,5 atm, ce qui suggère une saturation en oxygène de la poudre de LSFSG (bon palier de stabilisation). Puis, quand l'atmosphère devient réductrice ($p\text{O}_2$ plus basse) la masse de l'échantillon diminue et, à l'inverse, la masse augmente lorsque l'atmosphère redevient oxydante. À la fin de l'essai, l'écart entre la première et la dernière mesure sous 0,176 atm est de 0,04 % , ce qui confirme la réversibilité des réactions. En conclusion de cet essai, la reprise et le largage d'oxygène par LSFSG est complètement réversible, on peut dire que le matériau « respire ». De plus, il est possible de remonter à la stoechiométrie exacte en fonction de l'atmosphère en exploitant la variation de masse, comme présenté dans (Valentin 2011).

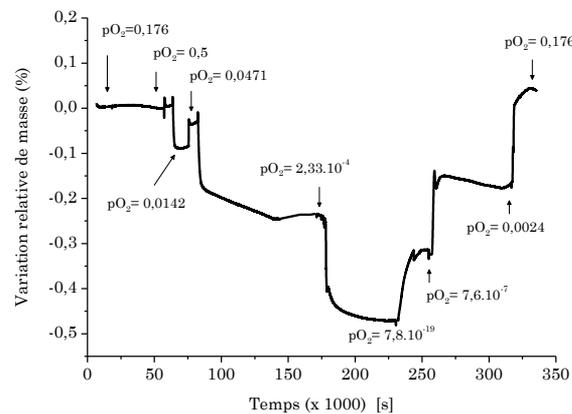


Figure 3. ATG à 900°C sur LSFSG pour différentes atmosphères

Les variations de masse relevées sont relativement importantes, car LSFSG, comme tout bon conducteur mixte, comporte un grand nombre de défauts de type lacunes d'oxygène. Cette variation de masse s'accompagne d'une variation dimensionnelle non négligeable, que l'on peut voir sur la figure 4, qui présente des résultats de dilatométrie isotherme à 900°C sous différentes atmosphères, réalisée dans un dilatomètre Setaram Setsoft 2400 sur échantillon millimétrique. L'échantillon est

d'abord chauffé jusqu'à 900 °C sous air à 4 °C/min et maintenu 2 heures à cette même température. Une nouvelle atmosphère (N₂/O₂ ou H₂/Ar) est introduite à un débit de 100 ml/min pendant 8 heures. L'échantillon est ensuite refroidi à 20 °C sous cette même atmosphère.

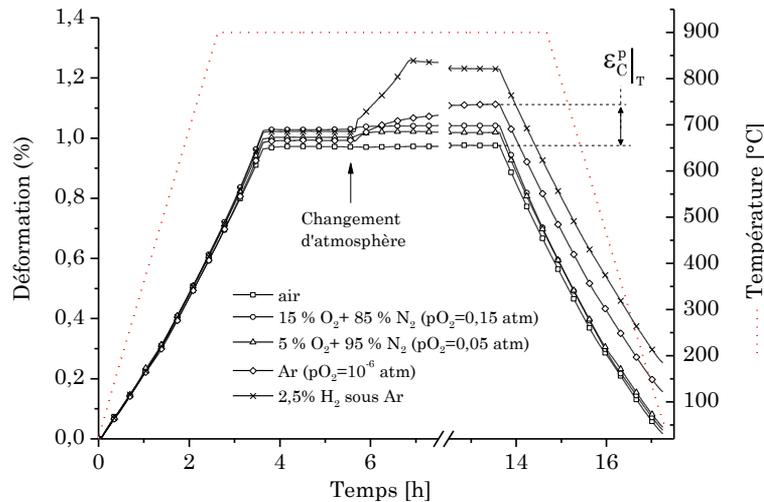


Figure 4. dilatométrie isotherme sur LSFG pour différentes atmosphères

Comme le montre la figure 4, le passage sous une atmosphère réductrice entraîne une déformation positive. Ainsi, la réduction de l'échantillon (perte/largage d'oxygène) produit un allongement du barreau de dilatométrie. La déformation évolue dans le temps pour se stabiliser au bout de plusieurs heures pour les atmosphères à faible pO₂ de type argon. Ce temps de stabilisation est raisonnable au vu de la figure 3 où l'essai est réalisé sur des poudres tandis que la dilatométrie est réalisée sur des échantillons massifs.

