

n° A l'eph 156848

N° d'ordre : 3176

# UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA MATIERE ET DU RAYONNEMENT  
U.F.R. de chimie

## THESE

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR

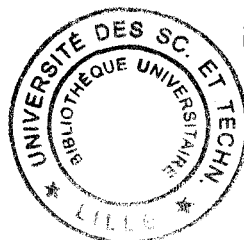
spécialité : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

soutenue le 16 décembre 2002 par

**Edouard Capoen**

*"Etude de composés oxydes conducteurs mixtes,  
anioniques et électroniques, pour leur utilisation en tant  
que matériaux membranaires pour la séparation sélective  
de l'oxygène de l'air"*

Jacques FOULETIER	Professeur	Rapporteur
Jean-Claude GRENIER	Directeur de Recherches	Rapporteur
Michel ANNE	Directeur de Recherches	Examineur
Pascal DEL GALLO	Société Air Liquide	Examineur
John KILNER	Professeur	Examineur
Gaëtan MAIRESSE	Professeur	Examineur
Rose-Noëlle VANNIER	Professeur	Examineur



# Chapitre 1

## Etude de la Membrane à gradient de pression partielle d'oxygène

<b>I- <u>Principe de la membrane à gradient de pression partielle d'oxygène</u></b>	<b>10</b>
I.1- <u>Principe</u>	10
I.2- <u>Flux espérés avec de telles membranes</u>	12
I.3- <u>Epaisseur critique-transfert limité en surface</u>	12
I.4- <u>Flux mesurés pour différents matériaux</u>	13
<b>II- <u>Membranes à gradient de pression partielle d'oxygène à base d'oxyde de bismuth</u></b>	<b>18</b>
II.1- <u>Présentation des oxydes retenus</u>	18
II.1.1- Oxyde mixte à base d'oxyde de bismuth et d'erbium	18
II.1.2- Un BIMEVOX: le BICOVOX.10	20
II.1.3- Oxyde mixte de bismuth et de calcium	22
II.2- <u>Préparation des membranes</u>	25
II.2.1- Synthèse des poudres	25
II.2.2- Attrition	27
II.2.3- Mélange des poudres dans le cas des cermets	28
II.2.4- Optimisation des conditions de frittage	28
<b>III- <u>Mesure de la conductivité électrique sous différentes pressions partielles d'oxygène</u></b>	<b>34</b>
III.1- <u>Principe de l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène (<math>p_{O_2}</math>)</u>	34
III.2- <u>Description du montage de mesure de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène</u>	35

III.3- <u>Mesures de conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène réalisées sur le BE25, le BICAO, et le BICOVOX</u>	37
IV- <u>Mesure de flux de perméation électrochimique de l'oxygène</u>	39
IV.1- <u>Choix du montage</u>	39
IV.1.1- Montage "Kharton"	39
IV.1.2- Montage "Jacobson"	40
IV.1.3- Montage "Fouletier"	41
IV.2- <u>Système de mesure</u>	41
IV.3- <u>Résultats</u>	44
V- <u>Caractérisation du transport de l'oxygène par échange isotopique</u>	47
V.1- <u>Description de la technique d'échange <math>^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}</math></u>	48
V.2- <u>Choix des échantillons et des conditions de température</u>	50
V.3- <u>Préparation des membranes</u>	51
V.4- <u>Analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires</u>	51
V.5- <u>Résultats</u>	52

## Chapitre 2

# Caractérisation d'une membrane sous courant imposé à base de BIMEVOX en fonctionnement

<b>I- <u>Mesures à trois électrodes</u></b>	64
I.1- <u>Cellule à trois électrodes: principe et montage</u>	66
I.2- <u>Evolution de la résistance d'électrode sous polarisation cathodique</u>	68
I.3- <u>Evolution de la résistance d'électrode sous polarisation anodique</u>	70
I.4- <u>Courbes intensité potentiel</u>	72
I.5- <u>Mesures de conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène</u>	74
<b>II- <u>Caractérisation du transfert de l'oxygène par échange isotopique</u></b>	
<u><math>^{18}\text{O}/^{16}\text{O}</math> sous courant</u>	75
II.1- <u>Description du montage et conditions opératoires</u>	76
II.2- <u>Analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires</u>	77
II.3- <u>Contrôle de la surface après échange, par diffraction de rayons X</u>	82
<b>III- <u>Caractérisation de membranes de BIMEVOX en fonctionnement</u></b>	
<u>par diffraction des neutrons</u>	83
III.1- <u>Conception et préparation des échantillons</u>	85
III.2- <u>Diffraction des neutrons</u>	87
III.3- <u>Résultats</u>	88
III.3.1- <u>Cermet <math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math>-Au 20%</u>	88
III.3.2- <u>Cermet BICOVOX-Au 20%</u>	94
III.3.3- <u><math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math>-<math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math>(40%or vol)</u>	96
III.3.4- <u>Echantillons après expérience</u>	98

## Chapitre 3

# Stabilité des BIMEVOX et évolution d'une membrane sous courant imposé à base de BITAVOX.20

<b>I- <u>Conditions de frittage des BIMEVOX</u></b>	105
I.1- <u>Synthèse des poudres</u>	105
I.2- <u>Evolution du retrait des poudres BIMEVOX en fonction de la température</u>	106
I.3- <u>Microstructure des échantillons frittés</u>	109
I.4- <u>Conclusion</u>	111
<b>II- <u>Stabilité thermique des BIMEVOX</u></b>	111
II.1- <u>Evolution des poudres après recuit à 450 et 500°C</u>	111
II.2- <u>Conclusion</u>	114
<b>III- <u>Evolution d'une membrane sous courant imposé à base de BITAVOX</u></b>	115
III.1- <u>Description du principe de l'expérience</u>	115
III.2- <u>Préparation des membranes</u>	116
III.3- <u>Suivi du potentiel de la cellule en fonction du temps</u>	116
III.4- <u>Analyses des membranes après polarisation par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X</u>	117
III.4.1- <u>Analyse de la cathode</u>	118
III.4.2- <u>Analyse de l'anode</u>	124
III.5- <u>Analyse transversale de la cathode vers l'anode</u>	128
III.6- <u>Conclusion</u>	130

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide de Lille (CNRS UMR 8012), dirigé par Francis Abraham, Professeur à l'Université de Lille. Je tiens à lui exprimer ici mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée depuis mon stage de maîtrise.

Je remercie vivement Messieurs Jacques Fouletier, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, et Jean-Claude Grenier, Directeur de Recherches à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. Je leur suis très reconnaissant pour l'attention qu'ils ont portée à ce mémoire malgré leurs emplois du temps très chargés.

Je remercie très chaleureusement Michel Anne, Directeur de Recherches au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble. J'ai apprécié notre collaboration, ainsi que ses grandes qualités scientifiques, son enthousiasme, son dynamisme et sa gentillesse. Sa présence dans ce jury me touche particulièrement et je lui suis reconnaissant d'en avoir accepté la présidence.

Mes sincères remerciements à John Kilner, Professeur à l'Imperial College et directeur du CICM, pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir permis de m'initier à l'échange isotopique ainsi qu'à l'analyse par SIMS et pour son accueil à Londres à l'occasion de notre collaboration qui fut pour ma part une expérience enrichissante.

Je remercie la société Air Liquide d'avoir financé ce travail ainsi que Pascal Del Gallo, ingénieur dans cette société, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Merci à Gaëtan Mairesse, Professeur à l'Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, qui a assuré la direction de cette recherche. Je lui adresse toute ma reconnaissance pour m'avoir confié un sujet aussi motivant que risqué.

Je remercie tout particulièrement Rose-Noëlle Vannier, Professeur à l'ENSCL à l'enthousiasme scientifique débordant. Je ne saurais trop la remercier pour l'aide qu'elle m'a apportée lors de la rédaction de ce manuscrit. Ses compétences, son énergie (qui nous a notamment aidés à passer quelques nuits blanches à l'ILL), son optimisme à toute épreuve et ses nombreuses autres qualités qui m'ont permis de tirer le meilleur parti du travail réalisé au cours de ma thèse.

A Jean-Claude Boivin, qui m'a fait confiance depuis mon stage de maîtrise, pour sa diplomatie et son habileté pour toujours trouver une solution à un problème donné.

A Guy Nowo(grocki), Professeur à l'Université de Picardie, un grand merci : pour ses porte échantillons, mais également pour ses bonnes idées, ses programmes informatiques, sa bonne humeur, ses histoires drôles et ses bêtises de Cambrai.

J'adresse également un grand merci à tous les membres du laboratoire, permanents ou non, présents ou déjà partis, qui en ont assuré l'ambiance sympathique et le dynamisme durant ces trois années passées parmi eux. Merci en particulier à :

César Steil, spécialiste électrochimiste-céramiste, pour ses nombreux conseils et explications et pour ses "trucs à faire".

Natahlie Tancret, spécialiste de l'affinement structurale sur poudre, pour le temps qu'elle a consacré lors de notre séjour à l'ILL et celui qu'elle a passé ensuite à traiter les données.

Pierre Conflant et Michel Drache pour l'aide apportée concernant une certaine phase rhomboédrique.

Caroline Pirovano, pour les nombreuses relectures et reliures réalisées dans la bonne humeur.

Françoise Ratajczak, pour sa bonne humeur, sa disponibilité et ses synthèses.

André Traisnel, qui trouve toujours le moyen de réparer l'électronique en rade.

Didier Lemaguer, pour ses conseils avisés sur l'enrobage, le polissage et le découpage d'échantillons céramiques.

Nora Djelal, toujours calme et patiente, même quand on lui demande au dernier moment si le MEB est libre.

Laurence Burylo, pour les DRX : "tu peux me passer cet échantillon, c'est urgent".

Claudine Devynk et Monique Deschamps qui font régner une ambiance joyeuse au secrétariat tout en cherchant une solution à tous vos problèmes pratiques ou administratifs.

Un grand merci à Eric Quarez qui m'a enduré pendant quatre ans, quatre ans qui ont vu naître une amitié franche et sincère.

Je remercie également Gérard Palavit pour avoir organisé au mieux les enseignements du premier trimestre du DESS afin de me laisser du temps pour rédiger ce manuscrit.

Merci aussi à Emilie (A)ntoni, Emilie (B)ekaert et Grégory Tricot pour leurs supports lors de la mise au point des TP du DESS, ainsi qu'à Nicole pour ces coups de mains.

Merci à Olivier Isnard notre local contact à l'occasion de l'expérience sur le diffractomètre D1B, qui grâce à son efficacité et ses nombreux conseils (à toute heure) nous a permis de mener à bien cette étude.

Un grand merci à Richard Chater, chargé de recherche à l'Imperial College, pour tout le temps qu'il a passé pour suivre mes expériences à Londres.

Je tiens à remercier le CNRS sans l'aide duquel je n'aurais pas réalisé cette thèse. Je tiens également à remercier le programme franco-britannique ALLIANCE pour le support financier apporté à l'occasion de la collaboration avec l'Imperial College.

Je n'oublie bien sûr pas mes proches pour tout le soutien moral qu'ils m'ont apporté. Un gros merci à mes beaux-parents pour m'avoir toujours encouragé. Et surtout un ENORME merci à Estelle, ma plus fidèle "admiratrice", qui a eu la lourde tâche de supporter mes humeurs changeantes en particulier au cours de ces derniers mois.

Le dernier remerciement s'adresse à Eliott qui a ménagé quelques temps de repos et de travail lors de ces premiers mois dans son emploi du temps chargé.



# Introduction

La conduction des ions oxyde dans les céramiques a été mise en évidence en 1905 par Nernst dans une céramique à base de zircon stabilisée à l'oxyde de calcium.

Les matériaux conducteurs par ions oxyde présentent de nombreuses applications comme :

- le capteur à oxygène,
- la pile à combustible,
- la membrane catalytique,
- le générateur céramique à oxygène.

Dans le cas du capteur à oxygène, la membrane sépare une enceinte de référence ayant une activité connue en oxygène d'une enceinte à analyser ayant une activité inconnue en oxygène. A courant nul, la mesure de la différence de potentiel entre les deux faces de la membrane vérifie la loi de Nernst et nous permet de remonter à l'activité de l'enceinte de mesure connaissant l'activité de l'enceinte de référence. Ce type de capteur est employé en automobile sous l'appellation de capteur lambda pour doser les quantités résiduelles d'oxygène dans les gaz d'échappement (fig. 1). Il est également utilisé en métallurgie pour mesurer la teneur en oxygène dans les bains d'acier en fusion.

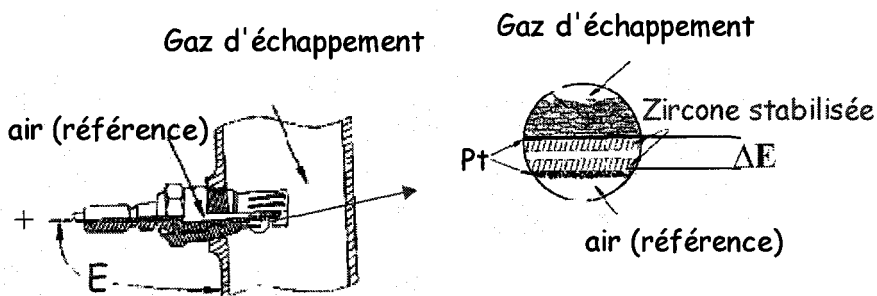


figure 1 : vue schématique du capteur lambda

Dans le cas des piles à combustible (fig. 2), de type "SOFC" (Solid Oxyde Fuel Cell), la membrane céramique sépare une enceinte contenant le carburant ( $H_2$ ,  $CO$ ), sous faible pression partielle d'oxygène, d'une enceinte contenant le comburant (l'air), sous forte pression partielle d'oxygène. L'oxygène migre sous forme d'ions oxyde à travers

la membrane céramique de l'enceinte riche en  $O_2$  vers l'enceinte pauvre en  $O_2$  et génère en retour un courant électrique.

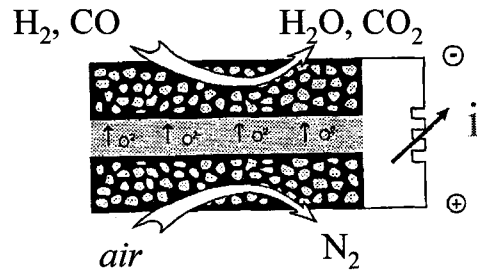


figure 2 : pile à combustible de type "SOFC"

En ce qui concerne les générateurs céramiques à oxygène, il existe deux concepts : le premier est basé sur l'emploi d'une membrane céramique dense dite sous courant imposé, le second repose sur l'emploi d'une membrane céramique dense à gradient de pression partielle d'oxygène.

Le principe commun de ces deux types de membrane est simple. A la cathode l'oxygène moléculaire se dissocie en ions oxyde. Ces ions traversent la membrane céramique dense et se recombinent à l'anode en oxygène moléculaire. Ces réactions nécessitent le concours d'électrons.

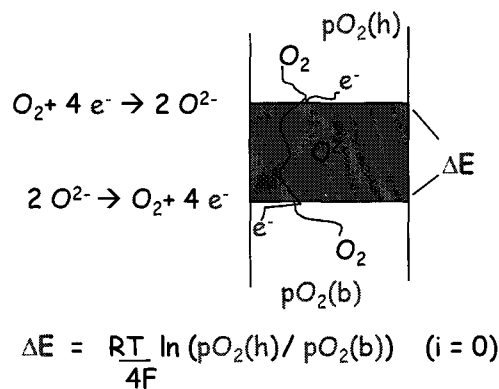


figure 3 : principe des générateurs céramiques à oxygène

Dans le premier cas, un générateur électrique doit fournir le courant nécessaire au transfert de l'oxygène. Le flux d'oxygène est alors proportionnel à l'intensité du courant

imposé à travers la membrane. De plus, l'oxygène produit peut être comprimé sans effort mécanique. Un courant imposé de  $1\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  produit un flux d'oxygène de  $3,5\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ . La membrane céramique doit être un conducteur purement ionique. Ce type de système permet la production d'oxygène de très haute pureté en petite quantité et peut également être utilisé comme extracteur d'oxygène.

Dans le cas des membranes à gradient de pression partielle, la membrane est un conducteur mixte conduisant à la fois les ions oxyde et les électrons. Les électrons nécessaires à la réaction cathodique sont fournis à travers la membrane par la réaction anodique. Le flux d'oxygène est toujours dirigé dans le sens enceinte riche en oxygène vers enceinte pauvre en oxygène et il dépend du rapport  $p_{\text{O}_2(\text{h})}/p_{\text{O}_2(\text{b})}$ . Ce phénomène de transfert de l'oxygène est qualifié de perméation électrochimique de l'oxygène. Le conducteur mixte peut exister sous deux formes : monophasé ou polyphasé. Quand il est monophasé la propriété de conduction mixte est intrinsèque au matériau alors que s'il est polyphasé la propriété est obtenue par l'association d'un conducteur électronique à un matériau conducteur purement ionique.

Après un siècle d'étude dans ce domaine, le composé de référence reste la zircone stabilisée. Cependant, à température modérée,  $300\text{-}700^\circ\text{C}$ , les phases à base d'oxyde de bismuth présentent de bien meilleures propriétés électriques. A l'origine des travaux sur les phases au bismuth, on trouve l'oxyde  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  lui-même. Ce matériau présente une forme haute température  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  qui possède une conductivité de l'ordre de  $1\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $750^\circ\text{C}$ , de deux ordres de grandeur supérieure à celle de la zircone cubique à cette température. Cependant le domaine de stabilité de cette forme est assez restreint :  $730^\circ\text{C}$  à  $830^\circ\text{C}$ . La démarche employée a consisté à stabiliser cette forme à plus basse température par dopage. Ceci a conduit à la découverte de nouveaux types de structure. Dans les années 70 ont été préparées, au Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide (LCPS), les phases de type rhomboédrique :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) et de type anti  $\alpha\text{-AgI}$  :  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ . A la même époque, H.J. Bouwmeester commençait ses travaux sur le diagramme binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ . A la fin des années 80 un

nouvel oxyde mixte de bismuth et de vanadium :  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  a été mis en évidence au LCPS. Cet oxyde présente trois variétés polymorphiques dénommées  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ . Le remplacement d'une partie du vanadium par un autre métal permet de stabiliser la forme  $\gamma$ , la plus conductrice, à température ambiante. Une nouvelle famille de conducteurs par ions oxyde a été obtenue : les BIMEVOX, de formulation  $\text{Bi}_2\text{V}_{(1-x)}\text{Me}_x\text{O}_z$ . Le cuivre, le cobalt, le zinc et bien d'autres métaux peuvent servir de dopant. Ces matériaux sont encore aujourd'hui considérés comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde à température modérée et des flux élevés d'oxygène ont été mesurés avec des membranes simplement constituées d'un cœur dense de BIMEVOX placé entre deux collecteurs de courant.

L'emploi de membranes céramiques conductrices par ions oxyde pour la production d'oxygène de grande pureté sous pression pour des applications concernant divers secteurs d'activités (médical, aérospatial, militaire, etc...) ou pour l'extraction de l'oxygène de mélange gazeux, intéresse les principaux gaziers industriels. C'est ainsi que la société L'Air Liquide s'est rapprochée du LCPS pour le développement de membranes à base de BIMEVOX. Cette collaboration, initiée en décembre 1991, a conduit, en 1999, à l'établissement d'un Contrat de Programme de Recherche (CPR) dans le cadre du programme "matériaux" du CNRS.

Ce contrat, intitulé "Membranes céramiques conductrices ioniques pour la séparation de l'oxygène de mélanges gazeux" regroupe, en plus de la société L'Air Liquide, cinq partenaires :

- le Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (LCPS) de Lille ;
- le Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et Interface (LEPMI) de Grenoble ;
- le laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de Limoges ;
- le Laboratoire de Cristallographie de Grenoble ;
- le Laboratoire de Catalyse de Lille.

L'objectif premier de ce projet était le développement de nouveaux matériaux membranaires céramiques à base de BIMEVOX ou de familles proches pour la séparation de l'oxygène de l'air. Ces matériaux pouvant être purement conducteurs par ions oxyde ou conducteurs mixtes. Plusieurs applications étaient envisagées :

- la production de petites quantités d'oxygène ( $3\text{Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}$  soit  $5\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{min}$ ) avec une stabilité minimale de la membrane de 500 h et une pureté d'oxygène de 99.99% ;
- la mise au point d'un épurateur de divers mélanges gazeux contenant de l'oxygène ;
- l'application éventuelle de telles membranes dans le domaine de la catalyse d'oxydation ménagée des hydrocarbures (réacteurs membranaires semi-perméables à l'oxygène).

Ce programme nécessitait avant tout une meilleure compréhension des mécanismes entrant en jeu au sein des matériaux BIMEVOX (caractéristiques physico-chimiques et électrochimiques des matériaux, influence de la microstructure, compréhension des phénomènes se déroulant aux interfaces électrodes/électrolyte, ...) dans le but de permettre d'aboutir à moyen terme au développement d'une installation présentant des capacités de production appréciables d'oxygène sous pression.

Trois thèses ont été menées en parallèle sur ce projet. Les deux premières ont débutées en 1998, la troisième qui correspond à ce mémoire n'a commencé qu'en novembre 1999. M. Guillodo, affecté au LEPMI à Grenoble, s'est intéressé aux "membranes céramiques pour application dans un générateur électrochimique à oxygène-caractérisations électrochimiques et physicochimiques". L'objectif de F. Guillotin, au SPCTS de Limoges, était "l'élaboration de membranes céramiques BIMEVOX conductrices anioniques pour le pompage électrochimique de l'oxygène de l'air".

Ce travail est consacré à "l'Etude de composés oxyde, conducteurs mixtes anioniques et électroniques pour leur utilisation en tant que matériaux membranaires pour la séparation sélective de l'oxygène de l'air".

Dans un premier temps, deux compositions de BIMEVOX ont été retenues,  $\text{Bi}_{2,02}\text{Co}_{0,1}\text{V}_{0,88}\text{O}_{5,35}$  et  $\text{Bi}_{2,02}\text{Cu}_{0,1}\text{V}_{0,88}\text{O}_{5,35}$ . Un lot de chaque a été préparé par Pharmacie Centrale de France. Ces poudres ont été utilisées lors des trois études.

La caractérisation de diverses phases comme membrane céramique à gradient de pression partielle d'oxygène fait l'objet de la première partie de ce mémoire. En plus de BICOVOX, nous avons considéré deux autres phases à base d'oxyde de bismuth, une phase de type  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  appartenant au système binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$  et une phase de type  $\beta_2$  dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ . Les flux de perméation de l'oxygène ont été mesurés sur des membranes denses de céramique seule et sur des membranes sous forme de cermet avec de l'argent ou de l'or. Un suivi du transfert de l'oxygène par échange isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  a permis de compléter cette étude.

Le deuxième chapitre porte sur la compréhension des mécanismes de transfert de l'oxygène dans les membranes sous courant imposé à base de BIMEVOX pour lesquels des flux d'oxygène importants peuvent être obtenus. Les membranes ont été caractérisées en condition de fonctionnement par spectrométrie d'impédance, échange isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  et diffraction des neutrons sous courant.

Enfin, les résultats des études de M. Guillodo et F. Guillotin ayant mis en évidence des phénomènes de dégradation des membranes de BICUVOX et BICOVOX au cours du fonctionnement, nous nous sommes intéressés dans la troisième partie de ce mémoire aux conditions de frittage et de stabilité d'une large palette de BIMEVOX. Ces études nous ont amené à retenir une composition : BITAVOX.20 sur laquelle un suivi en polarisation sur de longues durées à plusieurs températures a été entrepris.

# Chapitre 1

## Etude de la membrane à gradient de pression partielle d'oxygène

A haute température, certaines céramiques deviennent perméables à l'oxygène. Leur utilisation comme réacteur membranaire peut être envisagée pour l'oxydation ménagée des alcanes comme par exemple l'oxydation partielle du méthane pour produire du gaz de synthèse ( $CO + H_2$ ). Ces membranes doivent alors être conductrices à la fois par ions oxyde et par électrons.

Deux facteurs gouvernent le transfert de l'oxygène à travers une telle membrane :

- la dissociation de la molécule d'oxygène en surface
- la diffusion des ions oxyde et des électrons dans la membrane.

L'oxygène moléculaire adsorbé en surface se dissocie et fixe des électrons pour former les ions oxyde qui migrent sélectivement à travers la membrane sous l'effet du gradient de pression partielle d'oxygène.

Dans ce chapitre nous nous intéresserons tout particulièrement aux membranes céramiques à gradient de pression partielle d'oxygène, système de séparation de l'oxygène qui ne nécessite pas d'apport de courant extérieur.

Parmi les matériaux potentiellement utilisables, les phases à base d'oxyde de bismuth présentent d'excellentes propriétés de conduction ionique à température modérée (300-700°C). Par ailleurs, plusieurs études [DUM88, STE86, VIN89] ont montré que la présence d'ions bismuth III en surface améliorerait les cinétiques de transfert de l'oxygène.

Avec une membrane de  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,80}(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,20}$  (BE25), d'une épaisseur de 0,285 cm, Bouwmeester et col. [BOU92] ont mesuré un flux de perméation de  $1.10^{-2} \mu\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  à  $723^\circ\text{C}$ . Ce flux est augmenté de trois ordres de grandeur lorsqu'un cermet contenant 40% d'argent en volume (BE25-Ag40) est utilisé. Nous avons repris cette étude et confirmé les résultats annoncés par ces auteurs.

A température modérée, les BIMEVOX sont considérés comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde. Ces matériaux sont essentiellement conducteurs ioniques. Néanmoins, suivant le métal ME, une semi-conductivité de type n ou p est observée. Des mesures de perméation électrochimique ont été réalisées sur du BICUVOX.10 par M. Guillodo au cours de sa thèse [GUI01a]. Avant lui, l'équipe de Jacobson [YAN97] avait testé du BIMNVOX ( $\text{Bi}_2\text{V}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_{5,3}$ ). Dans les deux cas, des flux relativement faibles ont été mesurés. Ces deux BIMEVOX présentent une semi-conductivité de type n [GUI01b], [IHA91], [QIU97].

Dans le cadre de ce travail, nous avons testé le BICOVOX, qui présente une semi-conductivité de type p, seul et sous la forme d'un cermet en l'associant avec de l'or.

Enfin, nous nous sommes intéressés à une phase rhomboédrique de type  $\beta_2$  dans le système binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  qui présente une conductivité mixte intrinsèque à  $600^\circ\text{C}$ .

Après une brève description du principe de la membrane à gradient de pression partielle d'oxygène, nous présenterons en détail les matériaux étudiés et la préparation des membranes denses nécessaires à la réalisation de mesures de flux de perméation électrochimique. Pour qu'il y ait perméation électrochimique, le matériau doit être non seulement conducteur par ions oxyde mais également conducteur électronique. L'évolution de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène permet de caractériser le type de porteur, électron ou trou, associé à la conduction ionique. Afin de déterminer le caractère semi-conducteur (n ou p) de ces phases, dans un premier temps, nous avons suivi l'évolution de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Le principe de la perméation électrochimique de l'oxygène est simple, mais la réalisation de mesure l'est beaucoup moins. Une part importante de ce travail a été consacrée à la mise en place d'un nouveau système de mesures au laboratoire.



Deux paramètres permettent de caractériser le transfert de l'oxygène dans de telles membranes : le coefficient d'échange de surface encore appelé coefficient de transfert,  $k$  ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ), qui caractérise la cinétique de transfert de l'oxygène en surface et le coefficient de diffusion de l'oxygène au sein du matériau,  $D$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ). Ces deux paramètres sont facilement accessibles par la mesure du profil de pénétration d'un traceur,  $^{18}\text{O}$ , dans une membrane à l'équilibre. Pour compléter cette étude, des expériences d'échange isotopique  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  ont été menées au sein du Centre for Ion Conducting Membranes du département des matériaux de l'Imperial College.

## I- Principe de la membrane à gradient de pression partielle d'oxygène

### I.1- Principe

Le principe de la membrane à gradient de pression partielle d'oxygène est relativement simple. Il est basé sur l'emploi d'une membrane céramique dense séparant une enceinte dite haute pression partielle d'O<sub>2</sub> (l'air pO<sub>2</sub>(h)=0,21 atm ou l'oxygène pO<sub>2</sub>(h)=1 atm) d'une enceinte dite basse pression partielle d'O<sub>2</sub> (Ar : pO<sub>2</sub>(b)= 10<sup>-7</sup>atm) (fig.I.1). Si la membrane céramique présente la propriété de perméation électrochimique vis-à-vis de l'oxygène, un flux d'O<sub>2</sub> de l'enceinte haute pression partielle d'O<sub>2</sub> vers l'enceinte basse pression partielle d'O<sub>2</sub> est observé à travers la membrane céramique. Le flux d'O<sub>2</sub> moléculaire est relayé par un flux d'ions O<sup>2-</sup> dans la membrane. Pour préserver l'électroneutralité de la membrane, ce flux d'ion est équilibré par un flux d'électrons dans le sens opposé. Ce type de membrane doit donc être un conducteur mixte, c'est à dire conduire à la fois les ions oxyde et les électrons.

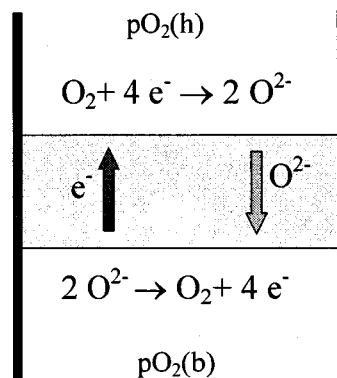


figure I.1 : principe de la membrane à gradient de pO<sub>2</sub>

pO<sub>2</sub>(h) = haute pression partielle d'O<sub>2</sub>

pO<sub>2</sub>(b) = basse pression partielle d'O<sub>2</sub>

Il existe deux types de conducteurs mixtes :

- le conducteur mixte monphasé (fig. I.2a) pour lequel la propriété de conduction mixte est intrinsèque au matériau. Le flux d'ions est alors compensé par le flux d'électrons dans une seule phase,

- le conducteur mixte biphase (fig. I.2b), qui associe un conducteur ionique à un conducteur électronique pour obtenir la propriété de conduction mixte et ainsi réaliser l'équilibre.

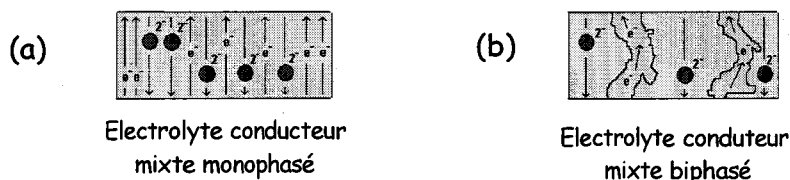


figure I.2 : deux types de conducteurs mixtes

(a) intrinsèque, (b) extrinsèque

Le candidat idéal pour ce type de membrane est un matériau qui présente une conduction mixte élevée et pour lequel la part de conductivité électronique est équivalente à la conductivité ionique. Ceci est assez rare. Souvent, le conducteur mixte est soit majoritairement électronique, comme certaines phases de type pérovskite, soit majoritairement ionique, comme les conducteurs par ions oxyde à base d'oxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). Un bon compromis pour obtenir ce type de matériau conducteur mixte est de travailler avec des composites de type cermet : "cer" pour la céramique "met" pour le métal noble (Au, Pt, Ag) ou de type céramique-céramique en associant une céramique conduisant les ions oxyde avec une céramique conductrice électronique. Z. Wu et M. Liu [WU97] ont montré que pour un mélange de deux phases, l'une ionique, l'autre électronique, en absence de porosité, la percolation électronique était atteinte lorsque la fraction volumique de la phase électronique était supérieure à 33% et inversement la percolation ionique n'était plus obtenue pour une fraction volumique de phase électronique supérieure à 66%. Pour caractériser le transport dans ces composites, ils font appel à la notion de conductivité ambipolaire qui, lorsque les interactions entre les espèces ioniques et électroniques sont négligeables, est donnée par l'expression :

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i}$$

dans laquelle  $\sigma_e$  est la conductivité électronique effective et  $\sigma_i$  la conductivité ionique effective.

Cette théorie de la percolation moyenne effective (effective medium percolation theory) a été vérifiée par de nombreux auteurs. Notamment C. Chen et col. [CHE95] ont obtenu sur une membrane de zircone stabilisée à l'yttrium, contenant 40% en volume de palladium, des flux de perméation de deux ordres de grandeur supérieurs à ceux obtenus sur une membrane de même épaisseur contenant seulement 30% de palladium.

### I.2- Flux espérés avec de telles membranes

Si  $pO_2(h)$  est la pression d'oxygène dans le compartiment haute pression partielle et  $pO_2(b)$  la pression d'oxygène dans le compartiment basse pression partielle, alors le flux d'oxygène s'exprime de la manière suivante.

$$J_{O_2} = \frac{RT}{(4F)^2 L} \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \ln \frac{pO_2(h)}{pO_2(b)}$$

Soit 
$$J_{O_2} = \frac{RT}{(4F)^2} \frac{\sigma_{amb}}{L} \ln \frac{pO_2(h)}{pO_2(b)}$$

Avec 
$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i}$$

La démonstration de cette expression est reportée en annexe 1.

Le flux d'oxygène est donc fonction de l'épaisseur de la membrane et du différentiel de pression partielle d'oxygène entre les deux compartiments.

C.S. Chen et col., lors de l'étude de membranes cermet de type BE25-40%Ag de différentes épaisseurs, ont confirmé cette évolution pour des membranes d'épaisseur supérieure à 1mm. En dessous de cette épaisseur, cette loi n'est plus vérifiée et les flux sont inférieurs à ceux attendus [CHE97].

### I.3- Epaisseur critique-transfert limité en surface

La relation précédente suppose que la diffusion des ions à travers la membrane contrôle le transport de l'oxygène. Cependant, en dessous d'une certaine épaisseur, la

résistance de transfert en surface ne peut plus être négligée. B. Steele a démontré que l'épaisseur critique en dessous de laquelle le transfert en surface est limitant est égale à  $L_c = \frac{D}{k}$  où  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion dans la membrane et  $k$  ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) le coefficient d'échange à la surface de la membrane [STE95]. La démonstration de cette égalité est donnée en annexe 2.

Jacobson arrive à la même expression en introduisant  $D_a$ , le coefficient de diffusion ambipolaire, à la place du coefficient de diffusion  $D$  [YAN97].

D'autres facteurs, comme l'effet de la diffusion aux joints de grains ou encore les phénomènes locaux d'ordre-désordre peuvent aussi avoir une influence sur le transport de l'oxygène au sein de la membrane.

Pour l'emploi à long terme de ces membranes, une série de facteurs interviennent tels que la stabilité chimique à haute température, la compatibilité chimique et mécanique avec les supports dans le cas de l'emploi de couches minces.

#### **I.4- Flux mesurés pour différents matériaux**

Le tableau I.1 présente les flux mesurés pour différents matériaux en commençant par les conducteurs purement ioniques, puis les conducteurs mixtes majoritairement électroniques, pour terminer par les composites.

Les mesures de flux reportées dans les tableaux suivants ont été réalisées dans des conditions différentes qui rendent difficile la comparaison des résultats d'une étude à l'autre:

- gaz vecteurs à basse pression partielle d'oxygène variés (Ar, He,...) à divers débits, ce qui entraîne des gradients de pression variés,
- systèmes de mesures divers,
- épaisseurs de membranes généralement proches du mm mais différentes.

De plus, l'étanchéité de la membrane céramique n'est pas toujours facilement réalisable surtout lorsque l'on travaille sur des échantillons polyphasés comme dans le cas des composites ou dans le cas des pérovskites et certaines valeurs peuvent être sujettes à caution.

Ce sont les pérovskites qui présentent les meilleurs flux, cependant les travaux de Y. Xia et col. [XIA00] ont montré que dans le cas de  $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  les flux enregistrés dans un premier temps par B. Ma et col. [MA98] avaient été surévalués.

Les électrolytes purs, quant à eux, présentent des flux médiocres qui sont certainement dus au mauvais retour des électrons à travers la membrane, ces matériaux étant des conducteurs "purement" ioniques par définition.

Les résultats obtenus sur les matériaux composites sont pour leur part tout à fait encourageants. En particulier pour les membranes à base d'oxyde de bismuth, des flux notables sont observés dès 720°C. Toutefois, les flux mesurés par T. Mazanec sur  $\text{YSZ-In}_{0,95}\text{Pr}_{0,025}\text{Zr}_{0,025}\text{O}_{1,5-\delta}$  paraissent étonnamment élevés [MAZ92]. En effet, ils sont dix à mille fois plus élevés que ceux obtenus sur les autres composites.

Le LCPS travaillant sur les phases à base d'oxyde de bismuth depuis plus d'une vingtaine d'années, c'est naturellement vers ce type de membrane que nos recherches se sont orientées.

composé	Oxydes Electrolytes ( $t_{ion} \approx 1$ )						réf.
	domaine de mesure		T (°C)	épaisseur (mm)	flux d'oxygène		
	$pO_2(h)$ (atm)	$pO_2(b)$ (atm)			( $\mu\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ )	
$(\text{ZrO}_2)_{0,92}-(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$ (YSZ)		$10^{-04}$	800	1,0	$10^{-8}/10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-8} / 1,34 \cdot 10^{-7}$	FOU76b
		"	1200	1,0	$10^{-4}/10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-4} / 1,35 \cdot 10^{-3}$	FOU76b
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,75}-(\text{Er}_2\text{O}_3)_{0,25}$ (BE25)	1	$1,1 \cdot 10^{-04}(\text{He})$	650	0,7	$0,76 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	BOU92
			810	0,7	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	BOU92
BIMNVOX.20	0,2	$10^{-4}-10^{-3}(\text{He})$	800	1,0	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	YAN97
BICUVOX.10	0,21	$0,5 \cdot 10^{-06}$	650	2,0	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$	GUI01a

tableau I-1a : flux d'oxygène à travers des membranes céramiques à court circuit interne :  
Oxydes Electrolytes ( $t_{ion} \approx 1$ )

composé	Conducteurs mixtes ( $t_{ion} \ll 1$ ) type fluorine						réf.
	domaine de mesure		T (°C)	épaisseur (mm)	flux d'oxygène		
	$pO_2(h)$ (atm)	$pO_2(b)$ (atm)			( $\mu\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3.\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ )	
$(\text{ZrO}_2)_{0,7}-(\text{Tb}_2\text{O}_{3,5})_{0,3}$		He	900	2,0	$0,037 \cdot 10^{-3}$	$0,050 \cdot 10^{-3}$	CAO94
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,6}-(\text{Tb}_2\text{O}_{3,5})_{0,4}$			650	1,7	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$	BOU97

tableau I-1b : flux d'oxygène à travers des membranes céramiques à court circuit interne :  
Conducteurs mixtes ( $t_{ion} \ll 1$ ) type fluorine

Conducteurs mixtes ( $t_{ion} \ll 1$ ) type pérovskite							
composé	domaine de mesure		T (°C)	épaisseur (mm)	flux d'oxygène		réf.
	pO <sub>2</sub> (h) (atm)	pO <sub>2</sub> (b) (atm)			( $\mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	( $\text{cm}^3\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$ )	
La <sub>0,2</sub> Sr <sub>0,8</sub> CoO <sub>3-<math>\delta</math></sub>		(He)	900	2,0	0,49	0,66	VAN95
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> FeO <sub>3-<math>\delta</math></sub>		(He)	1000	1,0	0,256	0,345	TEN95a
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3-<math>\delta</math></sub>		(He)	820	1,5	0,47	0,63	TER88
Gd <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> CoO <sub>3-<math>\delta</math></sub>		(He)	820	1,5	1,07	1,44	TER88
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>		(He)	865	1,5	0,42	0,57	TER88
La <sub>0,6</sub> Sr <sub>0,4</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	0,01-0,21	10 <sup>-3</sup>	850	0,55	0,054	0,073	TEN95b
La <sub>0,4</sub> Sr <sub>0,6</sub> Co <sub>0,2</sub> Fe <sub>0,8</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>		N <sub>2</sub>	850	2,5	0,33	0,446	WEB95
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> FeO <sub>3-<math>\delta</math></sub>	0,21	0,021	800	1	3,4.10 <sup>-2</sup>	4,6.10 <sup>-2</sup>	KHA02
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,8</sub> Ga <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	"	"	800	1	5,8.10 <sup>-2</sup>	7,8.10 <sup>-2</sup>	KHA02
La <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> Fe <sub>0,6</sub> Ga <sub>0,4</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	"	"	800	1	7,9.10 <sup>-2</sup>	10,6.10 <sup>-2</sup>	KHA02
Sr <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>13±<math>\delta</math></sub>			900	2,9	4	5,4	MA98
Sr <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>13±<math>\delta</math></sub>			900	1,5	1,2 10 <sup>-3</sup>	1,6 10 <sup>-3</sup>	XIA00
SrCo <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>			850	1	2,11	2,83	TER85
SrFeCu <sub>0,2</sub> O <sub>x</sub>	0,21	10 <sup>-3</sup>	825	1	1,7	2,3	HUA01
SCFO	0,21	He	850	1,5	0,6.10 <sup>-3</sup>	0,8.10 <sup>-3</sup>	SHA01
Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3-<math>\delta</math></sub>	0,21	He	850	1,5	0,9.10 <sup>-3</sup>	1,2.10 <sup>-3</sup>	SHA01
BTCFO	0,21		850		0,3.10 <sup>-3</sup>	0,4.10 <sup>-3</sup>	TON02

tableau I-1c : flux d'oxygène à travers des membranes céramiques à court circuit interne :  
Conducteurs mixtes ( $t_{ion} \ll 1$ ) type pérovskite



Composites								
composé	domaine de mesure		fraction métallique	T (°C)	épaisseur (mm)	flux d'oxygène		réf.
	pO <sub>2</sub> (h) (atm)	pO <sub>2</sub> (b) (atm)				(μmol.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	(cm <sup>3</sup> .cm <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> )	
YSZ-Pd	0,21	1,1.10 <sup>-04</sup> (He)	30%vol.	1100	2,0	0,26.10 <sup>-3</sup>	0,35.10 <sup>-3</sup>	CHE95
	0,01-1	(4,3-14).10 <sup>-3</sup> (He)	40%vol.	1100	2,0	76.10 <sup>-3</sup>	0,102	CHE95
	"	"	40%vol.	1100	0,5	0,87	1,17	CHE95
YSZ-In <sub>0,95</sub> Pr <sub>0,025</sub> Zr <sub>0,025</sub> O <sub>1,5+δ</sub>			50%vol.	1100	0,3	5,39	7,26	MAZ92
BY25-Ag		N <sub>2</sub>	35%vol.	750	1,0	0,31	0,42	SHE94
BE25-Ag		(0.6-30).10 <sup>-3</sup> (He)	40%vol.	720	1,0	0,12	0,162	CHE99
BE25-Au		He	40%vol.	720	1,0	0,016	0,022	CHE99

tableau I-1d : flux d'oxygène à travers des membranes céramiques à court circuit interne :  
Composites

## II- Membranes à gradient de pression partielle d'oxygène à base d'oxyde de bismuth

Les matériaux à base d'oxyde de bismuth présentent d'excellentes propriétés de conduction par ions oxyde à température modérée (300-600°C) [BOI98a]. Parmi ceux-ci les BIMEVOX sont les plus performants avec une conductivité de  $10^{-3} \text{S.cm}^{-1}$  à 300°C pour le BICUVOX.10.

Par ailleurs, plusieurs études ont montré que la présence de bismuth en surface pouvait améliorer les cinétiques de transfert de l'oxygène. Par implantation d'ions bismuth à la surface d'une membrane de zircone stabilisée à l'yttrium, B. Steele et col. [STE86] ont montré que le coefficient de transfert à 700°C était multiplié par plus de 2, passant de  $0,6 \cdot 10^{-8} \text{cm/s}$  à  $1,6 \cdot 10^{-8} \text{cm/s}$ . Mais surtout, ils ont obtenu, à la même température, une valeur de trois ordres de grandeur supérieure ( $10^{-5} \text{cm.s}^{-1}$ ) pour la composition  $\text{Bi}_{0,775}\text{Er}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ .

Dans le cadre de notre étude, nous avons retenu trois types de composés:

- un oxyde mixte à base d'oxyde d'erbium et de bismuth, matériau de structure cubique de type fluorine comme  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,
- le BICOVOX.10 de la famille des BIMEVOX, conducteur essentiellement ionique avec une légère semi-conduction de type p,
- un oxyde mixte à base de bismuth et de calcium de symétrie rhomboédrique, présentant un nombre de transport ionique, mesuré à l'aide d'une pile de concentration air/ $\text{O}_2$ , égal à 0,8 à 600°C.

### II.1- Présentation des oxyde retenus

#### II.1.1- Oxyde mixte à base d'oxyde de bismuth et d'erbium

Dans le binaire  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Er}_2\text{O}_3)_x$ , la structure cubique faces centrées ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) est stabilisée pour des échantillons tels que  $0,175 < x < 0,455$  d' $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Cette phase présente une conductivité ionique importante due à la structure de type fluorine (fig.

II.1) lacunaire en oxygène qui confère à ce matériau une conduction ionique tridimensionnelle.

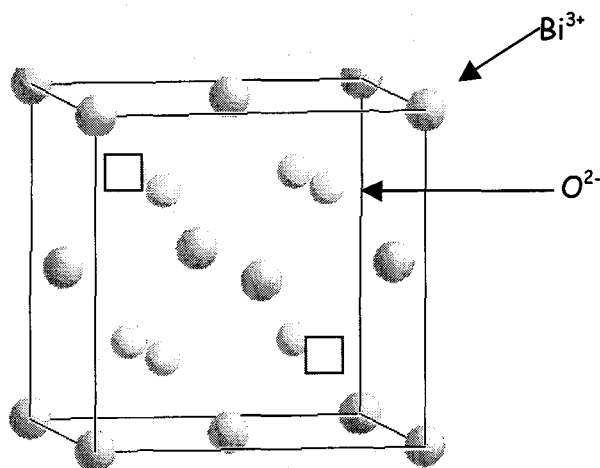


figure II-1 : structure  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de type fluorine (25% de lacunes d'oxygène intrinsèques)

Les meilleures propriétés sont obtenues pour un taux de substitution de 20% avec des conductivités de  $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  et  $0,37 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  respectivement. Un nombre de transport ionique égal à l'unité a été mesuré pour des compositions contenant moins de 30% d' $\text{Er}_2\text{O}_3$ . Une semi-conduction de type p est révélée pour les compositions plus riches en oxyde d'erbium [VER80].

H. J. Bouwmeester et col. se sont tout particulièrement intéressés au composé contenant 25% d'erbium qui sera noté BE25 dans la suite du manuscrit. Ils ont mesuré des flux de perméation tout à fait satisfaisants. En fait, bien qu'un nombre de transport égal à 1 ait été obtenu par mesure de potentiel aux bornes d'une pile de concentration du type  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ ), Pt/BE25/Pt,  $\text{O}_2$  ( $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ ), une faible conduction électronique de type p existe.

L'analyse des flux d'oxygène en fonction des pressions partielles d'oxygène a permis à H. J. Bouwmeester de déduire l'évolution de cette conduction électronique en fonction de la pression partielle d'oxygène :

$$\sigma_p (\text{S/cm}) = 3,0 \cdot 10^2 [p_{\text{O}_2} (\text{atm})]^{1/4} \exp\left(-\frac{91(\text{kJ/mol})}{RT}\right)$$

Ce qui conduit à un nombre de transport ionique égal à 0,992 à  $650^\circ\text{C}$  et 0,987 à  $810^\circ\text{C}$  pour  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  [BOU92].

Un flux de  $6,7 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  a été mesuré par H. J. Bouwmeester [BOU92] à  $800^\circ\text{C}$  sur une membrane de  $0,7\text{mm}$  d'épaisseur. Ce flux est augmenté d'un ordre de grandeur en employant un cermet à 40% en volume d'or ( $J=3,4 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $e=1,03\text{mm}$   $p\text{O}_2(\text{h})=0,21\text{atm}$   $p\text{O}_2(\text{b})=0,026\text{atm}$ ) et de deux ordres de grandeur en employant un cermet à 40% en volume d'argent ( $J=1,19 \cdot 10^{-1} \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour  $e=1,60\text{mm}$ ,  $p\text{O}_2(\text{h})=0,21\text{atm}$ ,  $p\text{O}_2(\text{b})=0,0015\text{atm}$ ) [CHE96].

Bien que les fractions volumiques en métal soient les mêmes dans les deux cas, l'effet de l'argent est nettement supérieur à celui de l'or. Cette différence de comportement peut être attribuée à l'activité de l'argent vis-à-vis de la réaction d'échange de surface de l'oxygène qui est nettement supérieure à celle de l'or. L'argent est d'ailleurs reconnu comme étant la meilleure électrode à oxygène.

### II.1.2- Un BIMEVOX: le BICOVOX.10

Le BICOVOX.10, comme le BE25, présente une conduction électronique intrinsèque de type p. C'est un représentant de la famille des BIMEVOX, famille de matériaux conducteurs ioniques dont le précurseur  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  a été mis en évidence en 1988 au LCPS [ABR88]. Suivant la température,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  présente trois variétés, parmi lesquelles la phase  $\gamma$ , stable au-dessus de  $570^\circ\text{C}$ , qui est un excellent conducteur ionique (fig.II-2).

Les BIMEVOX sont obtenus en substituant partiellement le vanadium par des ions métalliques isovalents ou aliovalents du vanadium qui stabilisent la forme haute température. En substituant le vanadium par le cobalt avec un taux de 10%, on obtient la composition suivante :  $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{5,35}$ .

Sur la figure II-2 sont représentées les conductivités de  $\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{5,35}$  et de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , comparées à la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ). On remarque pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  les trois domaines de température qui correspondent aux trois polymorphes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Pour le BICOVOX.10, on note deux domaines : l'un attribué à une phase faiblement ordonnée  $\gamma'$  en dessous de  $500^\circ\text{C}$  et l'autre attribué à la phase désordonnée  $\gamma$  au dessus de  $500^\circ\text{C}$ .