La figure 5 présente des résultats de dilatométrie cyclée pratiquée sur un échantillon de LSFG (Ø=5 mm par 9 mm de long) sous différentes atmosphères. La première montée et descente en température (4°C/min) est réalisée sous azote (courbe rouge), atmosphère réductrice par rapport à celle d'équilibre initial du matériau fritté sous air. On observe un début de perte de linéarité de la courbe lors de la montée en température aux environs de 500°C, lié à l'évolution de la stœchiométrie de l'échantillon dans le sens allant vers l'équilibre avec l'azote (réduction). Lors de la redescente en température, la courbe est quasi-linéaire, ce qui indique que le matériau est, a priori, en équilibre avec l'azote. Son nombre de défauts n'est donc plus fonction que de la température. Il y a une déformation résiduelle significative à la fin du refroidissement. La seconde courbe (en bleu) est réalisée avec l'échantillon ayant subi le premier cycle, c'est l'expérience inverse : une dilatométrie sous air, atmosphère oxydante par rapport à l'atmosphère initiale d'équilibre du matériau (azote). On constate une parfaite réversibilité de la déformation résiduelle d'origine chimique et une nette différence de la cinétique de déformation induite par la variation de stœchiométrie entre l'essai sous air (oxydation) et sous azote (réduction) où la déformation se fait de façon assez lente. Le fait que, à l'échelle d'un échantillon de dilatométrie, la cinétique de déformation soit fonction de l'atmosphère plaide pour une évolution principalement pilotée par la perméation. On constate également que la déformation chimique, définie comme la différence de déformation à la même température entre deux atmosphères après stabilisation (écart entre les parties linéaires bleues et rouges au refroidissement), diminue lorsque la température augmente.

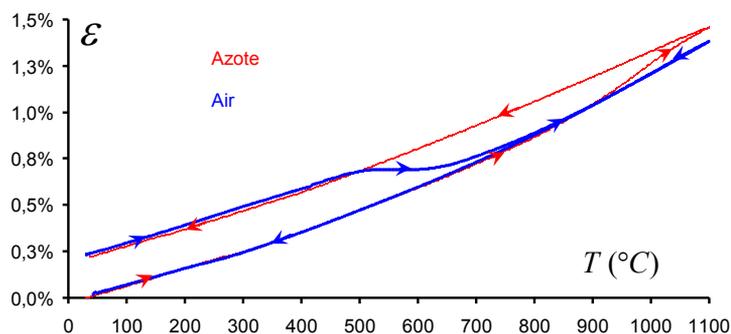


Figure 5. dilatométrie cycle sur LSFG avec changement d'atmosphère

Pour quantifier la déformation induite par la fluctuation de stœchiométrie en s'assurant de s'affranchir des effets de la cinétique de perméation, des mesures de diffraction des rayons X à haute température sous atmosphères contrôlées ont été réalisés au CEMHTI (UPR 3079, Orléans). Un diffractomètre Bruker AXS D8 Advance est associé à un four étanche HTK

1200N, Anton Paar. La température du four est mesurée par un thermocouple (Pt-Rh10 % et Pt) situé sous le porte-échantillon en céramique. Un panneau gaz permet de maîtriser l'atmosphère de l'essai qui est contrôlée en sortie de la chambre DRX (balayage) par un analyseur JC48V Setnag recalibré pour correspondre aux conditions d'essais à 900°C. Les mesures ont été réalisées en température sous air de 20 à 1100 °C et à 900 °C sous des atmosphères ayant une pression partielle d'oxygène comprise entre $[10^{-21} ; 1]$ atm. Des hypothèses sur la structure cristallographique et le recours à un logiciel dédié (Topas) permettent de remonter à l'évolution de la déformation en fonction de la température et de l'atmosphère (Valentin 11). Les résultats de ces mesures sont synthétisés dans la figure 6. Une déformation de 0,15 % est observée pour une fluctuation de pression partielle d'oxygène passant de 0,21 à 10^{-6} puis une stabilisation de la déformation. Le passage à des atmosphères sur-oxygénée ($p_{O_2} > 0.21$) confirme la contraction prévisible (oxydation). Enfin, les résultats sont en accord avec les mesures de dilatométrie à 900°C. De plus, si on considère l'écart de déformation air/azote à 400°C sur la figure 5, la valeur obtenue par dilatométrie est supérieure, ce qui confirme l'influence de la température sur l'amplitude de la déformation.