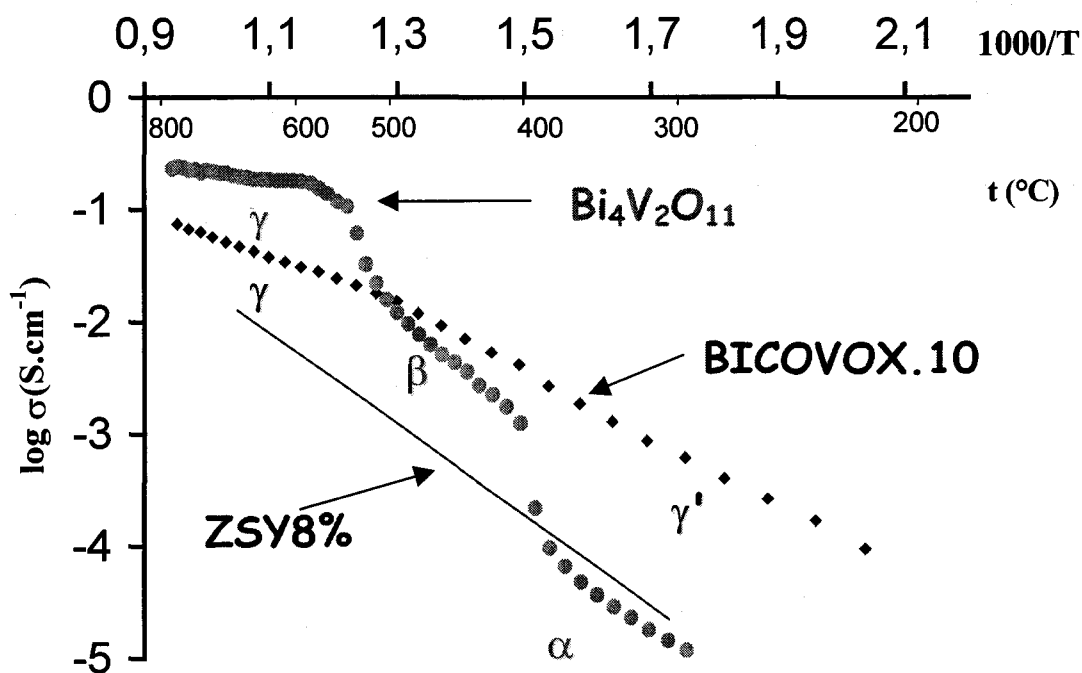


figure II-2 : comparaison des conductivités électriques de la zircone stabilisée à l'yttrium (ZSY),  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et BICOVOX.10

Ces conductivités élevées s'expliquent par la structure même du matériau. En effet, les BIMEVOX ont une structure en feuillets qui s'apparente à celle des phases d'Aurivillus, constituée de couches  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  alternant avec des couches de type pérovskite lacunaires en oxygène :  $(\text{V,Me})\text{O}_{4-\delta}\square_{\delta}$  avec  $\delta=0,5$  pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

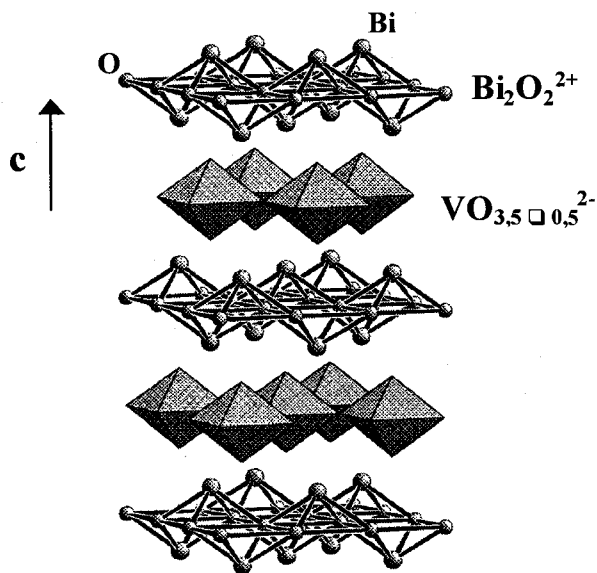


figure II-3 : structure idéalisée de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

La conduction par les anions  $O^{2-}$  s'effectue dans ces feuillets lacunaires (fig.II-4). La diffusion est de plus favorisée par la paire libre ( $6s^2$ ), très polarisable, de l'ion bismuth. Cette paire libre forme une "protubérance" qui s'étend vers la couche de sites vacants. L'extension et la contraction concertées de ces paires libres facilitent ainsi le passage des ions  $O^{2-}$  schématisé sur la figure II-4.

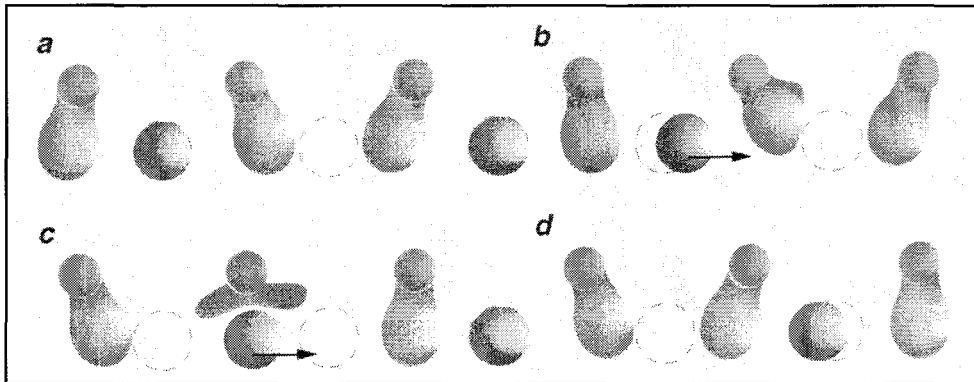


figure II-4: mouvements des paires libres

(a) Les paires libres tendent à occuper les sites laissés vacants par les ions oxyde (en pointillé) ; (b,c,d) Les paires libres se rétractent au passage des ions oxyde.

Des mesures de perméation ont déjà été réalisées sur les phases BIMNVOX par Y. L. Yang et col. [YAN97] et sur une phase BICUVOX par M. Guillodo [GUI01a]. Dans les deux cas, des flux assez faibles ont été mesurés. Un flux de  $1,5 \cdot 10^{-2} \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  a été observé pour BIMNVOX.20 à  $800^\circ\text{C}$  et un flux de  $3,55 \cdot 10^{-4} \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  pour BICUVOX.10 à  $650^\circ\text{C}$ .

A l'instar de C. S. Chen et col., pour augmenter le flux, en plus des membranes monophasées de BICOVOX.10, nous avons également caractérisé un cermet BICOVOX/Au à 40% en volume d'or. La fraction volumique étant choisie pour obtenir une percolation électronique sans pour autant perdre la percolation ionique. Nous avons malheureusement dû écarter l'argent, ce dernier réagissant avec le BICOVOX dès les plus basses températures.

### II.1.3- Oxyde mixte de bismuth et de calcium

Nos travaux ont ensuite porté sur une composition appartenant à la solution solide de type  $\beta_2$  située dans le diagramme binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  et correspondant à la formule :

$\text{Bi}_{0,844}\text{Ca}_{0,156}\text{O}_{1,420} = (\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0,73}-(\text{CaO})_{0,27}$ . Ce composé sera dénommé BICAO par la suite. Suivant la température BICAO présente deux polymorphes:  $\beta_2$  stable jusqu'à 720°C et  $\beta_1$  stable à haute température. La structure de la forme  $\beta_2$  est rhomboédrique [CON85], elle est reportée sur la figure II-5.

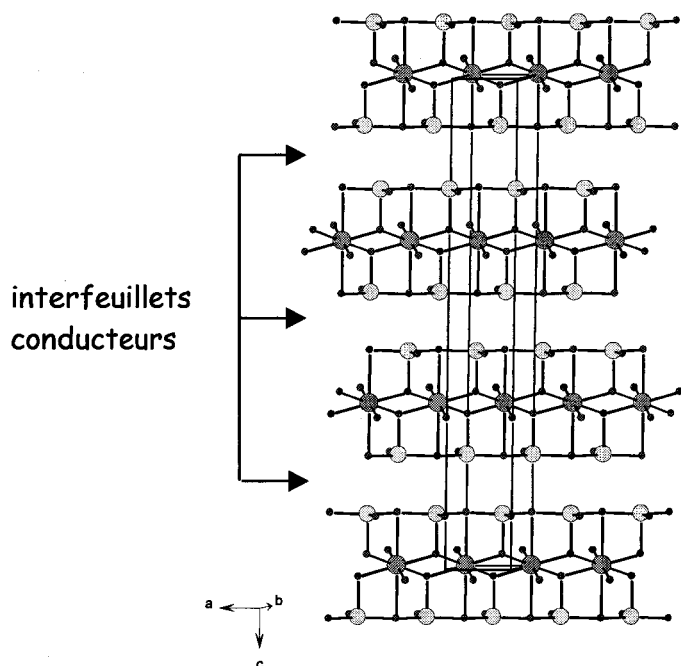


figure II-5 : structure idéalisée de BICAO ( $\beta_2$ )

Ce matériau est un conducteur ionique bidimensionnel. La conduction se fait dans le plan ab au sein des interfeuillets (fig. II-5). Ce type de structure existe aussi dans les systèmes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -BaO et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -SrO (fig. II-6).

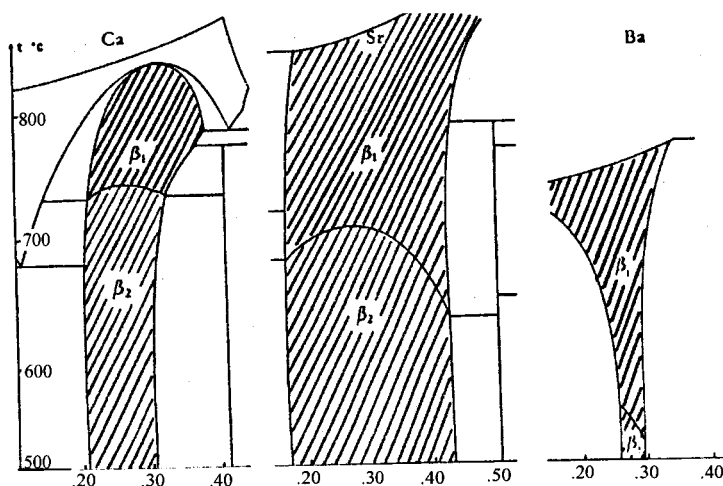


figure II-6 : domaine de stabilité des variétés  $\beta_1$  et  $\beta_2$  rhomboédrique au sein des systèmes binaires  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -MeO (Me= Ba, Sr, Ca) [CON85]

La mesure de la conductivité sous une seule pression partielle d'oxygène ne permet pas de différencier le rôle joué par les ions  $O^{2-}$  de celui des électrons dans le transport du courant électrique. Le nombre de transport ionique de BICAO a été déterminé par P. Conflant à l'aide d'une pile de concentration :  $O_2$  ( $p_{O_2}= 0,21 \text{ atm}$ ), Au/BICAO/Au,  $O_2$  ( $p_{O_2}=1\text{atm}$ ) [CON85].

Dans ce cas, le nombre de transport est déterminé comme étant le rapport entre le potentiel mesuré ( $E_{exp}$ ) et le potentiel calculé à partir de la loi de Nernst ( $E_{th} = (RT/4F)\ln[P_1(O_2)/P_2(O_2)]$ ) :

$$t = \frac{E_{exp}}{E_{th}}$$

La f.e.m. observée ( $E_{exp}$ ) décroît si la conduction électronique augmente. Pour un matériau conducteur purement ionique,  $t$  est égal à 1. La précision de cette méthode n'est que de quelques %.

L'évolution du nombre de transport en fonction de la température, obtenu par P. Conflant, est reportée sur la figure II-7. On retrouve la transition de phase  $\beta_2$ - $\beta_1$ . Alors qu'un nombre de transport très proche de l'unité est obtenu pour  $\beta_1$ , le nombre de transport ionique pour  $\beta_2$  varie en fonction de la température. Il est de 0,75 à 500°C et de 0,85 à 730°C. Dans cette gamme de températures, le matériau est un conducteur mixte.

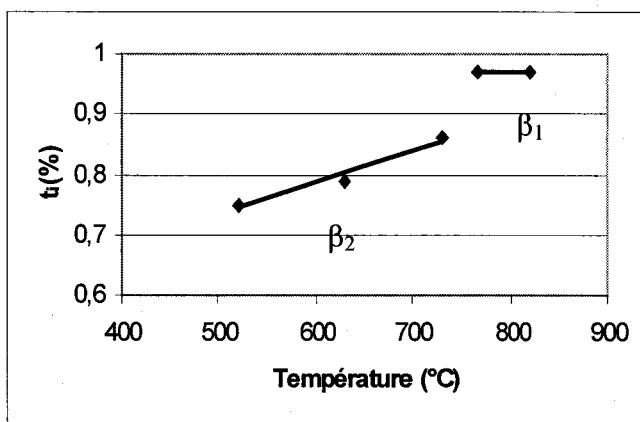


figure II-7 : évolution du nombre de transport de BICAO en fonction de la température

L'évolution de la conductivité électrique totale correspondant à cette composition est reportée sur la figure II-8. Elle est comparée à celle de BE25, de BICOVOX.10 et



de la zircone stabilisée à l'yttrium. BICAO dans le domaine  $\beta_1$  présente des conductivités supérieures à celles des BIMEVOX. La transition de phase  $\beta_1 \rightarrow \beta_2$  vers  $730^\circ\text{C}$  est confirmée, elle s'accompagne d'une chute de la conductivité qui se retrouve alors au niveau de celle de la zircone stabilisée à l'yttrium.

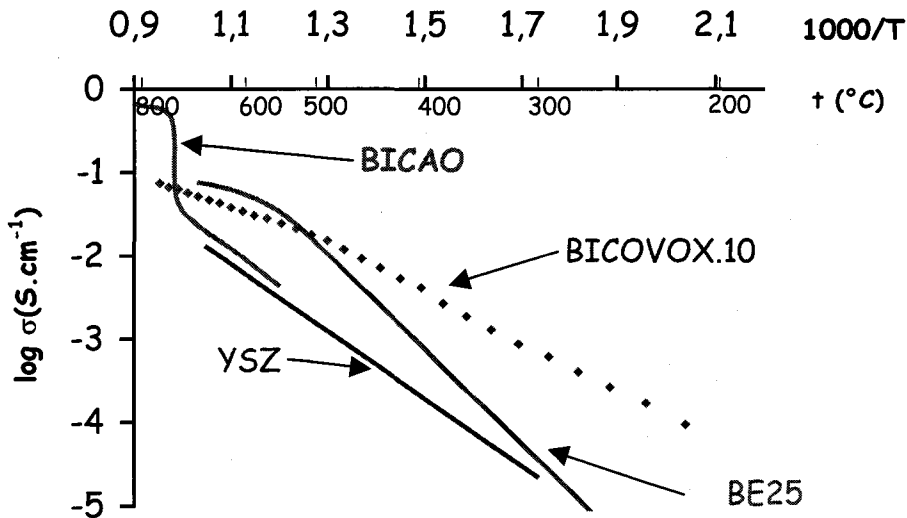


figure II-8 : comparaison des conductivités électriques totales en fonction de la température pour divers matériaux

Bien que présentant une conductivité électrique totale moyenne, nous avons choisi de nous intéresser à cette forme  $\beta_2$  de par ces propriétés de conduction mixte intéressantes vis-à-vis des études envisagées.

## II.2- Préparation des membranes

Pour les mesures de flux, des membranes denses (compacité >95%) sont nécessaires. Après préparation des poudres (synthèse, attrition) les conditions de frittage ont été optimisées.

### II.2.1- Synthèse des poudres

La synthèse se fait par réaction solide-solide en partant des proportions stœchiométriques d'oxydes métalliques ou de carbonates qui sont ensuite mélangés intimement dans un mortier en agate. Dans certains cas, le mélange de poudres est

aggloméré à l'aide d'une presse isostatique pour augmenter la réactivité. Ces mélanges sont portés en premier lieu à 600°C, puis subissent plusieurs traitements thermiques, suivis de broyages intermédiaires dans un mortier en agate, jusqu'à la température de synthèse optimale. Les réactifs et les températures finales de synthèse sont reportés dans le tableau II-1.

Dans le cas du BICOVOX.10 la synthèse a été réalisée par la Pharmacie Centrale de France (PCF) dans le cadre du Contrat de Programme de Recherche et sa composition exacte est :  $\text{Bi}_{2,02}\text{Co}_{0,13}\text{V}_{0,85}\text{O}_x$ .

réactif	BE25	BICAO
température	800	700
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	X	X
$\text{Er}_2\text{O}_3$	X	
$\text{CaCO}_3$		X

Tableau II-1 : réactifs et températures de synthèse

La pureté des phases ainsi préparées est vérifiée par comparaison des clichés de diffraction des rayons X obtenus sur une chambre de Guinier-De Wolf avec des diffractogrammes de référence des phases pures. La figure II-9 présente le cliché obtenu pour BICAO comparé au diffractogramme de référence de la phase pure.

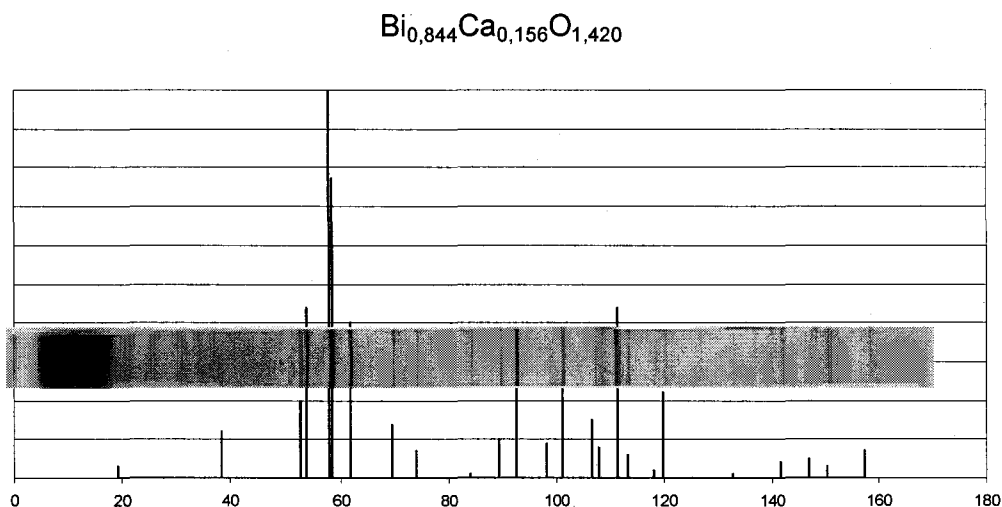


figure II-9: comparaison du cliché de diffraction expérimental et du diffractogramme X de référence de BICAO

## II.2.2- Attrition

La granulométrie des poudres obtenues par réaction solide-solide se situe aux alentours de 5 à 10 $\mu$ m. Cette taille de grains est trop importante pour obtenir une compacité suffisante des échantillons céramiques pour les études envisagées, compacité qui doit être supérieure à 95%. Une opération supplémentaire est donc nécessaire pour diminuer la granulométrie de ces poudres : l'attrition.

Cette technique est basée sur l'emploi d'un moyen de broyage, en l'occurrence des billes en zircone de 1 à 2mm de diamètre. La poudre à attriter et les billes sont placées dans le bol d'attrition. Le broyage est effectué par voie humide dans l'éthanol. Une hélice à trois pales en polymère est utilisée pour agiter le tout. Nous avons employé lors de ces manipulations un attriteur, de marque Netzsch, dont le schéma est présenté sur la figure II-10.

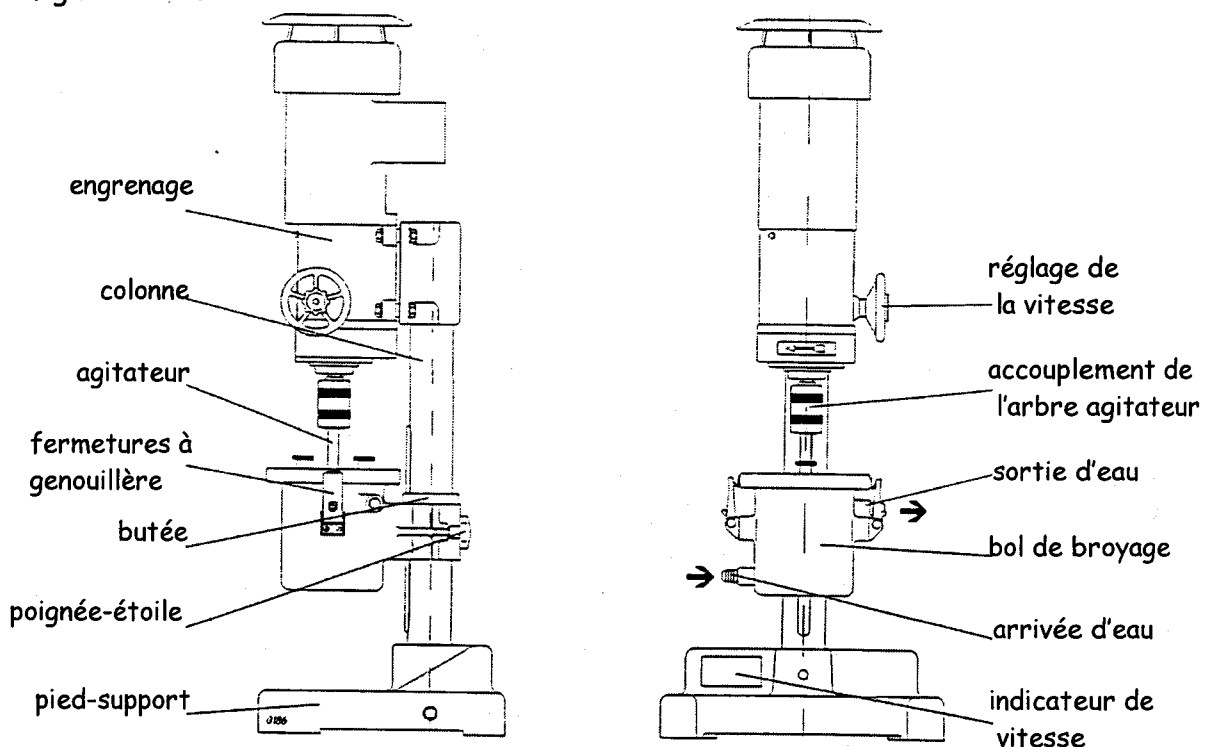


figure II-10: schéma de l'attriteur

Après attrition, des grains de taille submicronique sont obtenus. La figure II-11 présente des images, obtenues par microscopie électronique à balayage, de la poudre de BICAO avant attrition et après 4 heures d'attrition à 1000 tours par minute. La poudre étant particulièrement fine après attrition, on observe la formation d'agglomérats.

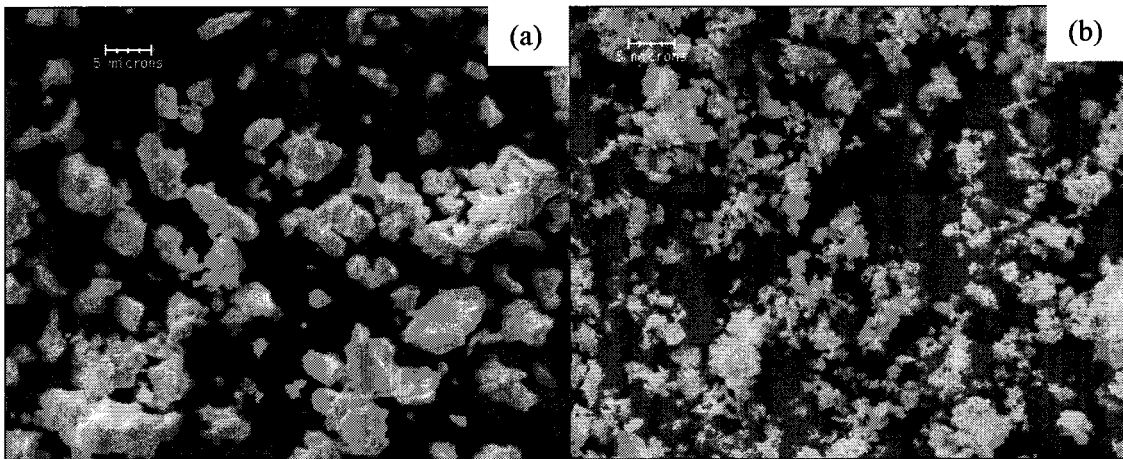


figure II-11 : Poudre de BICAO : (a) après synthèse à l'état solide; (b) attritée

### II.2.3- Mélange des poudres dans le cas des cermets

Le mélange des poudres dans le cas des cermets employés lors de ces études est relativement simple. La poudre céramique et la poudre métallique sont mises en suspension dans de l'éthanol, puis passées dans une cuve à ultrasons pour les désagglomérer. L'éthanol est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif afin d'éviter le dépôt en strates des différentes poudres qui possèdent des masses volumiques distinctes. Les masses volumiques des poudres utilisées pour les différents mélanges sont reportées dans le tableau II-2.

Poudres	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
BICAO	8,22
BE25	9,58
BICOVOX.10	7,82
Ag	10,5
Au	19,2

tableau II-2: masses volumiques théoriques des différentes poudres employées

### II.2.4- Optimisation des conditions de frittage

Nous avons procédé à une étude des conditions de frittage par dilatométrie à partir de pastilles réalisées à l'aide de poudre attritée. Les échantillons employés ont un diamètre de 5mm et sont d'abord mis en forme à l'aide d'une presse uniaxiale. Ils sont

ensuite introduits dans une presse isostatique sous une pression de 1700 bars. Les expériences ont été réalisées sur un dilatomètre Linseis L75/1550.

La vitesse de montée en température choisie pour l'étude dilatométrique est de  $4^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

Une courbe typique de retrait de la poudre est présentée sur la figure II-12 sur laquelle trois zones se distinguent:

- une première zone où le retrait de l'échantillon est faible,
- une deuxième zone où le retrait est important,
- une troisième zone où le retrait de l'échantillon est à nouveau faible.

Les deux zones les plus intéressantes sont la deuxième et la troisième. La deuxième zone est appelée zone de densification : les grains s'agglomèrent et la porosité diminue. La troisième zone est appelée zone de grossissement des grains : la porosité est quasiment nulle et les grains grossissent.