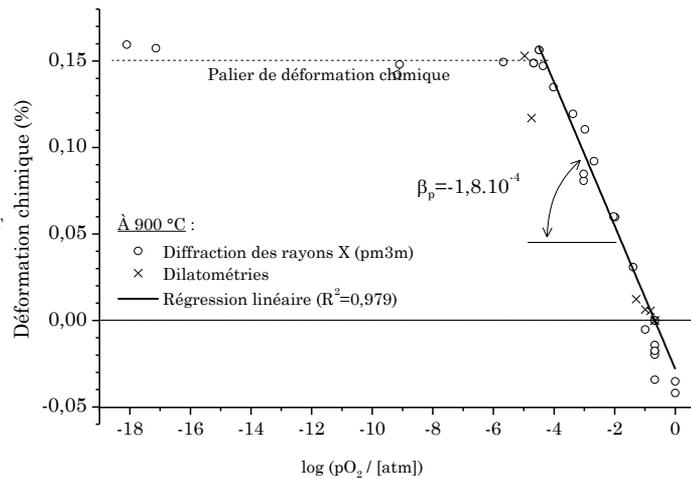


Figure 6. Déformation par DRX de LSFSG

Il est légitime de s'interroger sur les effets éventuels de la variation du nombre de défauts sur le module d'Young. L'évolution de celui-ci avec la température, sous différentes atmosphères, a été étudiée par (Julian 09). La Figure 7 présente une synthèse de ses résultats. Il ressort que le module d'élasticité est relativement indépendant de l'atmosphère. Il est également relativement indépendant de la température dans une gamme allant de 300 à 800°C, à rapprocher des températures de fonctionnement de 600°C à 900°C. La chute de module à basse température est attribuée à un changement de structure (monoclinique vers rhomboédrique).

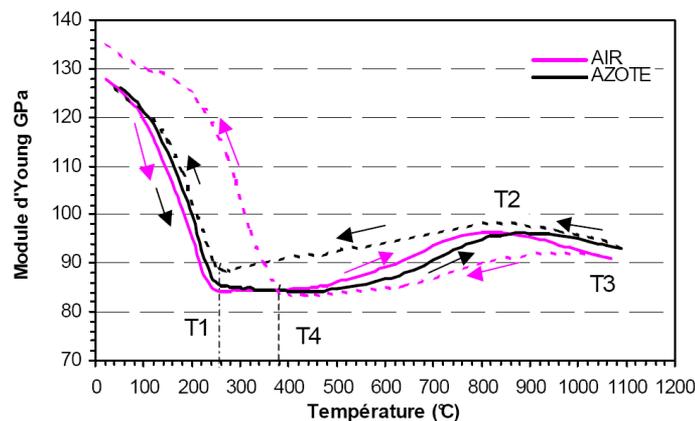


Figure 7. Évolution du module d'Young de LSFSG en fonction de la température et de l'atmosphère (Julian 09)

3. MODÉLISATION

Actuellement, le degré de raffinement de la modélisation des différents phénomènes présents en service au sein d'un réacteur membranaire est très inégal. La thermique, aujourd'hui bien établie d'un point de vue théorique, intègre les mouvements des gaz ainsi que les enthalpies des réactions entre l'oxygène pur qui sort de la membrane et le gaz réducteur (Hong 12). La question essentielle qui demeure est celle de l'identification de la chaîne réactionnelle pour un gaz donné. À l'inverse, la

semi-perméation, elle, est encore incomplètement décrite du point de vue de la physique des solides. Ainsi, la littérature propose différents modèles, tant pour la déformation induite que pour le transport de l'oxygène. La modélisation proposée ici portera sur la perméation et, plus particulièrement, sur la déformation induite par la semi-perméation.

3.1 Déformation chimique

3.1.1 État de l'art

Les lois de déformation chimiques rencontrées dans la littérature sont relativement peu nombreuses. Trois grandes familles se distinguent cependant. L'une considère un coefficient de dilatation thermique « apparent » fonction de la température et de l'atmosphère, une autre considère une relation linéaire entre la concentration en lacune et la déformation induite et la troisième relie la déformation à la variation de rayon ionique. Cette dernière approche, qui cherche à relier l'origine des déformations aux changements des rayons ioniques des éléments à valences mixtes (Zuev 10), est développée dans le but d'acquiescer une compréhension fine de la physique locale pour optimiser les dopages et sort donc du cadre de ce papier.

L'approche basée sur un coefficient de dilatation thermique apparent proposé initialement par (Kharton 03) est partiellement erronée. De fait, il n'est pas possible de reproduire les courbes de dilatométrie de la figure 5 avec cette approche, car il faut une différence de température pour avoir une déformation ($\epsilon = \alpha(T - T_0)$), ce qui est en désaccord flagrant avec les résultats expérimentaux. Cependant, nombre de coefficients de dilatation apparents traînent dans la littérature, le plus souvent mesurés sur des dilatométries où seule la montée en température est enregistrée...

Le modèle le plus utilisé est celui proposant une relation linéaire entre la déformation chimique et le taux de lacunes (Larsen 97), (Boroomand 00), (Pihlatie 10). La non-stœchiométrie en lacunes est mesurée par ATG et corrélée aux mesures de déformations pas dilatométries isothermes. Le principal avantage de ce modèle est qu'il introduit un critère simple, à savoir le rapport entre la déformation induite et la variation de stœchiométrie, pour comparer les différents matériaux. Un exemple typique de cette démarche de classification peut être vue dans (Armstrong 96). Bien que très répandu et faisant quasiment foi dans la communauté, il faut souligner que ce type de classement est sensible à la température choisie pour mesurer la déformation et réaliser les ATG, car les équilibres de défauts mis en jeu ne sont pas nécessairement les mêmes sur l'ensemble du domaine (pO_2 , T), surtout dans le cas de cation trivalent (Valentin 11). De plus, pour le cas des LSF, il a été établi que la déformation chimique ne dépend pas linéairement de la stœchiométrie en lacunes (Atkinson 00), mais de la concentration en cation, ici Fe^{4+} (Fossdal 04), (Valentin 11). Enfin, l'extrapolation proposée par (Hendriksen 00) des résultats de (Stevenson 95) est effectivement confirmée par les mesures de (Valentin11) : comme présenté sur la figure 8, la déformation chimique « sature » au delà d'un certain taux de lacunes.

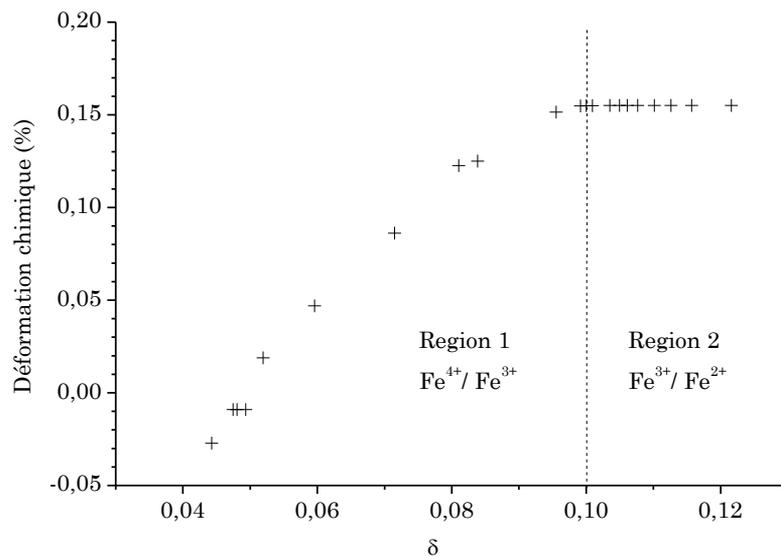


Figure 8. Déformation chimique de LSGF en fonction du taux de lacunes

Quelques auteurs se sont proposés d'inscrire leur modèle de déformation chimique dans un cadre thermodynamique (Garikipati 01), (Adler 01), (Krishnamurty 04), (Swaminathan 07). Ces travaux, à l'exception de ceux de Adler, font tous appel à la notion de lacune et à la relation linéaire lacunes/déformation. Or, comme le souligne (Verweij 03), le recours à une grandeur extensive non conservative (le nombre de lacunes) rend l'écriture des conditions aux bords complexes. De plus, la notion de potentiel chimique, et donc d'enthalpie spécifique, d'une espèce sans masse, reste un point théorique délicat. Bien que la proposition d'Adler qui évite cette critique soit convaincante, elle n'est pas reprise dans la littérature, car elle ne résout pas la question de l'expression de la déformation chimique.

Il ressort de cette revue que la modélisation de la déformation induite dans les conducteurs mixte se heurte essentiellement à un point clef de toute modélisation de comportement : le choix d'une variable d'état adéquate et judicieuse. C'est là l'originalité du modèle proposé ci-après, prendre comme variable d'état une grandeur thermodynamique « simple » et pilotable de l'extérieur : la pression partielle d'oxygène au sens de l'activité chimique de l'oxygène.