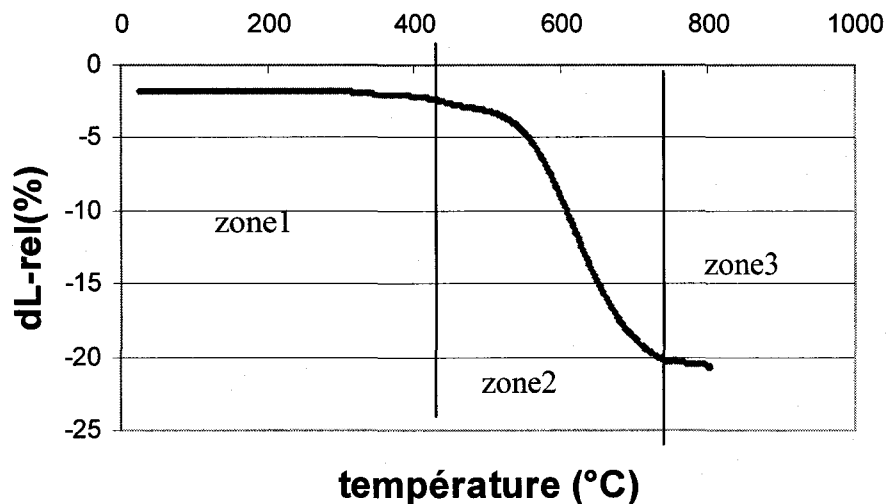


figure II-12 : courbe type de retrait

Il n'est généralement pas souhaitable de se placer dans la troisième zone pour le frittage. En effet le grossissement des grains peut entraîner l'apparition de fissures dans la membrane. On se placera de préférence dans la zone de densification. La pente de la courbe de retrait dans cette zone donne la vitesse de retrait sachant que l'analyse a été réalisée à  $4^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . De cette vitesse de retrait est déduite la durée de frittage à une température donnée pour obtenir une compacité supérieure à 95%.

Les courbes de retrait obtenues pour BE25/BE25-Ag40, BICOVOX.10/BICOVOX-Au40 et BICAO/BICAO-Ag40 sont reportées sur les figures II-13 (a), (b) et (c).

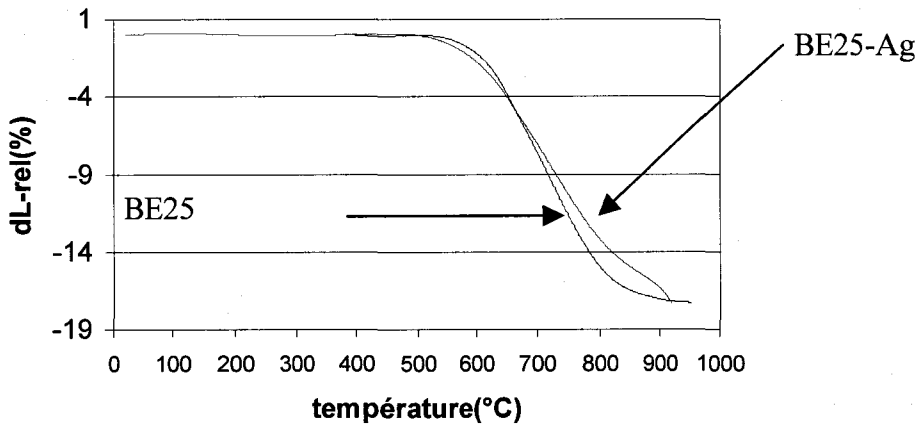


figure II-13a : Courbes de retrait BE25 et BE25-Ag40

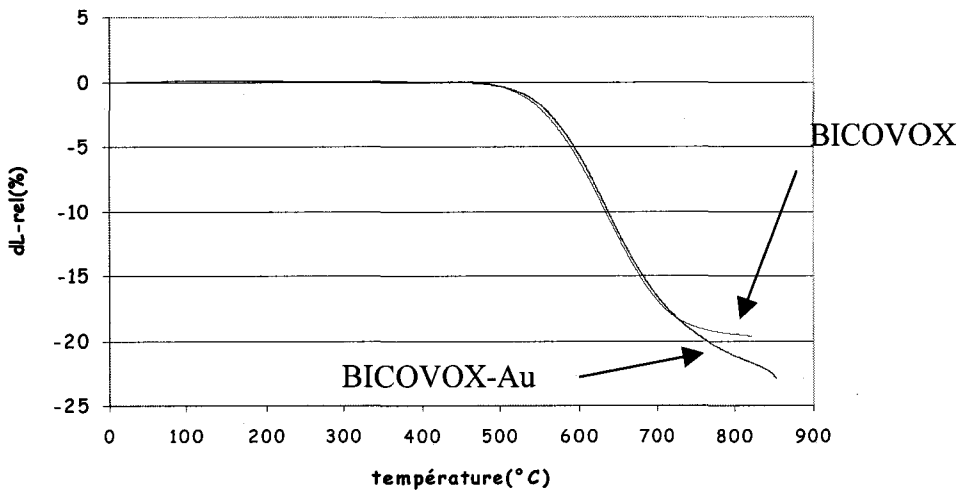


figure II-13b : Courbes de retrait BICOVOX et BICOVOX-Au40

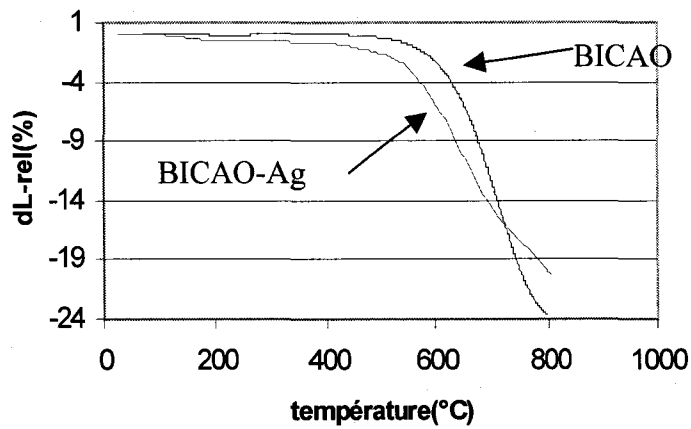


figure II-13c : Courbes de retrait BICAO et BICAO-Ag40

Le tableau II-3 reporte les vitesses et températures de retrait maximales pour chaque composition.

matériau	vitesse de retrait $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$	T vitesse max $^\circ\text{C}$
BE25	5,5	771
BE25Ag	3,6	730
BICAO	7,8	708
BICAOAg	5,0	655
BICOVOX	6,7	630
BICOVOX-Au	6,7	636

tableau II-3 : récapitulatif de l'étude du retrait des poudres

Le BICAO et le BICOVOX présentent les mêmes températures de fin de frittage. Le point de fusion étant plus élevé pour le BE25 que pour le BICOVOX et le BICAO la température de fin de frittage l'est également.

Quelques tests préliminaires sont parfois nécessaires pour affiner le cycle de frittage en fonction du four utilisé. Mais en général, un cycle classique de frittage se déroule de la manière suivante :

- montée en température de l'ambiante jusqu'à  $T_{\text{frit.}}$  à la vitesse de  $4^\circ\text{C.mn}^{-1}$ ,
- palier à  $T_{\text{frit.}}$  de 1h,
- descente de  $T_{\text{frit.}}$  jusqu'à la température ambiante à la vitesse de  $4^\circ\text{C.mn}^{-1}$ .

Le tableau II-4 présente les températures de frittage et les durées de palier sélectionnées pour les différents échantillons testés.

Oxyde	BE25-Ag40	BE25	BICAO-Ag40	BICAO	BICOVOX	BICOVOX-Au
Température frittage ( $^\circ\text{C}$ )	900	900	720	720	750	750
temps	1h	1h	2h	2h	1h	1h

tableau II-4: température et temps de frittage des échantillons

La microstructure des pastilles ainsi obtenues a ensuite été analysée par microscopie électronique à balayage.

Avant analyse, les surfaces de l'échantillon ont été polies puis révélées par une attaque thermique à 650°C pendant 15 minutes. Les images suivantes présentent les surfaces des différents échantillons. Dans le cas des cermets, les images ont été réalisées sur des échantillons sans préparation spécifique. En effet, des essais réalisés sur des échantillons polis, n'ont pas été concluants à cause de la différence de dureté entre la phase céramique et la phase métallique.

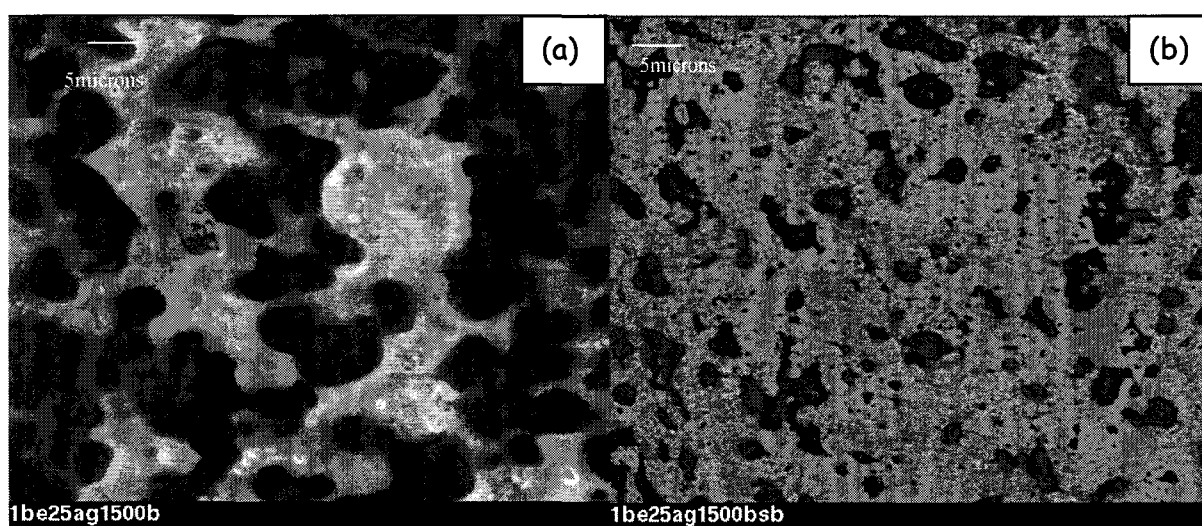


figure II-14a : image MEB BE25Ag40 en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b)

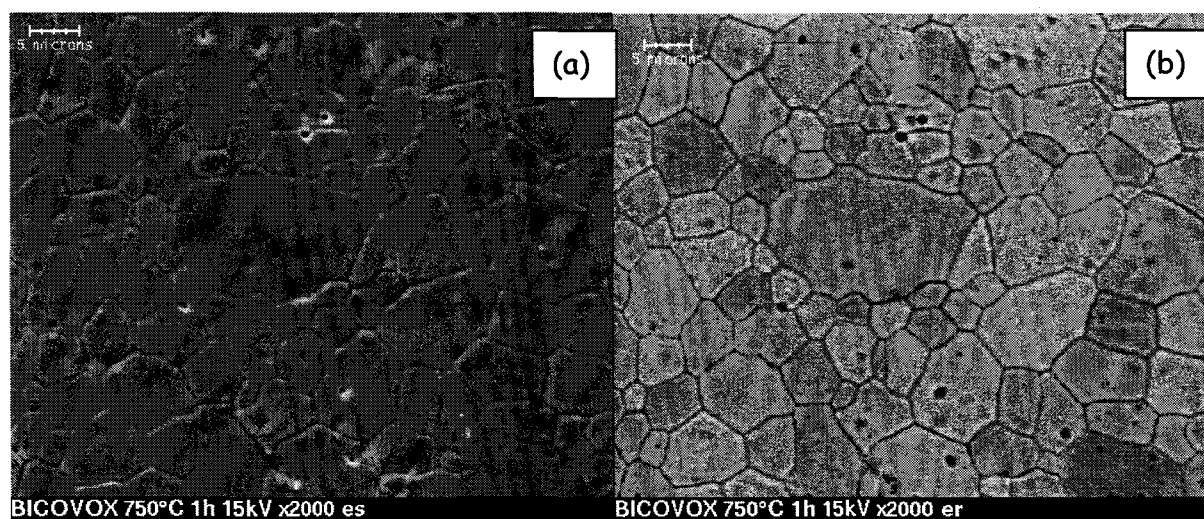


figure II-14b : image MEB BICOVOX en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b)



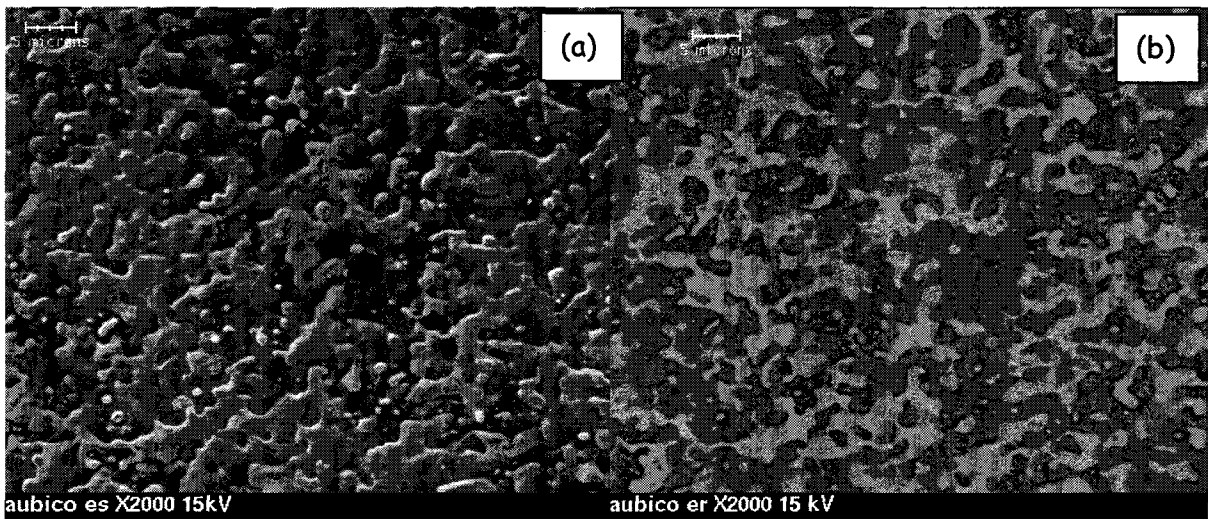


figure II-14c : image MEB BICOVOX-Au40 en électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b)

Deux types d'images ont été réalisés : en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés. Ces images sont reportées sur les figures II-14a,b et c. Pour les images en électrons rétrodiffusés, dans le cas du BE25-Ag40 la céramique apparaît en clair et la phase métallique en foncé. Pour le BICOVOX-Au40, c'est l'inverse. Ce phénomène est dû au fait que l'intensité est proportionnelle au numéro atomique (nombre d'électrons) des éléments constituant les différentes phases. On observe un contraste de phase entre la céramique et la phase métallique qui est différent pour le BE25 et le BICOVOX, le BICOVOX étant composé d'éléments ayant un numéro atomique plus faible (Bi : 83; Co : 27; V : 23 ) que le BE25 (Bi : 83; Er : 68).

Les deux images, électrons secondaires et électrons rétrodiffusés, ne donnent pas exactement la même information. Les électrons rétrodiffusés, d'énergies supérieures à celles des électrons secondaires, proviennent d'une profondeur supérieure.

Quel que soit le cermet, une répartition homogène des phases céramiques et métalliques est observée.

Une taille de grain de  $5\mu\text{m}$  est obtenue pour le BICOVOX et on remarque qu'elle est inférieure dans le cas du cermet, l'or semblant bloquer la croissance des grains dans ce cas.

Ces images permettent de vérifier que les membranes sont denses et que la porosité est inférieure à 5%, comme l'indique les mesures de compacité réalisées à partir de la masse et des dimensions des échantillons.

### III- Mesure de la conductivité électrique sous différentes pressions partielles d'oxygène

Avant d'aborder les mesures de flux, afin de confirmer le type de conduction électronique dans ces membranes, nous avons réalisé des mesures de la conductivité électrique sous différentes pressions partielles d'oxygène.

#### III.1- Principe de l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène ( $pO_2$ )

Lorsque l'on fait varier la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère environnant les échantillons, on peut observer une variation de la conductivité électrique totale [FOU96]. Ce phénomène détermine un domaine d'ionicté de l'électrolyte en fonction de  $pO_2$ , domaine en dehors duquel la part de conduction électronique devient trop importante pour être négligée [DEP94]. Les conductivités ionique et électronique varient de façon différente avec la température et la composition du gaz en équilibre avec le matériau. A une température donnée, la conductivité ionique reste constante en fonction de  $pO_2$ , par contre la conductivité électronique varie avec  $pO_2$ .

La figure III-1 représente de façon schématique la variation de la conductivité en fonction de  $pO_2$  à une température donnée. La conduction électronique est de type n (conduction par les électrons :  $\sigma_n$ ) lorsque la conductivité diminue quand  $pO_2$  augmente. Elle est de type p (conduction par les trous :  $\sigma_p$ ) lorsque la conductivité augmente quand de  $pO_2$  augmente.

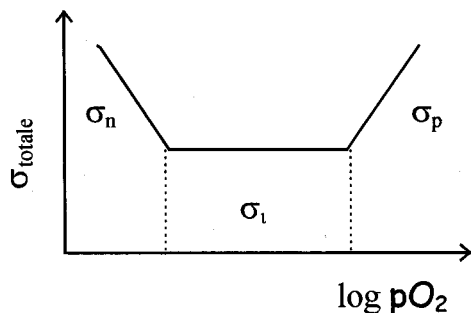


figure III-1 : évolution schématique de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène

Le domaine d'ionité du matériau correspond donc à la zone où la conductivité reste constante lorsque  $pO_2$  varie. La connaissance précise de ce comportement au niveau du matériau est essentielle pour les applications. L'étude de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène permet d'atteindre deux objectifs, tout d'abord la détermination du type de conduction électronique du conducteur mixte à une  $pO_2$  donnée, et ensuite la connaissance du domaine de conduction ionique pure.

### III.2- Description du montage de mesures de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène

Le but de ce système est de faire circuler dans une enceinte un mélange gazeux ayant une pression partielle d'oxygène donnée, à une température donnée, et de réaliser des mesures de conductivité. Pour ce faire, on emploie divers éléments :

- une bouteille de gaz vecteur ( $N_2$  ou Ar) qui permet un travail en dynamique,
- une pompe électrochimique qui impose une pression partielle en oxygène,
- une jauge électrochimique qui mesure la pression partielle en oxygène,
- une cellule de mesure qui contient les échantillons,
- un circuit de gaz formé par des tubes en inox (1/8"), utilisant des raccords de type leybold, qui relie tous ces éléments,
- un spectromètre d'impédance complexe avec lequel on réalise les mesures de conductivité.

Chacun de ces éléments est reporté sur la figure III-2 qui représente schématiquement le montage.

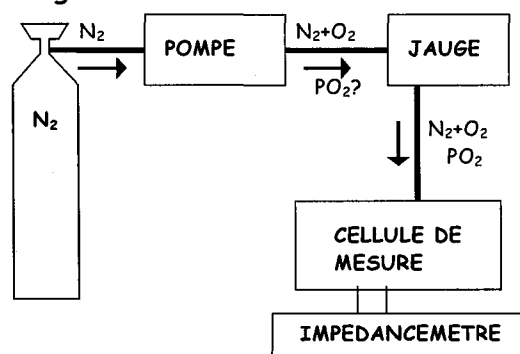


figure III-2 : schéma du montage expérimental pour les mesures  $\sigma=f(pO_2)$

La cellule de mesure est représentée sur la figure III-3. Le porte échantillon permet de réaliser des mesures sur trois échantillons simultanément. On dispose d'un impédancemètre modèle 1260 de marque Solartron pour réaliser les mesures de conductivité. Il est relié à la cellule de mesure par des câbles blindés et couplé à un micro-ordinateur qui permet de piloter les mesures grâce à un logiciel sous Windows.

L'étanchéité du système est obtenue grâce à l'emploi d'un tube étanche en alumine qui peut supporter de hautes températures. Ce tube est maintenu entre deux têtes métalliques par la compression de joints toriques. L'arrivée de gaz se fait par la tête située en haut du montage et la sortie par celle du bas. Le tube en alumine contenant le porte échantillon est placé dans un four vertical, de telle manière que les échantillons soient maintenus dans la zone isotherme du four. La température est contrôlée par un thermocouple au niveau des échantillons.

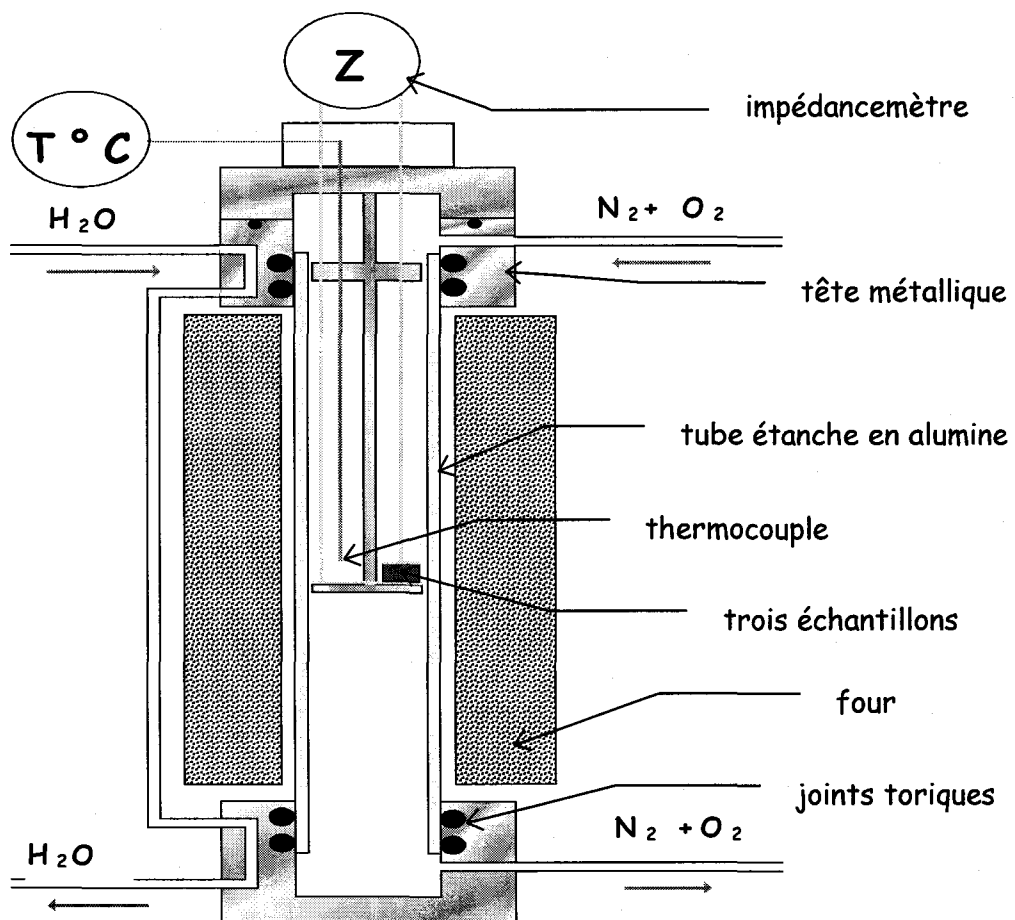


figure III-3 : vue schématique de la cellule de mesure

Les températures accessibles varient de la température ambiante à 1000°C. Ceci nécessite le refroidissement des têtes métalliques contenant les joints toriques en viton qui ne résistent pas à plus de 200°C.

### III.3- Mesures de conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène réalisées sur le BE25, le BICAO, et le BICOVOX

Le BICOVOX a été testé sur le même type de montage par M. Guillodo [GUI01b]. Sa conductivité augmente lorsque la pression partielle d'oxygène augmente, il présente donc une semi-conduction de type p. Nous avons réalisé les mesures sur le BE25 et le BICAO. Les résultats sont reportés sur les figures III-4(a,b).

Les mesures ont été réalisées de la manière suivante:

- étape 1 : équilibrage de la pression partielle d'oxygène à 500°C,
- étape 2 : montée en température à 550°C puis à 600°C suivie de la mesure de la conductivité par spectroscopie d'impédance complexe,
- étape 3 : diminution de la  $pO_2$ , descente à 500°C et nouvelle série de mesures.