3.1.2 Modèle proposé

La modélisation proposée repose sur le principe de la partition des déformations (en petite perturbation) et sur le choix des variables d'état températures et pressions partielles pour décrire la déformation chimique. La déformation totale est alors donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon^e(\sigma) + \varepsilon^T(T) + \varepsilon^c(T, a_{O_2}) \quad (5)$$

où les exposants e , T et c désignent respectivement les déformations élastique, thermique et chimique. Si l'on considère que la dilatation thermique résulte de l'agitation thermique, alors la déformation thermique est indépendante de l'atmosphère. La déformation chimique à température constante est alors :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial a_{O_2}}\right)_T = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_{O_2}}\right)_T \quad (6)$$

De la même manière, la déformation chimique à pression partielle constante est :

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_c}{\partial T}\right)_{a_{O_2}} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{a_{O_2}} - \alpha \quad (7)$$

Avec α le coefficient de dilatation thermique.

Dans la continuité de l'hypothèse de partition, la déformation chimique est scindée en une somme de deux termes qui sont la déformation chimique à température constante et la déformation chimique à atmosphère constante. Sur la base des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature et de ceux obtenus dans les laboratoires partenaires, la forme suivante est proposée pour l'expression de la déformation chimique :

$$\varepsilon_c = \beta \ln\left(\frac{a_{O_2}}{a_{ref}}\right) + \alpha_c (T - T^\times) \leq \varepsilon_c^{max} \quad (8)$$

où β est le coefficient de dilatation chimique, α_c est le coefficient de dilatation thermique d'origine chimique, T^\times est la température d'activation de l'équilibre de défauts et ε_c^{max} la valeur de la saturation en déformation. Il est intéressant d'observer que la forme proposée distingue clairement la double origine des déformations chimiques. Le premier terme reproduit directement l'effet de la perméation avec une évolution de l'activité piloté par la conduction ionique. Le second terme concerne la déformation induite par la fluctuation du nombre de défauts résultant de l'effet de la température sur l'équilibre de défauts (flèche représentée par des tirets dans la figure 2).

La forme proposée pour le premier terme est clairement en lien avec celle du potentiel chimique, ce qui doit permettre à terme l'intégration dans le cadre thermodynamique, car l'expression de la contrainte mécanique induite par une réaction chimique est elle-même fonction du potentiel chimique (Coussy 10). La forme du second terme reste discutable, cependant l'absence de gradient thermique dans l'épaisseur de la membrane en service permet de s'affranchir de la dépendance en température de la déformation chimique dans nombre de simulation. Cela étant, la recherche de l'expression correcte de l'effet de la température demeure d'actualité et entre dans le cadre d'une thèse en cours, car il n'est pas possible de négliger ce terme lors des phases transitoires si on souhaite un résultat quantitatif fiable.

3.2 Semi-perméation

La semi-perméation de l'oxygène à travers une membrane peut être découpée en 5 étapes comme présentées sur la figure 9. La première est l'adsorption de la molécule de dioxygène puis sa dissociation. La seconde étape est la traversée de la surface par un anion. La troisième correspond à la diffusion en volume de l'anion. Enfin, les étapes 4 et 5 sont les inverses des étapes 2 et 1.

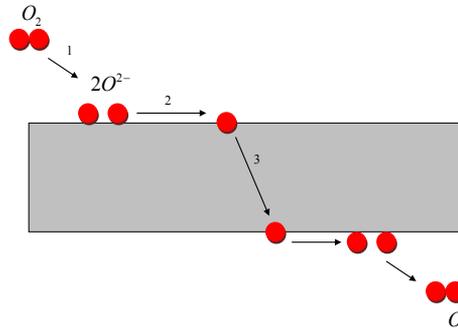


Figure 9. Les étapes de la semi-perméation

La diffusion en volume est, d'après la thermodynamique, régie par une loi de transport générale de la forme :

$$J_{O^{2-}} = C \text{grad}_T \mu_{O^{2-}} \quad (9)$$

où C est le coefficient de conductivité ionique (au sens thermodynamique) et $\mu_{O^{2-}}$ est le potentiel (électro)chimique de l'anion oxygène. Il est essentiel de noter que le gradient utilisé ici s'entend à température homogène, d'où l'indice T. En exprimant le potentiel chimique en fonction de l'activité de l'anion et moyennant l'hypothèse que l'activité de l'anion est égale à la moitié de la pression partielle d'oxygène, on retrouve la forme locale de la loi dite de Wagner (Wagner 75) qui fait consensus dans la communauté des électrochimistes :

$$J_{O^{2-}} = -D \text{grad}(\ln P_{O_2}) \quad (10)$$

La modélisation des échanges de surface sous la forme d'une relation générale liant l'activité de l'anion à la pression partielle de l'oxygène dans le gaz reste un problème ouvert. Une présentation synthétique de cette problématique est proposée dans (Gazeau 13). Dans les résultats présentés ci-après, l'hypothèse d'une égalité stricte entre activités de l'anion et pression partielle d'oxygène à la surface a été faite. Pour affiner le résultat, le coefficient de diffusion en volume peut être identifié par méthode inverse sur des essais de dilatométrie. Ainsi, les effets de surface sont indirectement inclus dans la valeur du coefficient de diffusion en volume au travers d'une énergie d'activation fonction de l'atmosphère (Blond 08). Conscient des limites de cette hypothèse forte, l'équivalent d'un nombre de Biot en thermique peut être utilisé pour quantifier l'impact des échanges de surfaces par rapport à la diffusion en volume (Valentin 10).

4. RÉSULTATS

La validation effective du modèle proposé reste difficile dans la mesure où pour ce faire il faudrait disposer de résultats d'essais qui sollicitent le modèle selon des trajets de chargement différents de ceux ayant servis de base à la réflexion et à l'identification. Ne disposant pas de tels essais, une comparaison avec un autre modèle ainsi qu'une confrontation avec des essais n'ayant pas servi à l'identification (mais reproduisant des trajets de chargements similaires) permettent de tester les capacités du modèle proposé.

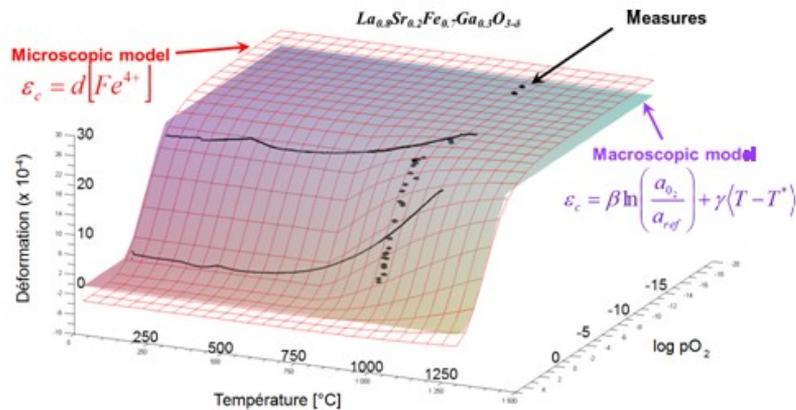


Figure 10. comparaison des prévisions de déformation

Il est possible d'établir l'évolution de la déformation en fonction de la température et de l'atmosphère en exploitant les équations d'équilibre (1) et (2), les constantes d'équilibre associées et une corrélation entre la stœchiométrie et la déformation induite (Valentin 11). Ce type d'approche, lourde en terme de mise en œuvre, ne donne des résultats satisfaisants qu'à l'équilibre thermodynamique. Les déformations prédites par ce modèle « micro » et celles prédites par le modèle

macroscopique sont comparées sur la figure 10. De fait, le modèle « micro » n'a de sens qu'à haute température, car en deçà de la température d'activation de la réaction d'équilibre de défaut, il n'est pas défini. Pour obtenir des prévisions réalistes avec ce modèle sur l'ensemble du domaine étudié, il a été décidé de figer les déformations à basse température à leur valeur prédite à 700°C. Cette valeur semble élevée au regard de la valeur T^* du modèle macroscopique (eq. 8) qui est de 500°C. Il est donc raisonnable de ne comparer les résultats quantitatifs entre les deux modèles qu'au-delà de 900°C. Pour un changement d'atmosphère air/azote à 1100°C, les modèles « micro » et « macro » prévoient respectivement une déformation de 0,092% et 0,094% pour une valeur mesurée (une fois) de 0,084 %. À 900°C, pour un changement d'atmosphère azote/air, les modèles « micro » et « macro » prévoient respectivement une déformation de 0,145% et 0,136% pour une valeur mesurée (une fois) de 0,152 %. La différence entre les valeurs prévues par les deux modèles à haute température n'excède pas 6%. Cependant, ces valeurs présentent un écart de près de 16% avec les mesures. En conclusion, les tendances prévues par les deux modèles sont semblables et les résultats quantitatifs sont proches.