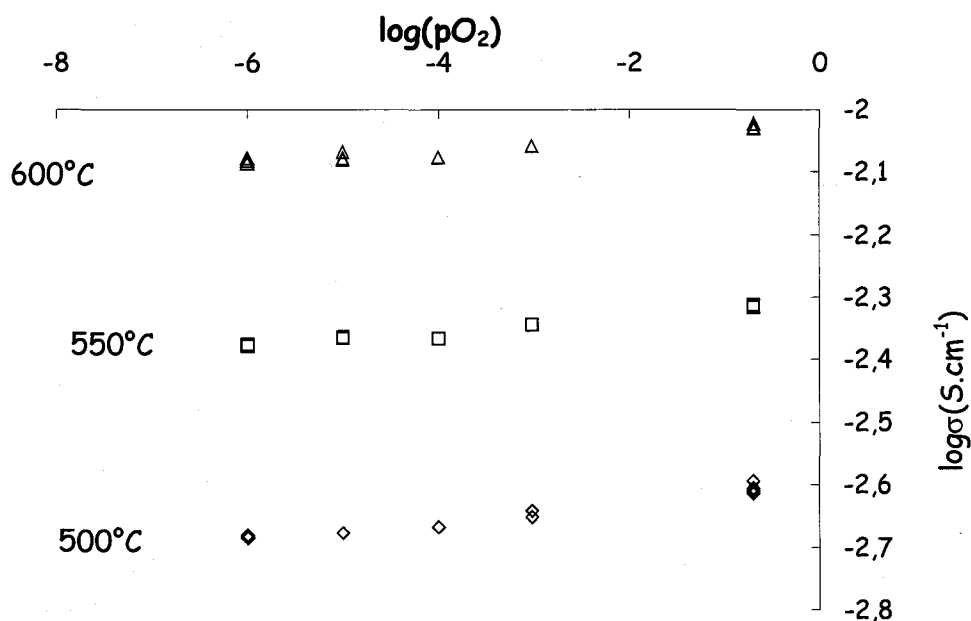


figure III-4a : conductivité de BICAO en fonction de log(pO<sub>2</sub>)

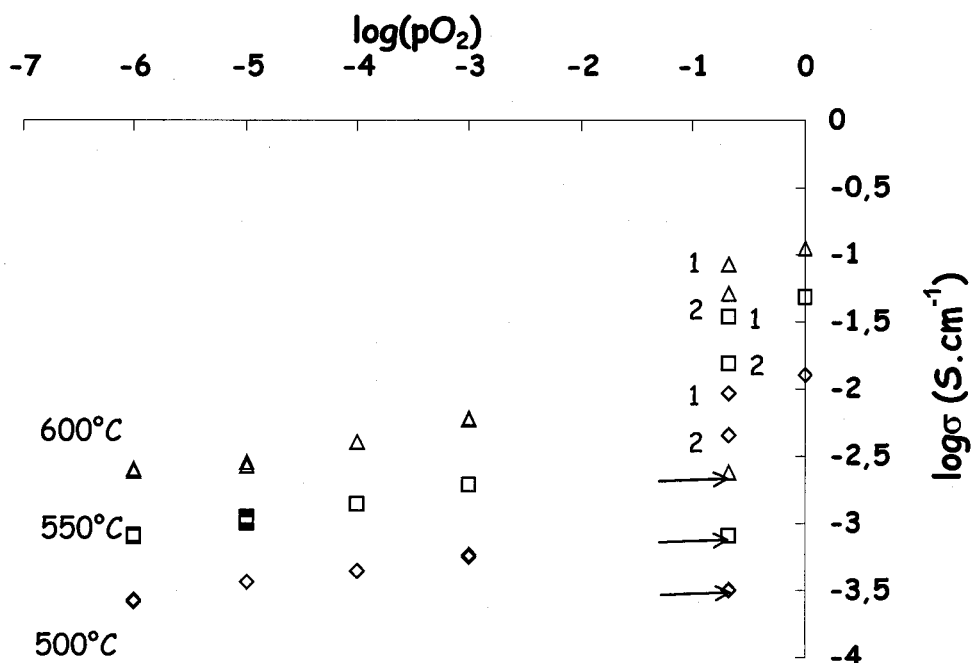


figure III-4b : conductivité de BE25 en fonction de  $\log(pO_2)$

Dans les deux cas, une augmentation de la conductivité totale avec la pression partielle d'oxygène est observée. Ces deux matériaux présentent une semi-conductivité de type p comme le BICOVOX. La conductivité initialement mesurée sous air est retrouvée après expérience pour le BICAO. Ce n'est pas le cas pour le BE25 (points signalés par les flèches). Une diminution de la conductivité en fonction du temps a été observée lors des mesures sous air (points 1 et 2 sur la figure III-4b). Un diffractogramme X a été réalisé sur l'échantillon après l'expérience sur lequel on note un élargissement des pics voire un dédoublement pour certains d'entre eux. Ceci est caractéristique d'une diminution de la symétrie de la maille. Ces observations peuvent être reliées à la métastabilité du matériau, évoquée par H.J.M. Bouwmeester et col. [KRU92], dont la maille cubique évolue vers une maille hexagonale. A. Watanabe [WAT96] a évoqué ce changement de symétrie, cependant la fiche JCPDF ne correspond pas à l'évolution observée sur notre diagramme de diffraction. Malgré cela, nous avons poursuivi notre étude avec ce composé dans le but de comparer nos mesures de flux de perméation de l'oxygène avec celles reportées par H.J.M. Bouwmeester.

## IV- Mesure de flux de perméation électrochimique de l'oxygène

### IV.1- Choix du montage

Pour réaliser les mesures de flux de perméation d'oxygène, il a d'abord fallu mettre au point un système de mesure. Plusieurs montages sont proposés dans la littérature. Nous décrivons trois systèmes qui ont retenu notre attention.

#### IV.1.1- Montage "Kharton"

Le premier système est employé par l'équipe de V. V. Kharton [KHA95] et l'équipe de U. Balachandran [BAL98]. La cellule de mesure est représentée sur La figure IV-1. Ce système utilise un creuset en zircone stabilisée à l'yttrium (1), sur lequel est scellée une pastille dense du matériau à étudier (4) à l'aide d'un joint annulaire en pyrex (5). Pour contrôler et maintenir la pression partielle d'oxygène, une pompe (3) et une jauge à oxygène (2) sont adaptées sur le creuset lui-même. La pression partielle d'oxygène doit être maintenue constante dans le creuset et c'est l'intensité nécessaire pour maintenir cette pression à l'aide de la pompe qui permet de calculer le flux d'oxygène.

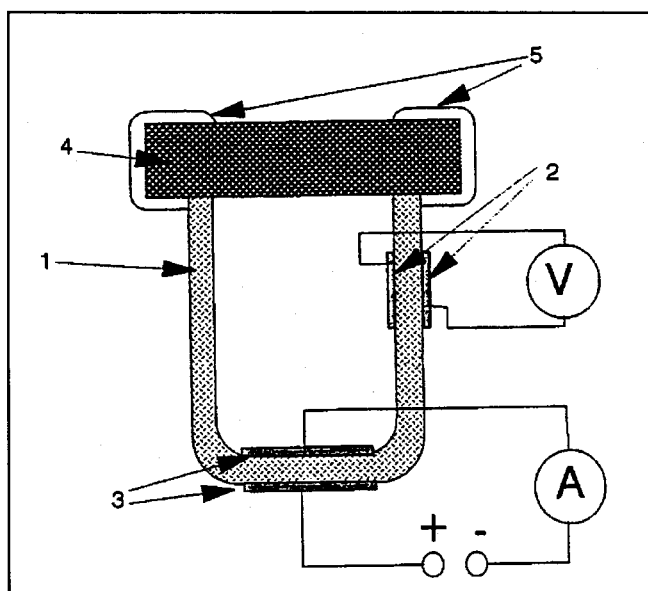


figure IV-1: système de mesure de la perméation électrochimique de l'oxygène employé par Kharton et Balachandran

Notre choix ne s'est pas porté sur ce système, qui paraît néanmoins séduisant, car sa mise en œuvre est délicate. En effet, vu la proximité de la jauge et de la pompe à oxygène, des problèmes électriques peuvent se poser [FOU76a]. De plus le scellement de l'échantillon n'est pas des plus évidents.

#### IV.1.2- Montage "Jacobson"

Le second système est employé par l'équipe de Jacobson [QIU95]. Ce système de conception plus classique est représenté sur la figure IV-2. Il est constitué principalement de deux tubes en quartz qui enserrant la membrane. L'étanchéité est assurée par des joints en or qui sont déformés sous la contrainte de ressorts disposés à chaque extrémité des tubes.

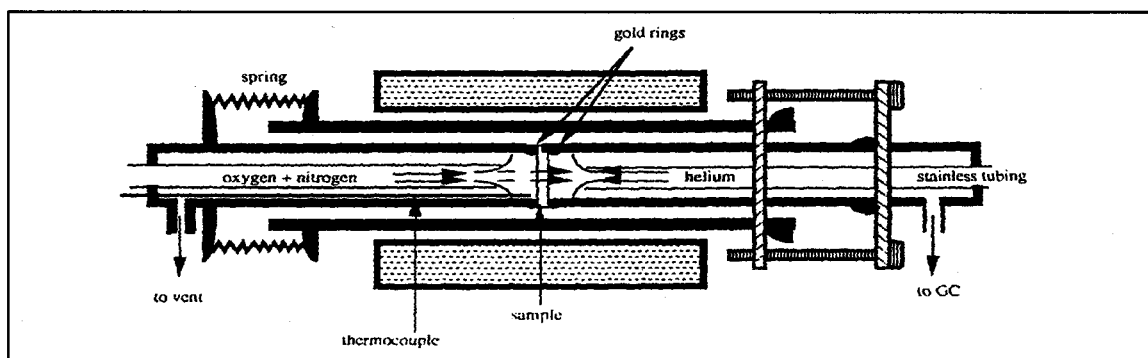


figure IV-2: système de mesure de la perméation électrochimique de l'oxygène employé par "Jacobson"

L'équipe de Bouwmeester utilise ce même dispositif avec des joints en pyrex [BOU92]. Les gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse et l'analyse de l'azote dans le gaz de sortie permet de corriger les fuites. Ce système est relativement simple à mettre en œuvre, cependant l'emploi du quartz avec des joints en pyrex peut poser le problème de la réutilisation des tubes en quartz.



### IV.1.3- Montage "Fouletier"

Le troisième système a fait ses preuves lors de son emploi par J. Fouletier au cours de sa thèse [FOU76a,b]. Ce système de mesure s'apparente au second, mais les tubes en quartz sont remplacés par des tubes céramiques en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ou en mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ) suivant la température de travail envisagée. Les pressions partielles d'oxygène sont mesurées à l'aide de jauges électrochimiques à oxygène. C'est sur ce type de montage que notre choix s'est porté.

### IV.2- Système de mesure

Un schéma détaillé du montage est donné sur la figure IV-3. Le dispositif comporte trois enceintes gazeuses :

- une enceinte dite Haute pression partielle d'oxygène ou enceinte motrice,
- une enceinte dite Basse pression partielle d'oxygène ou enceinte de travail,
- une enceinte de garde pour minimiser les fuites.

Pour obtenir ces trois enceintes, l'échantillon à étudier est disposé entre deux tubes en mullite, ce qui définit l'enceinte motrice et l'enceinte de travail. Pour faciliter le guidage des tubes, une bague en mullite est disposée sur le tube inférieur. Le tout est placé dans un tube en alumine qui forme l'enceinte de garde.

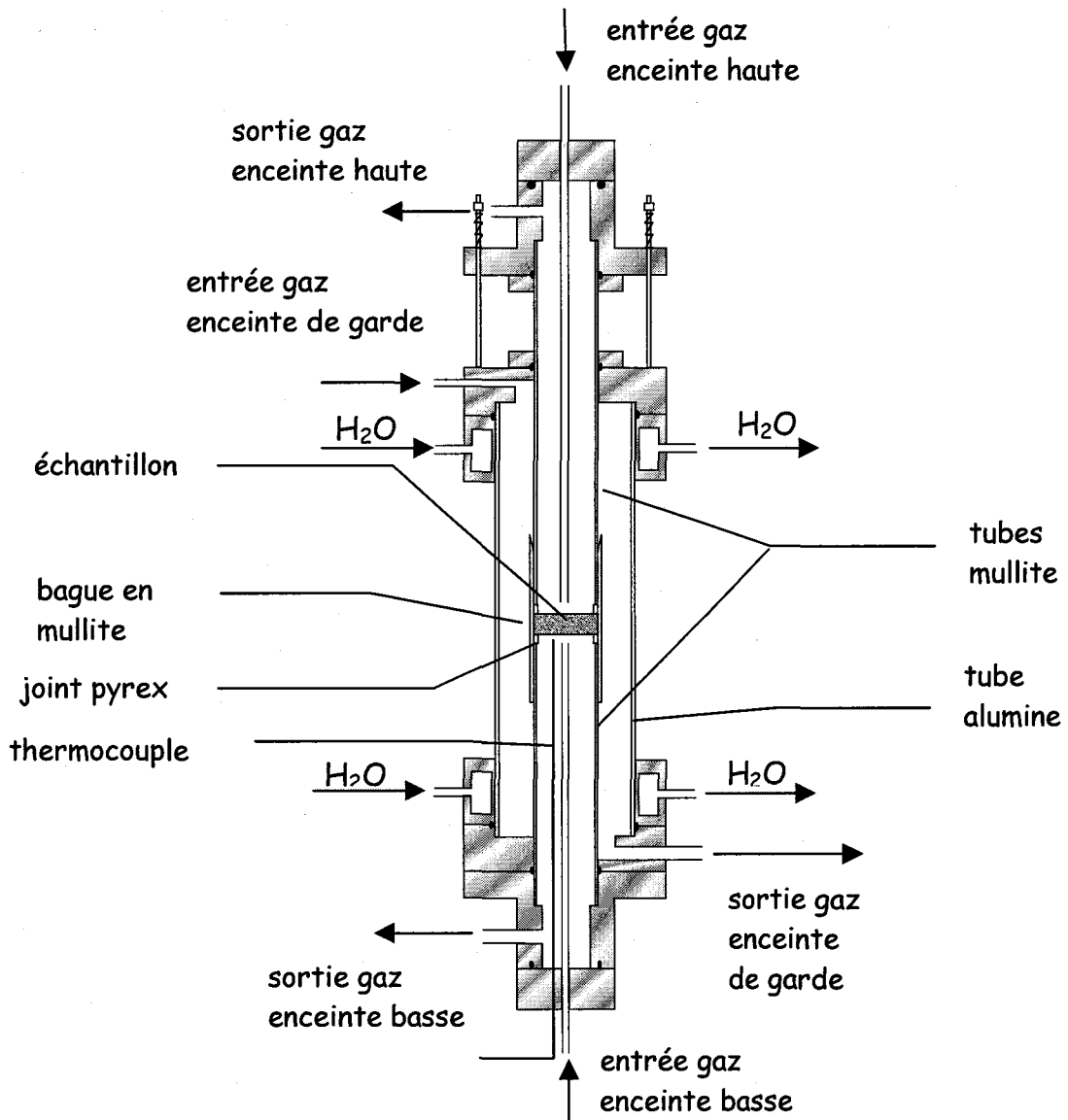


figure IV-3 : schéma du système de mesure du flux de perméation électrochimique employé lors de la thèse

Les extrémités des tubes céramiques sont fermées par des pièces réalisées en acier inoxydable (316L) qui comportent non seulement les arrivées et les sorties de gaz, mais aussi le système de refroidissement par eau, et les passages étanches pour le thermocouple et d'éventuelles électrodes.

L'étanchéité au niveau des jonctions céramiques (mullite ou alumine)-inox est assurée par l'emploi de joints toriques en viton, ces jonctions se trouvant dans des zones froides. L'étanchéité au niveau des jonctions mullite-échantillon est, quant à elle, assurée par un joint en pyrex. Un système doté de quatre ressorts permet d'appliquer

une contrainte sur les joints pyrex lorsqu'ils sont à la température de travail (environ 650°C). Cependant cette contrainte doit rester modérée car la mullite est une céramique relativement fragile.

Ce système, associant des tubes en mullite et des joints pyrex, nous permet de travailler dans la gamme 550°C-700°C. En employant des tubes en alumine associés à des joints en or, il est possible de monter plus haut en température, jusqu'à 1000°C, mais cette fois-ci une contrainte mécanique plus importante est nécessaire pour assurer l'étanchéité. Par contre, à plus basse température, les joints d'or ne permettent pas d'atteindre une étanchéité suffisante.

La difficulté principale de ce montage se situe au niveau du scellement de l'échantillon sur les tubes en mullite. En effet, les flux d'oxygène envisagés sont relativement faibles et une fuite de quelques ppm d'oxygène peut venir perturber la mesure. Par contre, quand le flux d'oxygène augmente, ces fuites deviennent négligeables. Les fuites sont contrôlées par analyse du gaz dans l'enceinte de garde.

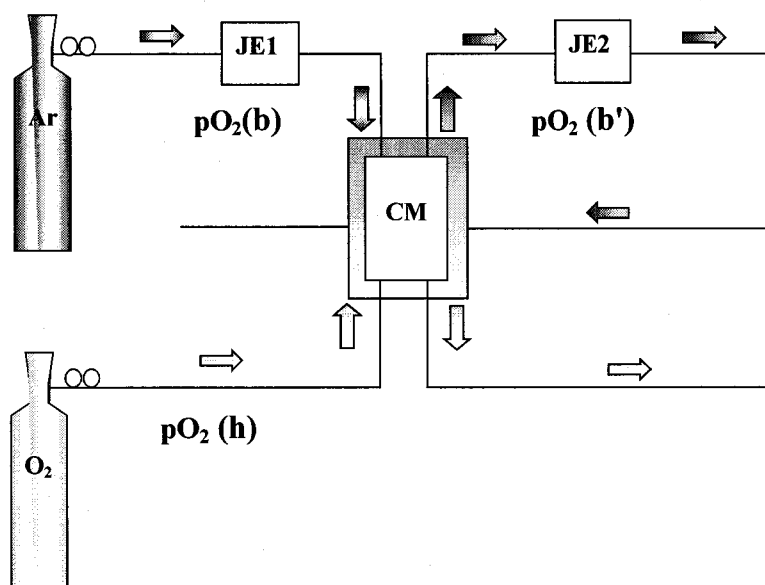


figure IV-4 : schéma des flux gazeux dans le système de mesure

Le schéma de l'installation est donné sur la figure IV-4. De l'oxygène pur est généralement introduit dans l'enceinte haute pression partielle d'oxygène. De l'argon ou de l'azote est utilisé comme gaz vecteur dans l'enceinte basse pression partielle d'oxygène.

Une jauge à oxygène constituée d'un tube en zircone stabilisée à l'yttrium permet de contrôler la pression partielle d'oxygène résiduelle contenue dans le gaz vecteur :  $pO_2(b)$ . Ensuite on mesure la pression partielle d'oxygène contenue dans le gaz vecteur après passage dans la cellule de mesure :  $pO_2(b')$ . Connaissant la température de travail, le débit de gaz vecteur et la surface de l'échantillon, le flux d'oxygène  $J_{O_2}$  ( $\text{mol.cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) ayant traversé la membrane est aisément déduit en utilisant la formule suivante :

$$J_{O_2} = \frac{\Delta x . d . P_T}{R . S . T}$$

$\Delta x$  : différence de fraction molaire d'oxygène calculée à partir de  $pO_2(b)$  et  $pO_2(b')$ ,

$P_T$  : pression totale du gaz vecteur en Pa,

$d$  : débit de gaz entrant dans l'enceinte de travail en  $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ ,

$R$  : constante des gaz parfaits =  $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,

$S$  : surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$ .

Pour effectuer nos mesures, nous avons choisi de travailler sur une surface minimale constituée par la surface géométrique de la membrane. Pour obtenir cette surface nous avons poli les échantillons à l'aide d'une polisseuse automatique labopol-2 équipée d'un bras porte-échantillons. Nous avons employé du papier abrasif au carbure de silicium n°1200-2400 et 4000, le n°4000 étant "équivalent" à un polissage à la pâte diamantée contenant des grains de  $6\mu\text{m}$ . Pour des contraintes expérimentales, il faut en plus d'une surface plane, disposer de deux faces parallèles, ce qui a été obtenu en travaillant sur un porte-échantillon métallique sur lequel la membrane est collée avec de la cire d'abeille. L'échantillon étant dense, il est aisé de le décoller après le polissage de la première face afin de le recoller pour le polissage de la seconde face.

### IV.3- Résultats

Six membranes ont été caractérisées pour des températures comprises entre 600 et  $700^\circ\text{C}$ . Les flux obtenus pour chaque température sont reportés dans le tableau IV-1, ainsi que les pressions haute et basse et l'épaisseur des membranes étudiées.

membrane	L (cm)	T (°C)	pO <sub>2</sub> (h) (atm)	pO <sub>2</sub> (b) (atm)	E (V)	jO <sub>2</sub> (μmol.cm <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup> )	jO <sub>2</sub> (NCC.cm <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> )	FO <sub>2</sub> (μmol.cm <sup>-2</sup> .sec <sup>-1</sup> .V <sup>-1</sup> )	FO <sub>2</sub> xL (μmol.cm <sup>-1</sup> .sec <sup>-1</sup> .V <sup>-1</sup> )
BE25	0,112	600	1	1,4.10 <sup>-06</sup>	0,253	0,711.10 <sup>-03</sup>	0,957.10 <sup>-03</sup>	2,81.10 <sup>-03</sup>	3,15.10 <sup>-04</sup>
	0,112	650	1	1,4.10 <sup>-06</sup>	0,268	1,93.10 <sup>-03</sup>	2,60.10 <sup>-03</sup>	7,21.10 <sup>-03</sup>	8,07.10 <sup>-04</sup>
	0,112	700	1	1,4.10 <sup>-06</sup>	0,282	5,11.10 <sup>-03</sup>	6,88.10 <sup>-03</sup>	18,1.10 <sup>-03</sup>	20,3.10 <sup>-04</sup>
BE25-Ag40	0,129	650	1	2,0.10 <sup>-06</sup>	0,261	97,4.10 <sup>-03</sup>	130.10 <sup>-03</sup>	373.10 <sup>-03</sup>	482.10 <sup>-04</sup>
	0,129	680	1	2,0.10 <sup>-06</sup>	0,269	179.10 <sup>-03</sup>	240.10 <sup>-03</sup>	663.10 <sup>-03</sup>	855.10 <sup>-04</sup>
BICOVOX	0,171	650	1	1,9.10 <sup>-06</sup>	0,261	0,166.10 <sup>-03</sup>	0,224.10 <sup>-03</sup>	0,636.10 <sup>-03</sup>	0,109.10 <sup>-04</sup>
BICOVOX-Au40	0,114	610	1	2,0.10 <sup>-06</sup>	0,249	0,040.10 <sup>-03</sup>	0,036.10 <sup>-03</sup>	0,160.10 <sup>-03</sup>	0,183.10 <sup>-04</sup>
	0,114	650	1	2,0.10 <sup>-06</sup>	0,260	0,158.10 <sup>-03</sup>	0,213.10 <sup>-03</sup>	0,608.10 <sup>-03</sup>	0,693.10 <sup>-04</sup>
	0,114	690	1	2,0.10 <sup>-06</sup>	0,272	0,456.10 <sup>-03</sup>	0,614.10 <sup>-03</sup>	1,68.10 <sup>-03</sup>	1,91.10 <sup>-04</sup>
BICAO	0,120	600	1	2,2.10 <sup>-06</sup>	0,275	1,23.10 <sup>-03</sup>	1,65.10 <sup>-03</sup>	4,48.10 <sup>-03</sup>	53,7.10 <sup>-04</sup>
	0,120	650	1	2,2.10 <sup>-06</sup>	0,259	2,29.10 <sup>-03</sup>	3,08.10 <sup>-03</sup>	8,83.10 <sup>-03</sup>	106.10 <sup>-04</sup>
	0,120	680	1	2,2.10 <sup>-06</sup>	0,268	3,30.10 <sup>-03</sup>	4,44.10 <sup>-03</sup>	12,3.10 <sup>-03</sup>	148.10 <sup>-04</sup>
BICAO-Ag40	0,075	600	1	2,5.10 <sup>-06</sup>	0,242	9,92.10 <sup>-03</sup>	13,4.10 <sup>-03</sup>	41,0.10 <sup>-03</sup>	30,7.10 <sup>-04</sup>
	0,075	680	1	2,5.10 <sup>-06</sup>	0,264	29,5.10 <sup>-03</sup>	39,6.10 <sup>-03</sup>	110.10 <sup>-03</sup>	83,5.10 <sup>-04</sup>
BE25	0,1	650	0,21	1.10 <sup>-04</sup>	0,152	0,600.10 <sup>-03</sup>	0,808.10 <sup>-03</sup>	3,95.10 <sup>-03</sup>	2,76.10 <sup>-04</sup>
Bouwmeester	0,1	700	0,21	1.10 <sup>-04</sup>	0,160	1,50.10 <sup>-03</sup>	2,02.10 <sup>-03</sup>	9,36.10 <sup>-03</sup>	6,55.10 <sup>-04</sup>
BE25Ag40	0,2	650	0,21	2,4.10 <sup>-02</sup>	0,043	30,0.10 <sup>-03</sup>	40,4.10 <sup>-03</sup>	696.10 <sup>-03</sup>	1100.10 <sup>-04</sup>
Bouwmeester	0,2	700	0,21	2,4.10 <sup>-02</sup>	0,045	50,0.10 <sup>-03</sup>	67,3.10 <sup>-03</sup>	1100.10 <sup>-03</sup>	1760.10 <sup>-04</sup>

tableau IV-1 : flux de perméation , perméance et perméance multipliée par l'épaisseur pour les membranes BE25, BICAO et BICOVOX

La perméance est également reportée. Elle correspond au rapport du flux et de la force électromotrice E :

$$F_{O_2} = \frac{J_{O_2}}{E} = \frac{\sigma_{amb}}{4FL}$$

avec 
$$J_{O_2} = \frac{RT\sigma_{amb}}{(4F)^2 L} \ln \frac{pO_2(h)}{pO_2(b)}$$

et 
$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{pO_2(h)}{pO_2(b)}$$

Ce paramètre permet de s'affranchir de la force électromotrice pour la comparaison des membranes en terme de performance.

Par ailleurs, lorsque la diffusion n'est pas limitée par le transfert en surface, le flux d'oxygène est proportionnel à l'inverse de l'épaisseur de la membrane. Aussi le produit de la perméance par l'épaisseur est également donné. Les valeurs obtenues par H. J. Bouwmeester sont aussi données.

Les évolutions des flux et des perméances en fonction de l'inverse de la température pour chaque membrane sont reportées sur les figures IV-5(a,b).

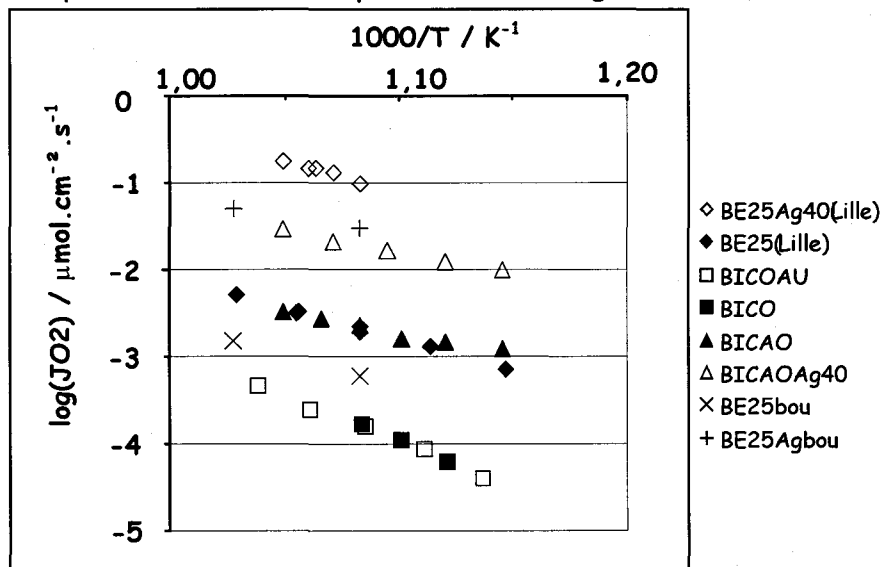


figure IV-5a : flux d'oxygène en fonction de l'inverse de la température

Les membranes de BE25 et de BICAO présentent des flux comparables. Ils sont améliorés de deux ordres de grandeurs dans le cas du cermet BE25-Ag40 et d'un ordre de grandeur seulement dans le cas du cermet BICAO-Ag40. Les valeurs obtenues pour

BE25 sont en bon accord avec celles reportées par Bouwmeester. Ceci a permis de valider notre montage.

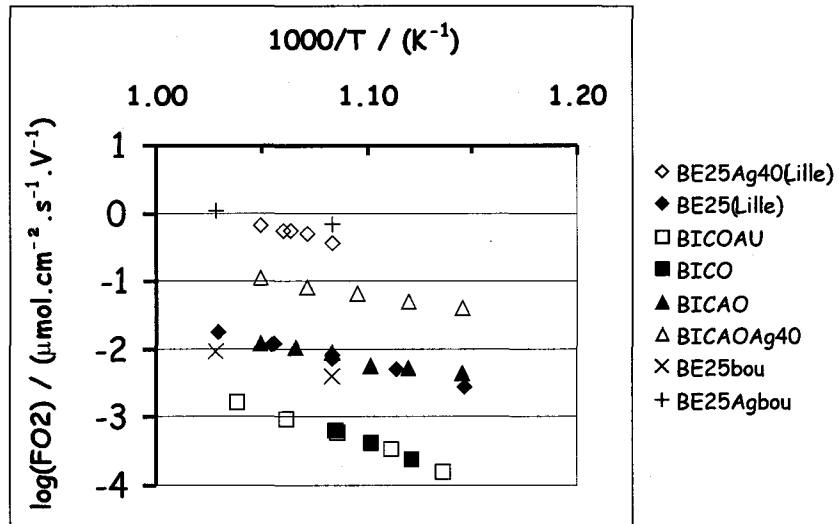


figure IV-5b: perméance en fonction de l'inverse de la température

Le comportement du BICOVOX est bien différent. Il présente des flux plus faibles aux alentours de  $10^{-4} \mu\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , largement inférieurs à ceux reportés par Jacobson pour BIMNVOX ( $10^{-2} \mu\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) [YAN97], mais comparables aux mesures réalisées par M. Guillodo [GUI01a] sur le BICUVOX. L'addition d'un conducteur électronique, l'or en l'occurrence, n'améliore pas du tout les performances. Ceci démontre que, dans ce cas, ce n'est pas la conduction électronique qui limite le phénomène de perméation puisque la percolation électronique était atteinte. Ce matériau étant reconnu comme très bon conducteur par ions oxyde, c'est probablement le transfert de l'oxygène en surface de la membrane qui est l'étape limitante.

## V- Caractérisation du transport de l'oxygène par échange isotopique

Deux phénomènes gouvernent le transport des ions dans les céramiques conductrices par les ions oxyde : l'échange de l'oxygène à la surface du matériau et la diffusion des ions à travers le matériau. Le transfert en surface est caractérisé par la constante d'échange ou coefficient de transfert  $k$  ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ ), et la diffusion à travers le matériau par le coefficient de diffusion  $D$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ). L'analyse des profils de diffusion

de l'oxygène obtenus par échange isotopique permet de définir ces deux paramètres. La technique de l'échange isotopique  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ , suivie d'une analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) a été appliquée à ces matériaux.

### V.1- Description de la technique d'échange $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

Le principe de cette technique est relativement simple. Il suffit de mettre en présence un mélange gazeux contenant de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  et un échantillon céramique susceptible de transporter cet oxygène, à la température voulue. Il convient de travailler avec un échantillon céramique dense ( $C > 95\%$ ).

Le profil de diffusion d'un traceur isotopique dans un milieu semi-infini a été dérivé par Crank :

$$C'(x,t) = \frac{C(x,t) - C_{bg}}{C_g - C_{bg}} = \operatorname{erfc}\left[\frac{x}{2\sqrt{D^*t}}\right] - \left[\exp\left(\frac{kx}{D^*} + \frac{k^2t}{D^*}\right) \times \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^*t}} + k\sqrt{\frac{t}{D^*}}\right)\right]$$

où  $C'(x,t)$  est la concentration normalisée en  $^{18}\text{O}$ ,  $C(x,t)$  est la concentration du traceur en fonction de la profondeur ( $x$ ) et du temps de diffusion ( $t$ ).  $C_{bg}$  est l'abondance naturelle de  $^{18}\text{O}$ ,  $C_g$  la concentration en  $^{18}\text{O}$  dans le gaz utilisé pour l'échange et  $2\sqrt{D^*t}$  représente la longueur de diffusion.

L'analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) permet de déterminer ce profil. Les valeurs des coefficients de diffusion  $D$  et coefficients de transfert  $k$  sont facilement obtenues par ajustement de la loi de Crank à la courbe expérimentale par moindres carrés. La figure V-1 représente, la courbe calculée (en rouge) et le profil expérimental de la fraction isotopique  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}}$  (en bleu) obtenu sur une membrane de BICAO après diffusion à  $600^\circ\text{C}$  pendant 6 heures.



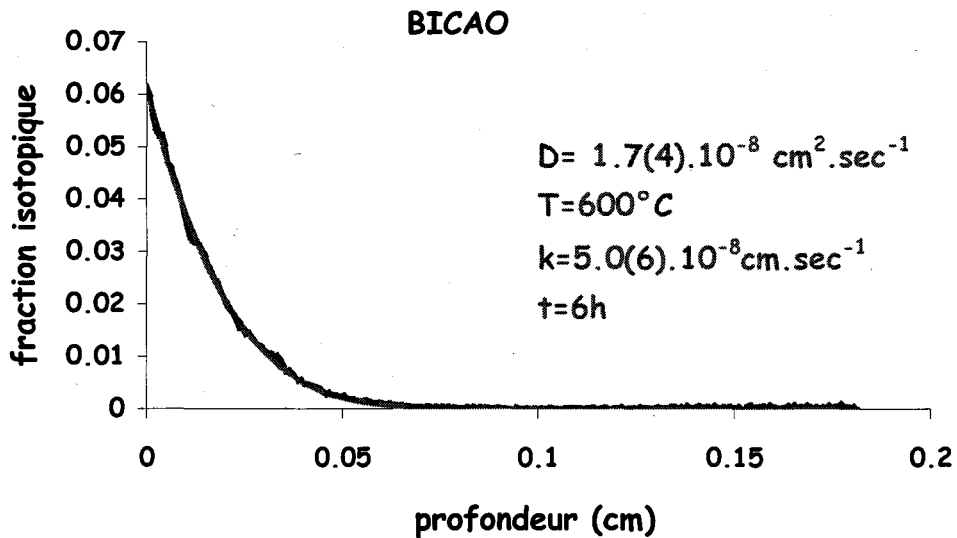


figure V-1 : profil de diffusion expérimental et profil calculé pour le BICAO échangé à  $600^\circ\text{C}$  pendant 6 heures

Le dispositif d'échange qui a permis de réaliser cette expérience est décrit schématiquement sur la figure V-2.

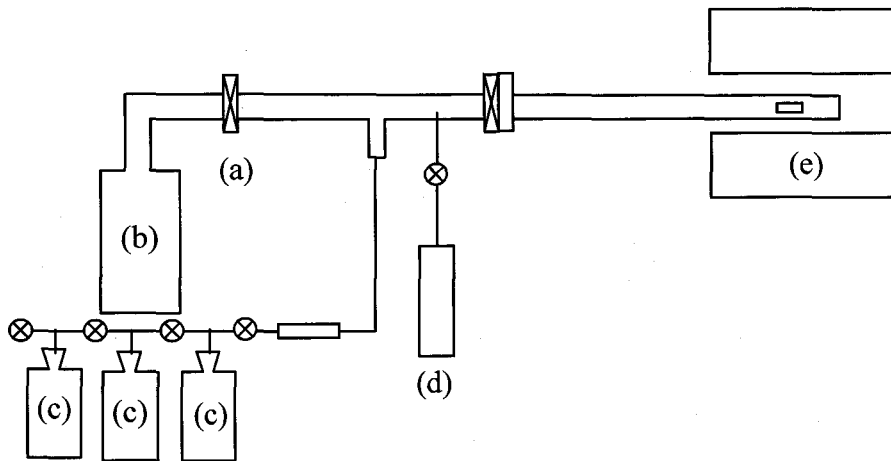


figure V-2 : schéma du banc d'échange

- (a) vanne de fermeture; (b) pompe turbomoléculaire;  
(c) réservoir  $^{18}\text{O}$ ; (d) réservoir  $^{16}\text{O}$ ; (e) four mobile.

Les parties principales sont le tube en silice formant l'enceinte de gaz, le four amovible qui permet de réaliser des trempes, la pompe turbomoléculaire qui permet de faire le vide ( $10^{-8}\text{bar}$ ) avant d'introduire l'  $^{18}\text{O}$  et le réservoir d'  $^{18}\text{O}$ .

Avant tout échange, la concentration en  $^{18}\text{O}$  contenue dans le réservoir est mesurée à l'aide d'un échantillon de silicium que l'on chauffe à  $1050^\circ\text{C}$  sous  $^{18}\text{O}$  pour

l'oxyder. Cette mesure est nécessaire car, lors de chaque échange, le mélange s'appauvrit en  $^{18}\text{O}$  et s'enrichit en  $^{16}\text{O}$  issu du matériau étudié. L'analyse par SIMS de la fraction isotopique  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}$  contenue dans la couche de silice  $\text{SiO}_2$  formée, donne la composition du gaz utilisé. Dans notre cas la proportion en  $^{18}\text{O}$  était de 30,5%.

Avant chaque échange isotopique, un pré-traitement thermique est effectué à la température d'échange choisie sous  $^{16}\text{O}$ , pendant environ une nuit pour mettre en équilibre l'échantillon avec le milieu et éliminer les espèces adsorbées.

## V.2- Choix des échantillons et des conditions de température

Les mesures sur le BICOVOX ayant été réalisées par R.-N. Vannier lors de son séjour à l'Imperial college, dans le cadre de ce travail, le choix des échantillons s'est porté sur les compositions BE25 et BICAO réparties en trois groupes : les céramiques, les céramiques avec laque d'argent et les cermets. Les échanges ont été menés à  $600^\circ\text{C}$  sous 200mbar d'oxygène.

La détermination des temps d'échange a été gouvernée par les valeurs des coefficients de diffusion attendus qui se situent dans la gamme  $10^{-7}$ - $10^{-8}$   $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Il faut choisir un temps d'échange suffisamment long pour pouvoir observer un signal, cependant, il faut particulièrement faire attention aux profondeurs de pénétration ( $d = 2\sqrt{D \times t}$ ) qui, si elles sont trop importantes, peuvent donner lieu à un recouvrement des profils issus de chaque face et ainsi fausser les mesures. Le tableau V-1 présente les valeurs retenues pour les échanges réalisés. Pour obtenir un signal, R.-N. Vannier avait échangé BICOVOX pendant 12 heures à  $700^\circ\text{C}$ .

groupe	Temps d'échange	longueur de diffusion ( $\mu\text{m}$ )	
		$D=10^{-8}$ $\text{cm}^2/\text{s}$	$D=10^{-7}$ $\text{cm}^2/\text{s}$
céramique	6h	200	900
Céramique + laque d'argent	6h	200	900
cermet	1/2h	90	200

tableau V-1 : conditions opératoires et échantillons utilisés pour l'étude par échange isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

### **V.3- Préparation des membranes**

Les échantillons céramiques employés sont des pastilles cylindriques denses d'un diamètre de 9mm et d'une hauteur de 6mm. Elles sont préparées de la même façon que les échantillons testés en perméation. La seule différence réside dans les échantillons avec laque d'argent qui ont pour base un échantillon céramique classique sur lequel une laque d'argent a été déposée sur chaque face avant de recuire la pastille à 600°C pendant 1 heure.

La préparation de la surface des échantillons est plus poussée que pour la mesure des flux d'oxygène car les conditions d'analyse nécessitent des surfaces les plus planes possible. Les surfaces sont prépolies avec un papier au carbure de silicium n°1200, puis polies à l'aide d'une suspension diamantée contenant des particules de 6µm et enfin on termine le polissage avec une suspension diamantée contenant des particules de  $\frac{1}{4}$  µm. La rugosité obtenue pour ces échantillons a été mesurée par interférométrie optique à l'aide d'un microscope ZYGO new view 200, nous avons obtenu des valeurs inférieures à 100 nm.

### **V.4- Analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires**

Les échantillons, une fois échangés, ont fait l'objet d'une analyse par spectrométrie de masse des ions secondaires en surface (SIMS atomika 6500) suivant deux modes : "depth profile" (analyse en profondeur) et "linescan" (analyse en ligne).

Dans le cas du mode "depth profile", le faisceau ionique primaire du SIMS (Xe<sup>+</sup>) est employé pour former un cratère profond de quelques microns et les masses 18 et 16 sont simultanément mesurées.

Dans le cas du mode "linescan", la pastille céramique est tout d'abord sectionnée en tranches perpendiculairement à la surface d'échange. La face interne est alors polie jusqu'au  $\frac{1}{4}$  de micron pour pouvoir réaliser l'analyse. Les profils de concentration en masse 16 et 18 sont réalisés par balayage suivant une ligne parallèle à la direction de

diffusion depuis le bord de l'échantillon vers le cœur de l'échantillon sur une distance d'environ 2mm. Ce mode est décrit sur la figure V-3.

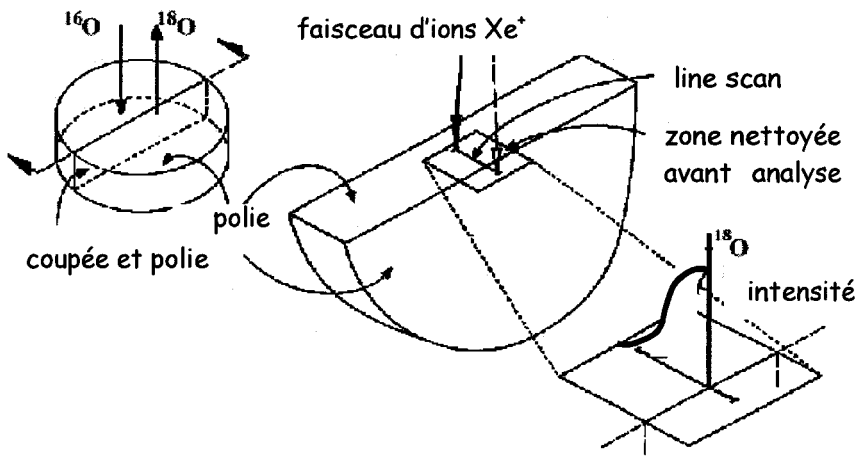


figure V-3 : schéma descriptif du mode "linescan"

### V.5- Résultats

Les profils obtenus pour les céramiques seules, les céramiques avec une laque en surface et les cermets sont reportés sur les figures V-4a et V-4b. C'est l'ajustement de ces profils à la loi de Crank qui a permis de déterminer les coefficients de diffusion et de transfert de l'oxygène pour chaque membrane.

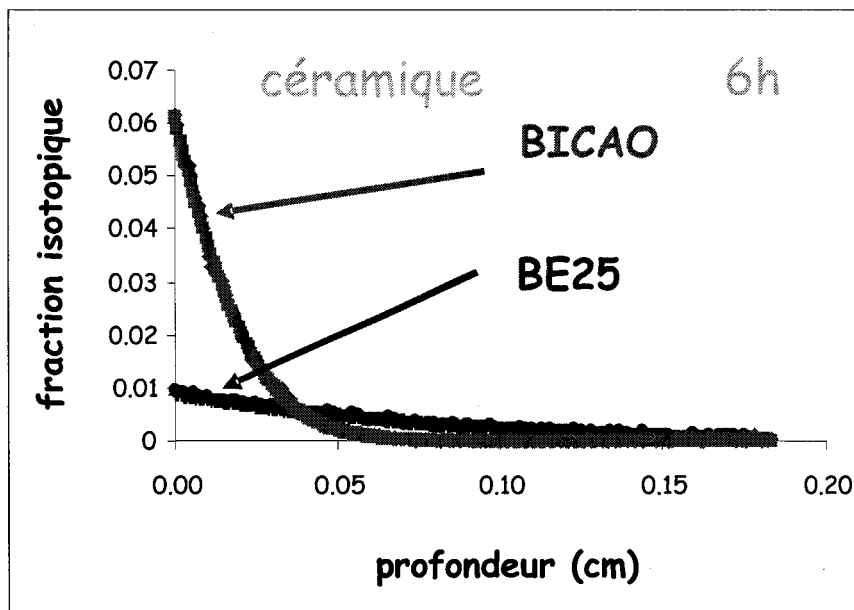


figure V-4a : profil de diffusion dans le cas des céramiques seules

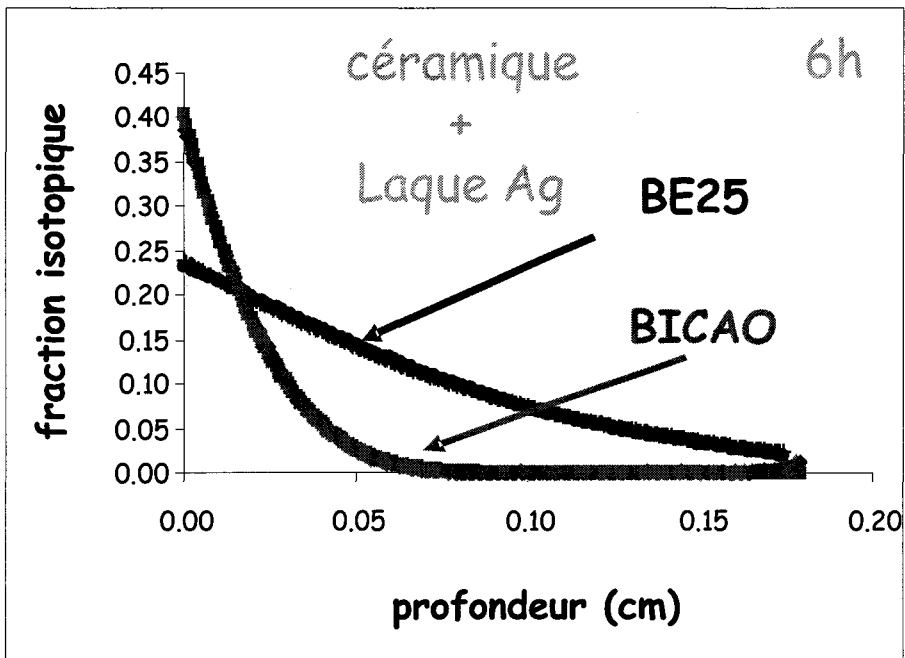


figure V-4b : profil de diffusion dans le cas des céramiques recouvertes d'argent

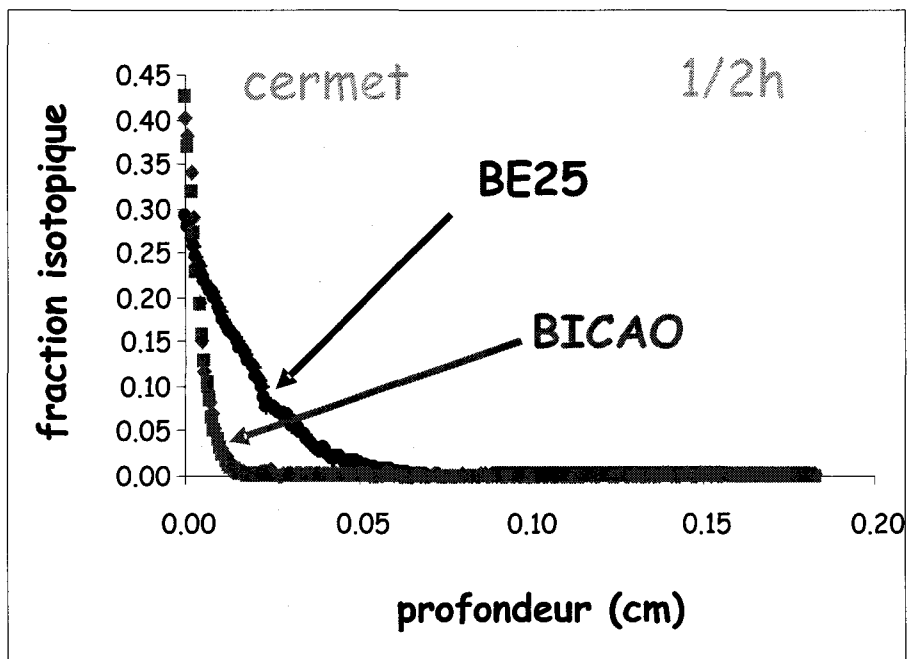


figure V-4c : profil de diffusion dans le cas des cermets

Les valeurs de  $D$  et de  $k$  obtenues sont reportées dans le tableau V-2. Les valeurs obtenues par R.-N. Vannier sur le BICOVOX.10 sont également reportées, ainsi que les longueurs de diffusion ( $2\sqrt{D \times t}$ ), l'épaisseur critique ( $L_c$ ) en dessous de laquelle le transfert en surface devient limitant, le rapport de  $k$  sur  $D$  ( $h$ ) et le temps d'échange.

600°C	BICAO	BICAO Laque Ag	BICAO CERMET	BE25	BE25 Laque Ag	BE25 CERMET	BICOVOX (700°C)
D (cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,7(4).10 <sup>-08</sup>	2,0(2).10 <sup>-08</sup>	1,1(3).10 <sup>-08</sup>	3(1).10 <sup>-07</sup>	3,2(3).10 <sup>-07</sup>	2,2(4).10 <sup>-07</sup>	2,0.10 <sup>-07</sup>
k (cm.s <sup>-1</sup> )	5,0(6).10 <sup>-08</sup>	4,9(3).10 <sup>-07</sup>	1,4(2).10 <sup>-06</sup>	2,9(5).10 <sup>-08</sup>	9,6(4).10 <sup>-08</sup>	3,5(3).10 <sup>-06</sup>	5,0.10 <sup>-09</sup>
h (cm <sup>-1</sup> )	2,9	24,5	127	0,097	0,3	15,9	0,025
$2\sqrt{D \times t}$ (cm)	0,039	0,044	0,009	0,162	0,175	0,041	0,091
Lc (cm)	0,34	0,041	0,008	10,31	3,33	0,06	40
Temps (s)	21960	24000	1920	21960	24000	1920	10500

tableau V-2 : D, k, h,  $2\sqrt{D \times t}$ , Lc, temps, pour chacun des échantillons échangés

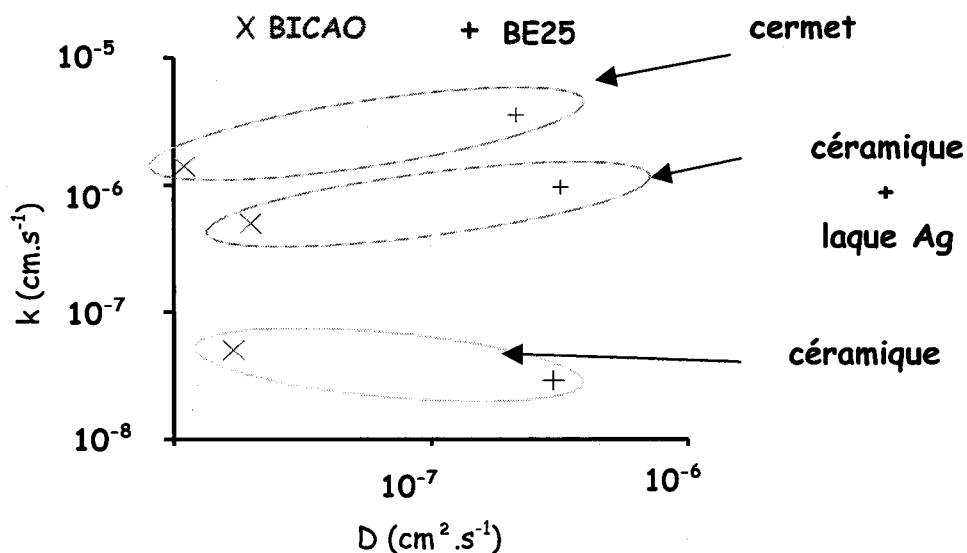


figure V-6 : représentation de k et D pour les différentes membranes

Sur le diagramme, présenté sur la figure V-6, sont reportées les valeurs de k en "fonction" de D pour tous les échantillons BE25 et BICAO. Les valeurs de D évoluent très légèrement d'un cas à l'autre pour une composition donnée. Dans le cas des cermets, on note une légère diminution du D qui est due au fait que le volume dans lequel les ions peuvent se déplacer librement n'est plus que de 60%.

L'évolution la plus notable se situe au niveau des valeurs de  $k$ . Le dépôt d'une laque d'argent augmente la valeur d'un facteur 10 pour les deux compositions. Ce phénomène se trouve encore amplifié lors de l'utilisation de cermet.