Afin de tester le modèle, l'essai de dilatométrie cyclé sous atmosphère présenté sur la figure 5 est ici simulé. L'activité chimique d'oxygène sur la surface est prise égale à la pression partielle dans l'atmosphère et est directement imposée aux bords. La figure 11 présente les résultats de simulations. Seul le modèle macroscopique est considéré ici, car, sans surprise, le modèle « micro » donne de moins bons résultats (amplitude de déformation trop faible et « retard » dû au blocage artificiel à 700°C).

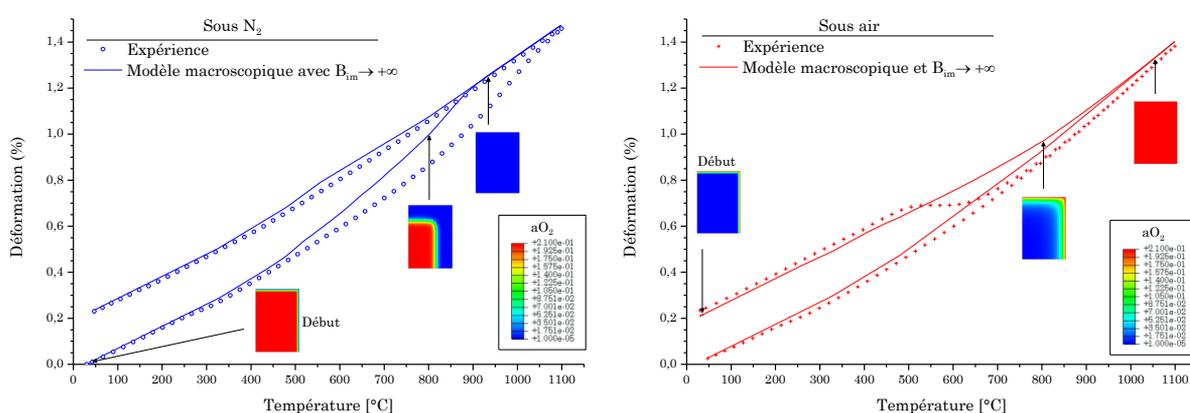


Figure 11. Simulation des essais de dilatométrie sous atmosphère

L'amplitude de la déformation et sa totale réversibilité sont bien reproduites, de même que l'évolution de la dilatation thermique « apparente » (i.e. évolution de la pente lorsque le matériau est stabilisé). Toutefois, la cinétique de déformation est trop rapide sous azote et beaucoup trop lente sous air. Cet écart ne peut être imputé au modèle de déformation chimique compte tenu de son bon accord avec les mesures à l'équilibre (voir figure 10). Dans la mesure où la diffusion en volume ne peut évoluer à ce point en fonction de l'atmosphère, cet écart ne peut être imputé qu'à une différence de cinétique des échanges de surface selon que le matériau soit oxydé ou réduit. Cette hypothèse a été confirmée récemment par les travaux expérimentaux de (Geffroy 11), (Geffroy 13).

5. CONCLUSION

De par leurs propriétés électrochimiques, les MIECs constituent une famille de matériaux d'avenir face aux enjeux énergétiques de demain. Leurs propriétés en font des candidats de premier choix pour un grand nombre de technologies d'avenir : SOFC, EHT, production d'oxygène à haute température (oxycombustion, reformage du méthane,...). Aujourd'hui, l'absence de modèle prédictif de la tenue en service des MIECs est un frein au développement de réacteur à l'échelle industrielle.

Ce travail constitue un pas vers l'écriture d'un modèle de comportement thermo-chimio-mécanique des MIECs destinés à l'ingénierie. Les résultats confirment la capacité du modèle à reproduire les données expérimentales en régime permanent, tout en soulignant les limites induites par la mauvaise connaissance des phénomènes d'échange en surface. Ainsi, le travail actuel porte essentiellement sur la modélisation des échanges de surfaces et l'amélioration de la prise en compte de l'influence de la température sur la déformation chimique en vue d'affiner les prévisions en régime transitoire (démarrage/arrêt du réacteur).