Comme attendu d'après les mesures de conductivité, BE25 présente le meilleur coefficient de diffusion. Une valeur de  $3.10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$  est obtenue sur la céramique seule et avec laque d'argent.

Les performances du BICOVOX à  $700^\circ\text{C}$ , en terme de diffusion, sont assez proches, mais il présente le plus faible coefficient de transfert,  $5.10^{-9} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . De plus, sa valeur à  $600^\circ\text{C}$  n'a pu être mesurée, le transfert étant quasi inexistant. Ces valeurs conduisent à une épaisseur critique de 40cm ce qui explique les faibles flux mesurés en perméation pour les BIMEVOX. A l'équilibre, en l'absence de courant, le transfert de l'oxygène est bloqué à la surface.

Comme attendu d'après les mesures de conductivité, dans le cas de BICAO, le coefficient de diffusion est faible,  $1,7.10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à  $600^\circ\text{C}$ . Cependant le coefficient de transfert en surface est de l'ordre de grandeur de celui de BE25,  $5.10^{-8} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les valeurs de  $h=k/D$  et  $L_c$  (épaisseur critique), qui n'est que l'inverse de  $h$ , donnent une indication sur l'étape limitant le transfert de l'oxygène. Ces deux paramètres sont utilisés indifféremment dans la littérature. Une valeur de  $h \gg 1$  correspond à un transport limité par la diffusion au cœur du matériau. Au contraire, une valeur de  $h \ll 1$  est caractéristique d'un transfert limité par les phénomènes de surface. La valeur de  $L_c$  est une indication de l'épaisseur critique en dessous de laquelle l'échange en surface sera limitant.

L'épaisseur des membranes que nous avons employées lors des mesures de flux était inférieure à 0,2cm. Pour les membranes 100% céramiques, nous étions dans tous les cas en dessous de l'épaisseur critique. Le transfert de l'oxygène est alors limité par l'échange en surface et nous aurions obtenu des flux comparables avec des membranes d'épaisseur égale à  $L_c=D/k$ . Le dépôt d'une laque d'argent sur la surface devrait améliorer ce flux.

Avec des valeurs de  $h$  égales à  $127 \text{cm}^{-1}$  et  $15,9 \text{cm}^{-1}$  pour BICAO-Ag et BE25-Ag, les phénomènes de surface ne sont plus limitants dans le cas des cermets. Le flux de

perméation est alors fonction de l'épaisseur de la membrane, du gradient de pression partielle d'oxygène entre les compartiments haute et basse pression partielle et de la conductivité ambipolaire :

$$J_{O_2} = \frac{RT\sigma_{amb}}{(4F)^2 L} \ln \frac{pO_2(h)}{pO_2(b)}$$

avec

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i}$$

A une température donnée, pour un gradient de pression partielle d'oxygène donné, on peut donc considérer que le flux de perméation est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane et un flux maximal sera obtenu pour une membrane d'épaisseur égale à l'épaisseur critique  $L_c$ .

Avec une membrane de cermet BICAO-Ag, d'épaisseur égale à 0,075cm, nous avons mesuré un flux de  $9,92 \cdot 10^{-3} \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'épaisseur critique étant de 0,008cm, nous pouvons espérer au plus, pour ce type de phase, un flux de  $\frac{9,92 \cdot 10^{-3} \times 0,075}{0,008} = 0,093 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Le BE25 étant un meilleur conducteur que le

BICAO, pour une épaisseur équivalente au dessus de l'épaisseur critique, le cermet BE25-Ag présente des flux supérieurs à ceux de BICAO-Ag. Nous n'avons pas mesuré le flux de BE25-Ag à 600°C, en extrapolant les points mesurés à plus haute température, nous aurions dû obtenir, pour une membrane d'épaisseur égale à 0,129cm, un flux de  $0,04 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . L'épaisseur critique n'étant que de 0,06cm dans ce cas, le flux maximal qu'on puisse espérer atteindre à 600°C avec ce type de phase est égal à  $\frac{0,04 \times 0,129}{0,06} = 0,086 \mu\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il n'est pas supérieur au flux attendu avec une

membrane de BICAO-Ag de 80µm d'épaisseur.



## Conclusion

Nous avons étudié trois types de phases:

- un conducteur ionique tridimensionnel, le BE25,
- un conducteur mixte bidimensionnel, le BICAO,
- un conducteur essentiellement ionique bidimensionnel, le BIMEVOX.

Dans les trois cas, les flux d'oxygène mesurés sur des membranes céramiques pures, d'épaisseur inférieure à 2mm, étaient limités par le transfert en surface. Pour le BICAO et le BE25, l'échange en surface est considérablement amélioré lorsqu'un cermet avec de l'argent comme phase électronique, est utilisé. Le BE25 étant un meilleur conducteur par ions oxyde, les flux obtenus avec ce matériau restent supérieurs à ceux mesurés pour le BICAO. Dans le cas de BE25, l'échange en surface devenant limitant pour une épaisseur supérieure à celle de BICAO, théoriquement des flux maximaux du même ordre de grandeur peuvent être espérés pour les deux types de phases en diminuant l'épaisseur des membranes. Cependant, il faudrait atteindre une épaisseur de 80 $\mu$ m pour la membrane de BICAO-Ag, qui est difficilement compatible avec une bonne tenue mécanique de la membrane.

Par ailleurs, le BICAO présente une forme haute température  $\beta_1$ , stable au-dessus de 730°C, avec une conductivité purement ionique de 0,65 S.cm<sup>-1</sup> à 830°C. Des flux notables devraient être obtenus au dessus de la température de transition. Néanmoins, ces mesures supposent de revoir le dispositif expérimental, le pyrex et la mullite ne convenant plus à cette température. L'équipe de Jacobson a déjà travaillé sur la forme  $\beta_1$  dans le binaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO [LEE00]. La transition se produit à 580°C et un flux de 2,5.10<sup>-2</sup>  $\mu$ mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> est relevé à 600°C sur un cermet contenant 25% d'argent en volume. K. Wu et col. se sont intéressés pour leur part à la forme  $\beta_1$  dans le diagramme binaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO [WU01]. La transition se produit à 680°C et à 700°C le flux de perméation est de 5.10<sup>-2</sup>  $\mu$ mol.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> sur un cermet contenant 40% d'argent en volume.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles que nous obtenons sur le BICAO-Ag40 à 680°C sous la forme  $\beta_2$ , ce qui nous permet d'espérer de meilleurs résultats lors de l'étude de la forme  $\beta_1$ . De plus, comme le suggère l'étude réalisée par l'équipe de Jacobson, le volume d'argent pour obtenir la percolation doit pouvoir être diminué.

De façon surprenante, les flux mesurés sur les phases BIMEVOX ne sont pas améliorés par l'introduction d'or comme conducteur électronique. En absence de polarisation électrique, le transfert de l'oxygène est quasiment nul à la surface des BIMEVOX. Par contre sous polarisation le transfert de l'oxygène semble facilité, puisque des flux importants d'oxygène ont été mesurés par J.-C. Boivin [BOI98b] sur des membranes seulement constituées d'un cœur dense de BIMEVOX placé entre deux grilles en or utilisées comme collecteur de courant. La caractérisation de membranes BIMEVOX en condition de fonctionnement fait l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 2

### Caractérisation d'une membrane sous courant imposé à base de BIMEVOX en fonctionnement

Après les membranes à gradient de pression partielle, nous allons nous intéresser au deuxième type de générateur céramique à oxygène : la membrane sous courant imposé. Pour notre étude, cette membrane sera constituée d'un électrolyte BIMEVOX.

Le principe de fonctionnement d'un tel dispositif est le suivant. La cellule est constituée d'un électrolyte dense, imperméable aux gaz, sous forme de membrane céramique, sur les surfaces de laquelle sont fixées des électrodes, elles-mêmes connectées à des collecteurs de courant. La figure I-1 illustre ce concept.

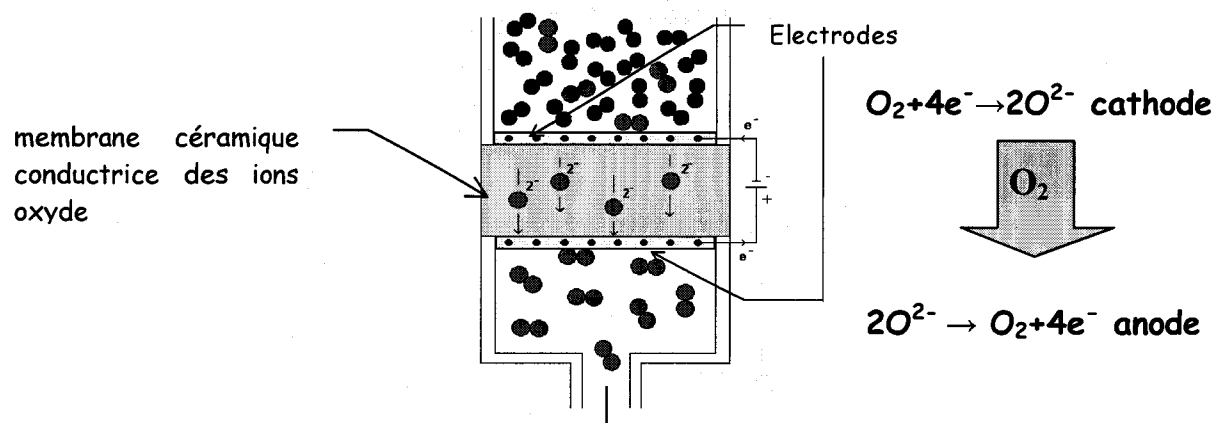


figure I-1 : schéma de principe de la membrane sous courant imposé

Un courant électrique est imposé en appliquant une différence de potentiel entre les deux faces de la membrane. A la cathode, l'oxygène moléculaire de l'air est dissocié en se réduisant en ions oxyde suivant la réaction  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ . Ces ions oxyde relayent alors le flux d'électrons à travers l'électrolyte. A l'anode, ils se recombinent en s'oxydant pour donner de l'oxygène gazeux.

## Les électrodes

Le transfert de l'oxygène à la surface des électrolytes classiques, est généralement difficile. Pour améliorer ce transfert, des matériaux spécifiques d'électrodes sont déposés en surface. Il s'agit en général de conducteurs mixtes présentant une certaine porosité pour faciliter le passage de l'oxygène moléculaire. Le transfert se fait aux points triples, sites idéaux où se réalisent les réactions de dissociation et recombinaison de l'oxygène moléculaire (fig. I-2).

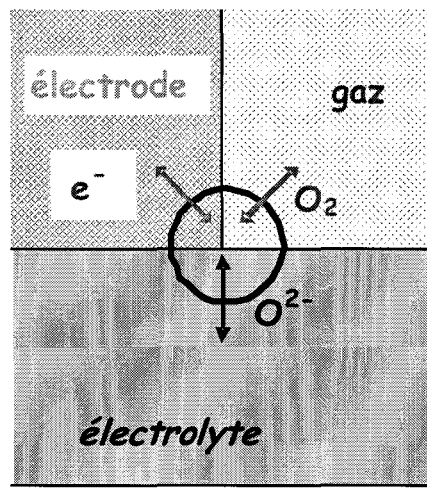


figure I-2 : vue schématique du point triple

Les matériaux de structure pérovskite cubique ont été très souvent étudiés pour leur conductivité électrique importante. Ces composés sont notés  $ABO_3$  où A et B représentent respectivement des cations métalliques de valence 2 ou 3 et 3, 4 ou 5 suivant la valence du cation A. A est préférentiellement issu des actinides, lanthanides ou alcalino-terreux alors que B est souvent un métal de transition. La substitution des cations A et/ou B par des cations aliovalents conduit à la création de lacunes d'oxygène dans le sous réseau anionique.

Ainsi, dans les applications pile à combustible à la cathode, les manganite et cobaltite de lanthane présentent de bonnes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la dissociation électrochimique de l'oxygène [FED91].

Ces matériaux doivent être compatibles avec les électrolytes à la fois chimiquement et physiquement. Tout risque de formation de phases parasite à l'interface doit être écarté. Les différents constituants doivent, par ailleurs, présenter

des coefficients d'expansion thermique proches pour ne pas risquer un décollement entraînant une dégradation des performances de la membrane.

L'or est reconnu pour être une très mauvaise électrode à oxygène [PET96]. Cependant, dans les années 80, M. Dumélie et col. ont obtenu des flux d'oxygène importants en utilisant une membrane constituée d'un oxyde mixte de bismuth et de plomb inséré entre deux grilles d'or [DUM88]. A la même époque, B. Steele et col. [STE86] ont montré que l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  pouvait être catalytiquement actif, vis-à-vis de la dissociation de l'oxygène.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'à l'équilibre, en l'absence de courant, les flux d'oxygène dans les membranes de BICOVOX ou cermet BICOVOX-Au étaient très faibles.

Toutefois, sous courant, des flux d'oxygène importants ont été obtenus avec des membranes constituées uniquement de BIMEVOX et d'or utilisé comme collecteur de courant, sans ajout de matériau spécifique d'électrode. Boivin et col. ont testé trois types de membranes entre 430 et 600°C : BICOVOX, BICUVOX et BIZNVOX. Les rendements faradiques obtenus approchaient les 100% pour des densités de courant allant jusqu'à  $1\text{A}/\text{cm}^2$  [BOI98b]. Pour cette étude les membranes étaient constituées d'un électrolyte dense de BIMEVOX sur les surfaces duquel étaient disposées deux grilles d'or ( $1024$  mailles/ $\text{cm}^2$ ) insérées dans une couche poreuse de BIMEVOX.

Au cours de sa thèse, C. Pirovano a effectué un suivi de la surface de ces membranes par diffraction de rayons X, sous courant, et a montré que le matériau se réduisait légèrement à la cathode [PIROO], ceci expliquant le transfert sous courant. Cette transformation est apparemment réversible, la surface se réoxydant pour donner la phase initiale lorsque le courant est coupé.

Compte tenu de la différence de facteur de diffusion importante entre le bismuth (83 électrons) et l'oxygène (8 électrons), il n'a pas été possible de déduire de ces mesures des informations structurales précises, au cours de la transformation du matériau, concernant la position des atomes d'oxygène. La diffraction des neutrons était nécessaire pour remonter à la variation de stœchiométrie en oxygène à la cathode en condition de fonctionnement.

Des mesures complémentaires ont été réalisées sur l'instrument D1B à l'ILL et feront l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Deux compositions ont été

considérées : une membrane du composé parent,  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , et une membrane de BICOVOX.10. La transformation de l'électrolyte en électrode a pu être suivie et quantifiée en fonction de la polarisation et du temps.

Mais avant d'aborder cette expérience, relativement lourde et complexe à mettre en place, nous avons confirmé l'auto-adaptation de ces matériaux par impédance complexe et par échange isotopique en condition de fonctionnement.

Dans une première partie, nous aborderons les expériences réalisées par impédance complexe sur une membrane de BITAVOX avec un système à trois électrodes. Ensuite nous introduirons les expériences réalisées par échange isotopique sous courant et nous terminerons par la diffraction neutronique sous courant.

## I- Mesures à trois électrodes

Par impédance complexe, sur une membrane de BICUVOX.10 recouverte avec une électrode en argent, en utilisant une cellule à trois électrodes, B. Boukamp a remarqué une évolution de la résistance d'électrode en fonction du potentiel imposé aux bornes de la membrane [BOU00]. A la cathode, une forte diminution de la résistance d'électrode est observée lorsque le potentiel imposé augmente (fig. I-1b). L'évolution à l'anode est plus subtile. La résistance liée à l'électrode augmente dans un premier temps, puis diminue légèrement (fig. I-1a).

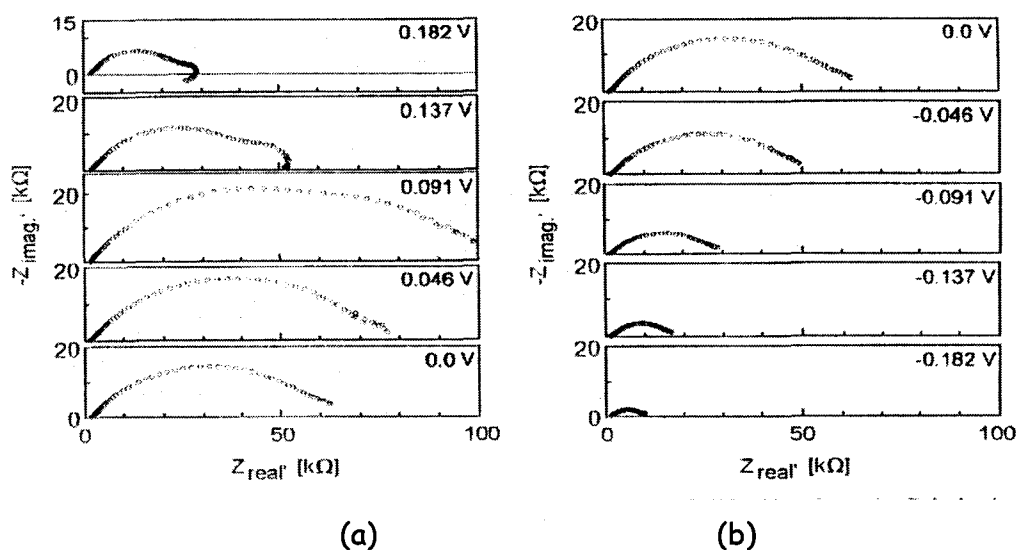


figure I-1 : évolution de la résistance d'électrode en fonction de la polarisation

(a) anode; (b) cathode [BOU00]

En utilisant une cellule à trois électrodes, M. Guillodo a tracé les courbes  $i-\eta$  (intensité-surtension) (fig. I-2) pour des membranes de BICUVOX et BICOVOX [GUI01a]. Ces membranes ont été préparées par coulage en bande, en collaboration avec F. Guillotin du SPCTS à Limoges. Des électrodes composites à base de BIMEVOX et d'or ont été déposées par sérigraphie.

La surtension à l'électrode est liée à la chute ohmique  $RI$ , au potentiel de cellule  $V$  et à la tension d'équilibre  $E_{th}$  par la relation suivante :

$$\eta = V - E_{th} - RI.$$

Les deux faces de la membrane étant dans la même atmosphère,  $E_{th}=0$ . La chute ohmique est déterminée par spectrométrie d'impédance complexe.

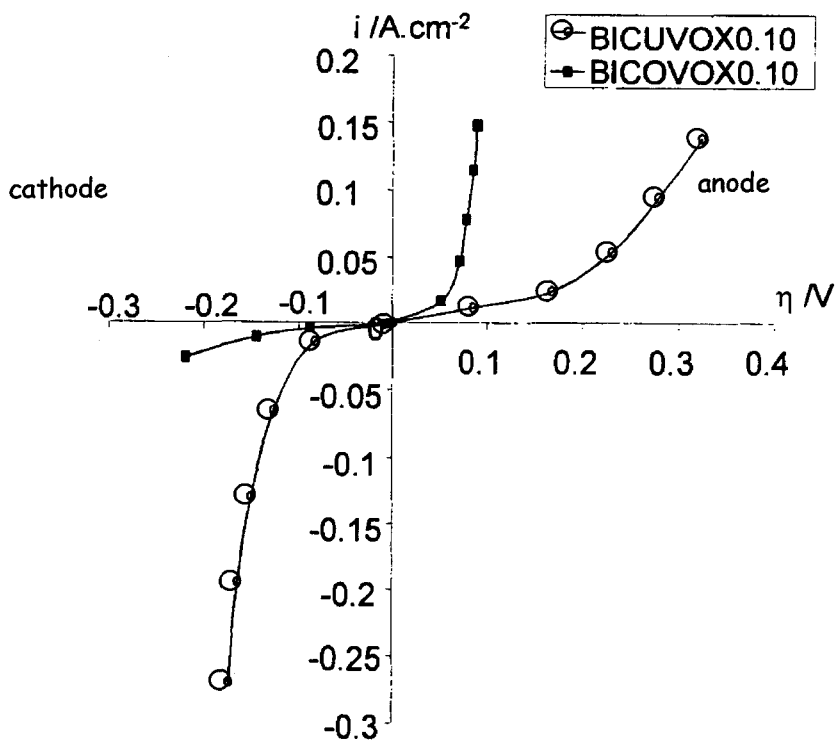


figure I-2 : évolution de la densité de courant  $i$  en fonction de la surtension  $\eta$  pour le BICUVOX et le BICOVOX [GUIO1a]

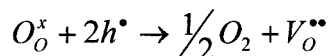
Alors que la surtension anodique augmente lorsque l'intensité augmente dans le cas de la membrane de BICUVOX, une surtension anodique limite est observée pour la membrane de BICOVOX, elle est voisine de 100mV. Par contre, sous polarisation cathodique, une surtension élevée est à noter pour le BICOVOX alors que le BICUVOX présente une surtension cathodique limite de l'ordre de 200mV.

Le comportement de la membrane de BICUVOX est en bon accord avec les résultats de B. Boukamp. Sous polarisation cathodique, lors de l'augmentation du potentiel imposé en valeur absolue, l'intensité augmente de façon exponentielle, la résistance de l'électrode diminue donc. Par contre sous polarisation anodique, un changement de pente dans la courbe  $i$ - $\eta$  est à noter vers 250mV, la résistance au transfert est élevée dans un premier temps, puis diminue légèrement.

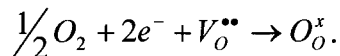
La membrane de BICOVOX présente par contre un comportement opposé. Cette contradiction n'est pas surprenante puisque comme l'a montré M. Guillodo dans sa thèse, le BICOVOX présente au contraire de BICUVOX une légère semi-conduction de type p.



Un conducteur de type p est préférable à l'anode pour faciliter la réaction :



alors qu'un conducteur de type n conviendra mieux à la cathode pour permettre l'incorporation des ions oxyde suivant la réaction:



Nous avons utilisé le même type de cellule à trois électrodes que M. Guillodo pour caractériser une membrane de BITAVOX.20. Le choix de cette composition sera justifié dans le troisième chapitre.

### I.1- Cellule à trois électrodes: principe et montage

Cette méthode est basée sur l'emploi de trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode et une électrode de référence. L'électrode de référence est constituée d'un fil d'or placé sur la tranche de l'échantillon à mi-distance entre la cathode et l'anode. Une différence de potentiel est imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les mesures d'impédance complexe sont réalisées à l'aide d'un potentiostat-impédancemètre de type Solartron 1280B. Le schéma de principe de la mesure à trois électrodes est présenté sur la figure I-3.

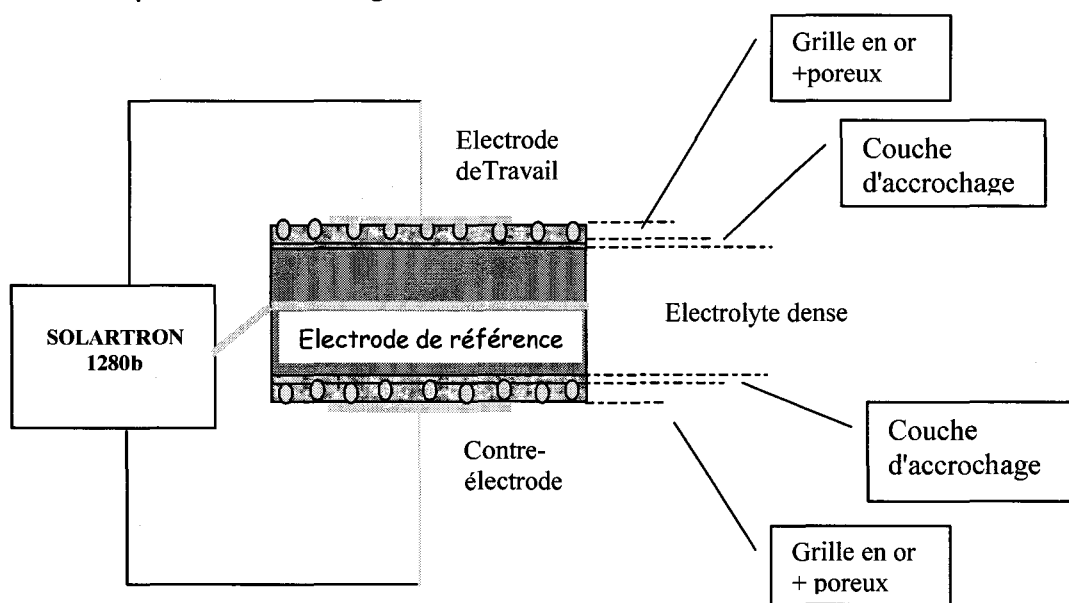


figure I-3 : Schéma de principe de la mesure à trois électrodes

Nous avons choisi de travailler avec des potentiels imposés inférieurs à 450mV en valeur absolue. Ce choix a été fait car le potentiel de -450mV correspond au potentiel de réduction du couple  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}$  [HAN77], potentiel, qui, une fois dépassé, provoquerait la dégradation irréversible de la membrane BIMEVOX.

L'information donnée par la spectroscopie d'impédance est présentée sous la forme d'un diagramme de Nyquist où sont reportées les impédances complexes en fonction des impédances réelles enregistrées ceci pour différentes valeurs de la fréquence du signal alternatif imposé. Un diagramme de Nyquist type est présenté sur la figure I-4.