REFERENCES

Adler S. B.. Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 9 (2001), pp 2117–2119

- Armstrong T. R., J.W. Stevenson, L.R. Pederson et E.R Paige. Dimensional Instability of Doped Lanthanum Chromite. *Journal of The Electrochemical Society*, 143, 9 (1996), pp 2919–2925
- Atkinson A. and T. M. G. M Ramos, Chemically-induced stresses in ceramic oxygen ion-conducting membranes, *Solid State Ionics*, 129 (2000), pp. 259-269
- Badwal S. and F. Ciacchi, Ceramic membrane technologies for oxygen separation, *Adv. Mater*, **13**, 12-13 (2001), pp 993-996
- Balachandran U. et al., Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, *Applied Catalysis A: General*, 133, 1 (1995), pp. 19–29
- Coussy O., *Mechanics and Physics of Porous Solids*, Wiley, 2010
- Etchegoyen G., Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse, Thèse de l'Université de Limoges (2005).
- Fossdal A., et al. Crystal Structure and Thermal Expansion of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ Materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 10 (2004), pp 1952–1958
- Garikipati K., L. Bassmann et M. Deal. A lattice-based micromechanical continuum formulation for stress-driven mass transport in polycrystalline solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49, 6 (2001), pp 1209–1237
- Gazeau C., et al, Modélisation du transport de l'oxygène à travers un oxyde conducteur mixte. *Colloque National MECAMAT Aussois 2013*
- Geffroy P.M., et al., Influence of oxygen surface exchanges on oxygen semi-permeation through $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ga}_y\text{O}_{3-\delta}$ dense membranes, *Journal of Electrochemical Society*, 158, 8 (2011), pp.1-9.
- Geffroy P.M., et. al, The impact of experimental factors on the oxygen semi-permeation measurements, *Journal of Electrochemical Society*, 160, 1 (2013), pp.1-9.
- Hong J., et al, Numerical simulation of ion transport membrane reactors: oxygen permeation and transport and fuel conversion. *Journal of Membrane Science*, 407-408, 2012, pp. 71-85.
- Julian A., Elaboration par coulage en bande et cofrittage de réacteurs catalytiques membranaires multicouches-performances, thèse de l'université de Limoges, 2008
- Julian A et al, Thermal behaviour of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0$ or $x=0.3$), *Journal of European Ceramic Society*, 29 (2009) 2603-2610.
- Julian A. et al, Elaboration of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}/\text{La}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$ and Ba) asymmetric membranes by tape-casting and co-firing, *Journal of Membrane Science*, 333 (2009) 132-140.
- Kharton V. et al., Mixed conductivity and stability of A-site-deficient $\text{Sr}(\text{Fe},\text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, 1 (2002), pp 30–36
- Kharton V. et al., Thermal and chemical induced expansion of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}(\text{Fe},\text{Ga})\text{O}_{3-\delta}$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 23, 9 (2003), pp 1417–1426
- Krishnamurty R. et B. W. Sheldon. Stresses due to oxygen potential gradients in non-stoichiometric oxides. *Acta Mater.*, 52, 7 (2004), pp 1807–1822.
- Kröger F. A. et H. J. Vink. Relations between the concentrations of imperfections in solids. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 5, 3 (1958), pages 208–223
- Miyoshi S. et al, Lattice expansion upon reduction of perovskite-type LaMnO_3 with oxygen-deficit nonstoichiometry, *Solid State Ionics*, 161 (2003), pp. 209-217
- Mizusaki J. et al., Nonstoichiometry and defect structure of the perovskite-type oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 58, 2 (1985), pp 257–266
- Sunarso J. et al., Mixed Ionic-Electronic Conducting ceramic-based membranes for oxygen separation, *Journal of Membrane Science*, 320,1–2 (2008), pp 13–41
- Swaminathan N., et al., An electrochemomechanical theory of defets in ionic solids, I. Theory, *Philosophical Magazine*, 87, 11 (2007), pp 1705-1721
- Valentin O., E. Blond, N. Richet, Thermo-chemo-mechanical modelling of mixed conductors in transient stage, *Advances in Science and technology*, 65, (2010) pp. 232-237
- Valentin O., et al, Chemical expansion of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics* 193 (2011) 23–31
- Verweij. H., Ceramic membranes: Morphology and transport. *Journal of Materials Science*, 38, 23 (2003), pp 4677–4695
- Wagner C., Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals, *Progress in Solid-State Chemistry*, 10, 1 (1975), pp3-16
- Wilhelm D. J., et al. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. *Fuel Processing Technology*, 71, 1-3 (2001), 139–148
- Yakabe H., et al., Static and Transient Model Analysis on Expansion Behavior of LaCrO_3 under an Oxygen Potential Gradient. *Journal of The Electrochemical Society*, (147), 11 (2000), pp. 4071–4077
- Zuev A.YU. et D.S. Tsvetkov. Oxygen nonstoichiometry, defect structure and defect-induced expansion of undoped perovskite $\text{LaMnO}_{3+\delta}$. *Solid State Ionics*, 181, 11-12 (2010), pp 557–563