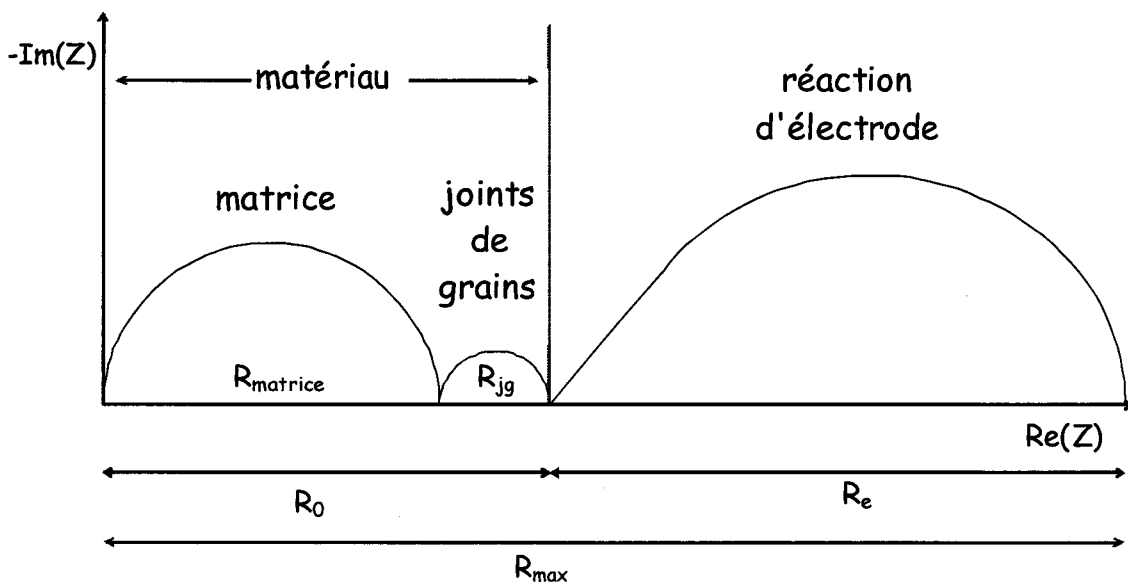


figure I-4: diagramme d'impédance typique de matériaux polycristallins

$R_0$  représente la résistance ohmique ( $R_{\text{matrice}}+R_{\text{jg}}$ ),  $R_e$  la résistance d'électrode, que l'on notera  $R_a$  pour l'anode et  $R_c$  pour la cathode, et  $R_{\text{max}}$  la résistance totale de la cellule ( $R_0+R_e$ ).

Pour ces expériences, deux échantillons denses de BITAVOX.20 ont été testés à trois températures 600, 550, 500°C. Nous avons travaillé avec deux échantillons identiques de 17,9mm de diamètre et 3mm d'épaisseur. Ils sont constitués d'un électrolyte dense sur les faces duquel sont collées des grilles d'or à l'aide d'une couche poreuse de cermet à base d'or et d'électrolyte. Leur préparation sera décrite dans le chapitre 3.

## I.2- Evolution de la résistance d'électrode sous polarisation cathodique

Les diagrammes de Nyquist obtenus sous polarisation cathodique à 600, 550 et 500°C, sont reportés sur les figures I-5(a,b,c). Quelle que soit la température, une diminution de la réponse correspondant à la réaction de transfert à l'électrode est observée lorsque la polarisation augmente.

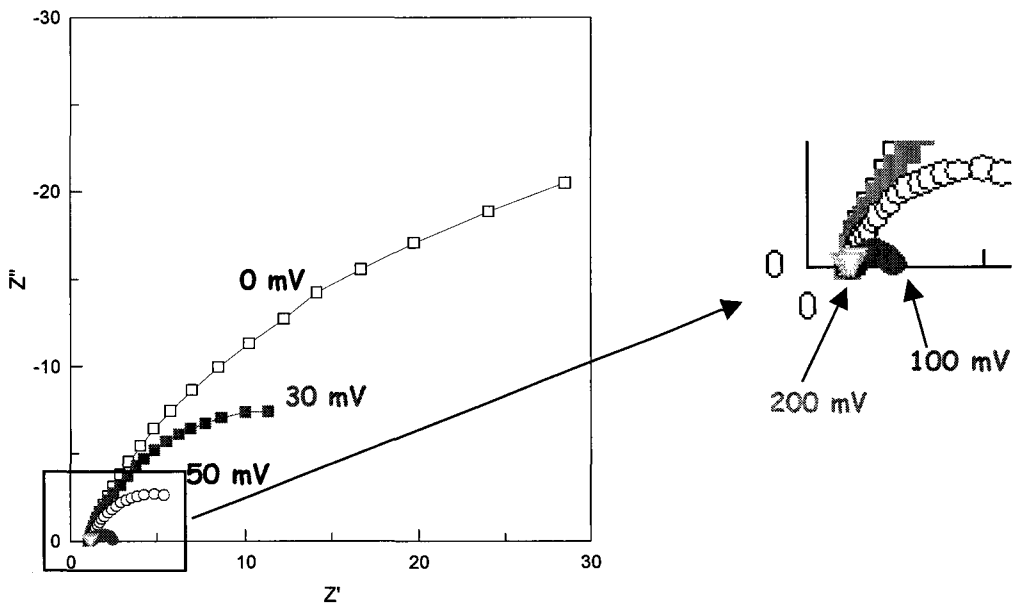


figure I-5a : évolution des diagrammes de Nyquist sous polarisation cathodique à 600°C

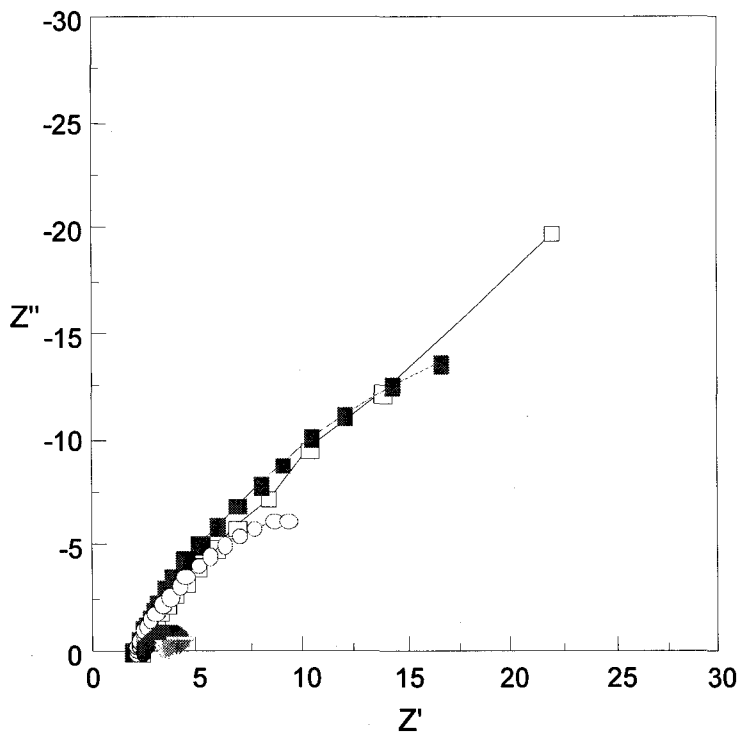


figure I-5b : évolution des diagrammes de Nyquist sous polarisation cathodique à 550°C

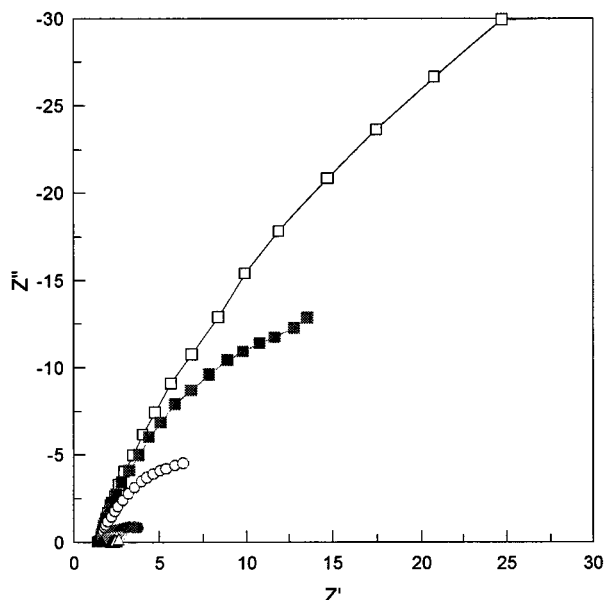


figure I-5c : évolution des diagrammes de Nyquist sous polarisation cathodique à 500°C

Les figures I-6(a, b, c) représentent l'évolution des différentes contributions à la résistance de l'échantillon, extraites des diagrammes de Nyquist en fonction de la densité de courant.  $R_0$  correspond à la résistance de l'électrolyte,  $R_c$  à la résistance associée à l'électrode.  $R_c$  est égale à la résistance totale de la cellule  $R_{max}$  moins la résistance de l'électrolyte  $R_0$ .

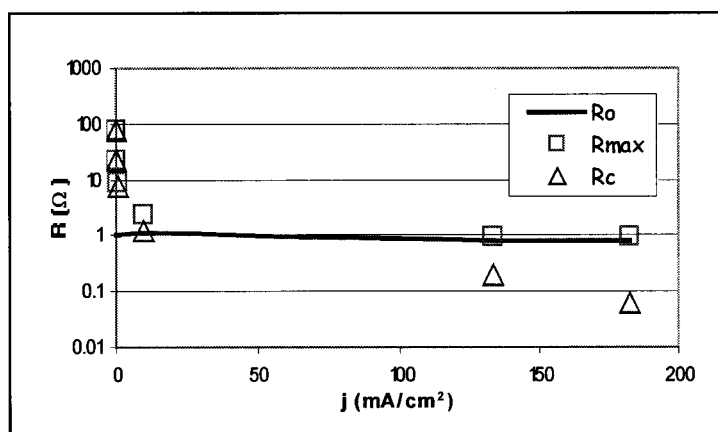


figure I-6a : évolution de  $R_0$ ,  $R_c$ , et  $R_{max}$  en fonction de la densité de courant à 600°C

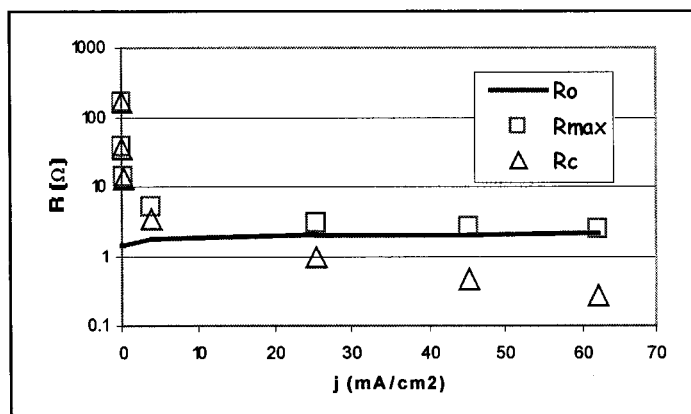


figure I-6b : évolution de  $R_0$ ,  $R_c$ , et  $R_{max}$  en fonction de la densité de courant à 550°C

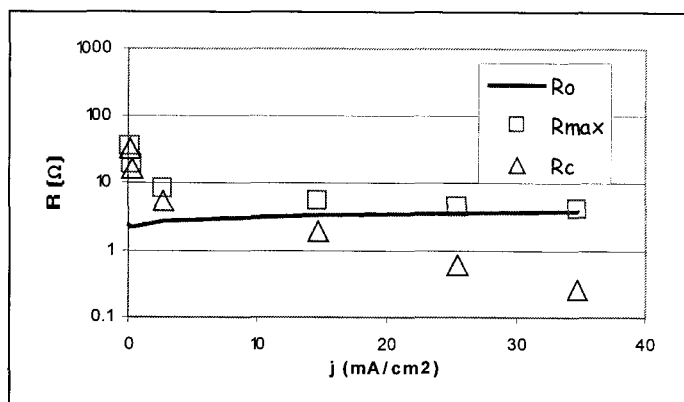


figure I-6c : évolution de  $R_0$ ,  $R_c$ , et  $R_{max}$  en fonction de la densité de courant à 500°C

Quelle que soit la température, des évolutions similaires sont observées. La résistance d'électrode à courant nul est nettement supérieure à celle de l'électrolyte puis s'effondre lorsque la densité de courant augmente pour devenir négligeable, comparée à celle de l'électrolyte. Une légère augmentation de la résistance de l'électrolyte avec le potentiel imposé est à noter à basse température (500-550°C).

### I.3- Evolution de la résistance d'électrode sous polarisation anodique

Les diagrammes de Nyquist obtenus à 600 et 550°C sous polarisation anodique sont reportés sur les figures I-7(a,b). Encore une fois, quelle que soit la température, une diminution de la réponse correspondant à la réaction de transfert à l'électrode est observée lorsque la polarisation augmente, mais dans une proportion moindre qu'à la cathode.

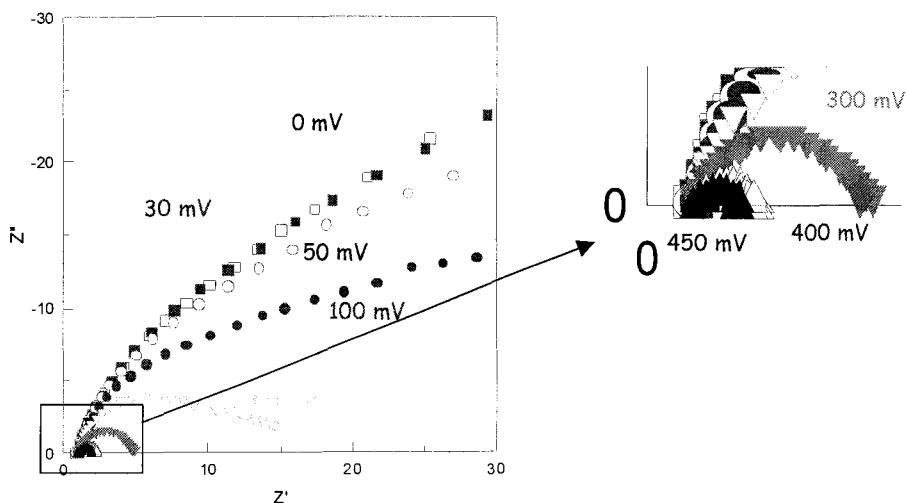


figure I-7a : évolution des diagrammes de Nyquist sous polarisation anodique à 600°C

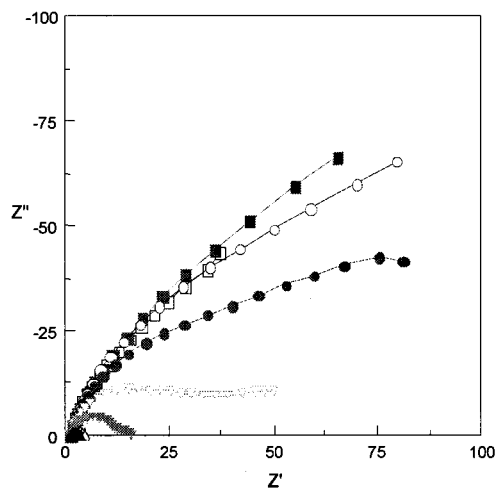


figure I-7b : évolution des diagrammes de Nyquist sous polarisation anodique à 550°C

De la même façon que précédemment, les résistances correspondant à l'électrolyte  $R_o$ , et à l'électrode  $R_a$ , ont été extraites de ces diagrammes enregistrés à 600°C et 550°C. Elles sont reportées sur les figures I-8a et b.

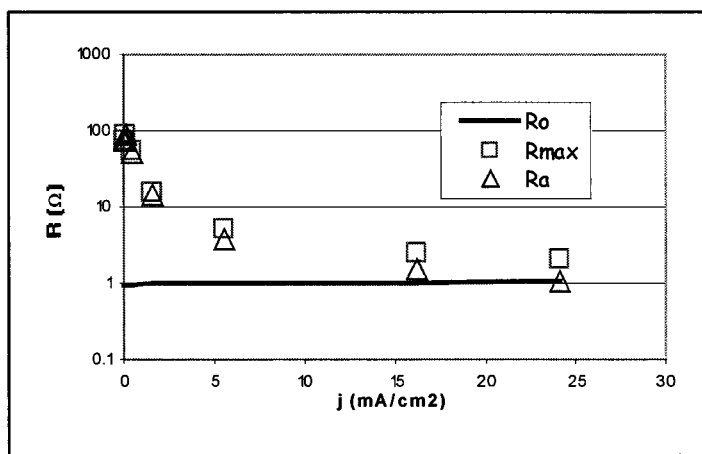


figure I-7a : évolution de  $R_o$ ,  $R_a$ , et  $R_{max}$  en fonction de la densité de courant à 600°C

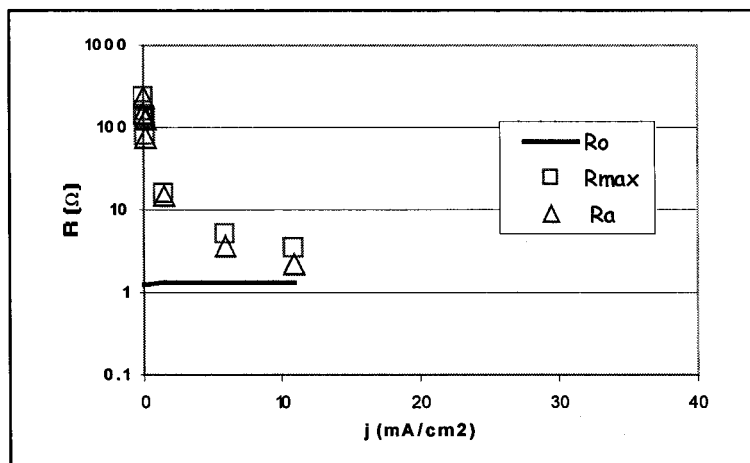


figure I-7b : évolution de  $R_o$ ,  $R_a$ , et  $R_{max}$  en fonction de la densité de courant à 550°C

De nouveau, nous remarquons que la résistance d'électrode diminue lorsque le potentiel imposé augmente, mais moins que sous polarisation cathodique. Sous 450mV la résistance de l'électrode est au mieux égale à la résistance de l'électrolyte. Pour un potentiel anodique imposé, identique au potentiel cathodique, la résistance de l'électrode correspondante est plus élevée qu'à la cathode. Ceci entraîne une diminution de la densité de courant traversant l'échantillon.

#### I.4- Courbes intensité potentiel

Les courbes  $i-U$  correspondantes sont reportées sur les figures I-8a, b et c. Le potentiel de cellule est reporté en gras. La chute ohmique est donnée en pointillés et la différence entre ces deux potentiels, correspondant à la surtension cathodique ou anodique si on considère que le potentiel d'équilibre est égal à 0, est en trait fin.

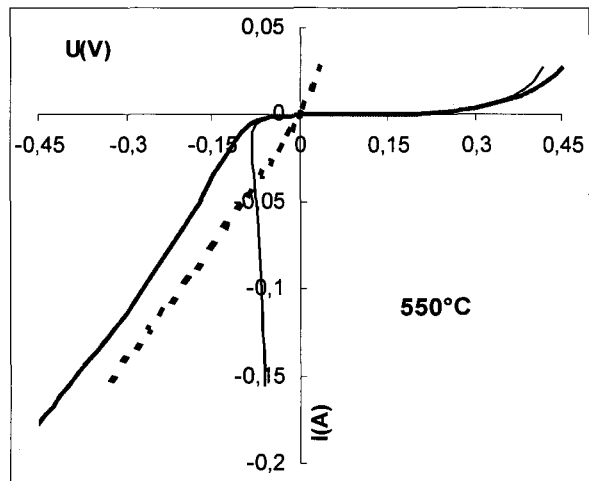
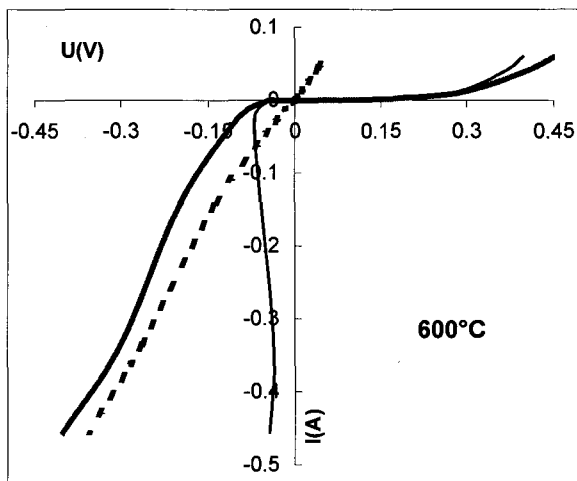


figure I-8a : courbe  $i=f(U)$  à 600°C

figure I-8b : courbe  $i=f(U)$  à 550°C

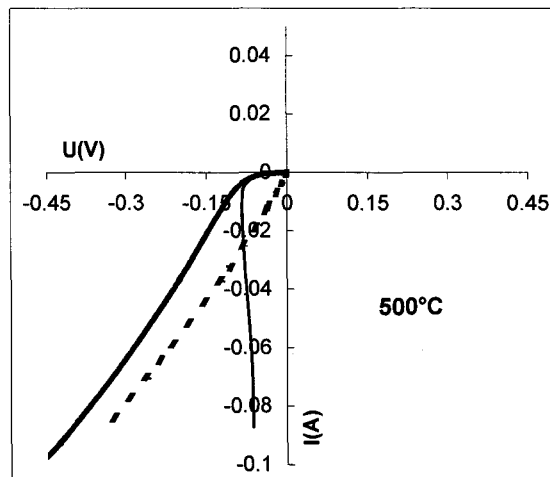


figure I-8c : courbe  $i=f(U)$  à 500°C

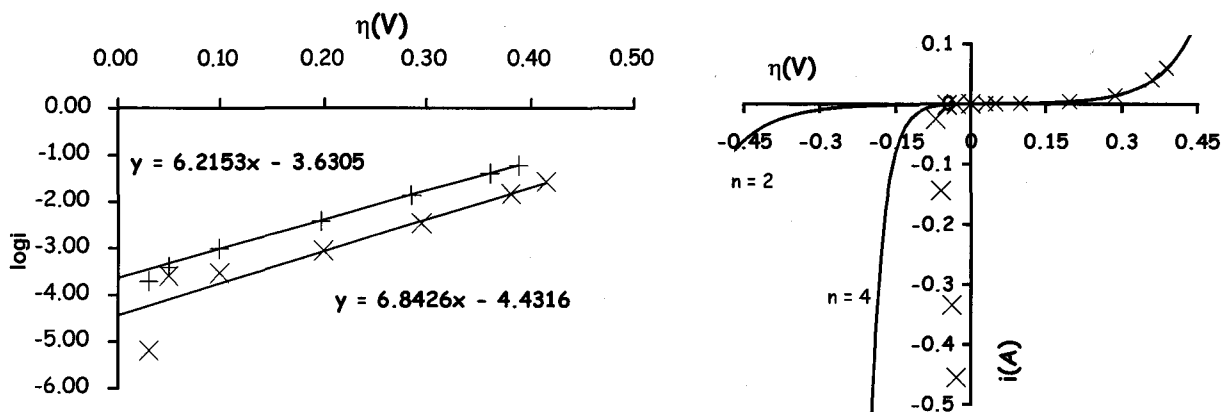


figure I-8c : courbe  $\log i = f(\eta)$  à 550°C et 600°C    figure I-8d : courbe  $i = f(U)$  à 600°C

Lorsque les cinétiques d'échange de l'oxygène sont contrôlées par le transfert de charge, l'évolution du courant en fonction de la surtension est donnée par la relation de Butler-Volmer :

$$i = i_0 \left( \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta\right) \right)$$

ou  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$  sont les coefficients de transferts,  $n$ , le nombre d'électron mis en jeu dans la réaction,  $n$  est égal à 4 si on considère la réaction  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2 O^{2-}$ .

$\alpha_a + \alpha_c = 1$  si la réaction est réversible.

Pour des valeurs de  $\eta$  élevées (supérieures à 100mV), cette relation se simplifie :

A l'anode 
$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha_a n F}{RT} \eta\right)$$

A la cathode 
$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha_c n F}{RT} \eta\right)$$

Le tracé des droites de Tafel ( $\log i = f(\eta)$ ) permet de déduire le courant d'échange  $i_0$  et les coefficients de transfert  $\alpha_a$  et  $\alpha_c$ . Inversement, l'obtention de droite de Tafel est indicateur d'une cinétique d'échange en surface limitée par le transfert de charge.

Les évolutions du logarithme de  $i$  en fonction de la surtension anodique à 550 et 600°C sont reportées sur la figure I-8c nous n'avons pas considéré l'évolution à la cathode, les surtensions mesurées étant toujours inférieures à 100mV). Pour des surtensions supérieures à 100mV, l'évolution est linéaire. L'extrapolation à surtension nulle donne des courants d'échange égaux à  $3,7 \cdot 10^{-5} A$  à 550°C et  $2,3 \cdot 10^{-4} A$  à 600°C pour une membrane ayant une surface géométrique de  $2,51 cm^2$  (la surface étant poreuse il



est difficile de quantifier la surface réelle). La pente des droites obtenues conduit, dans les deux cas, à un coefficient de transfert anodique  $n\alpha_a$  égal à 1,1.

Sur la figure I-8d sont reportées les évolutions du courant en fonction de  $\eta$  en supposant  $n\alpha_a + n\alpha_c=2$  et  $n\alpha_a + n\alpha_c=4$  à 600°C. Les surtensions cathodiques que nous avons mesurées expérimentalement sont inférieures à celles calculées même dans l'hypothèse supérieure avec  $n\alpha_a + n\alpha_c=4$ , en considérant donc un coefficient d'échange à la cathode trois fois plus grand que celui observé à l'anode.

Les cinétiques d'échange de l'oxygène dans BITAVOX.20 s'apparentent donc à un régime de transfert de charge à l'anode. A la cathode, le transfert se fait mieux, puisque les surtensions sont plus faibles, mais il ne répond pas à une limitation par transfert de charge en supposant que la réaction de transfert est :  $O_2 + 4e^- \rightarrow 2 O^{2-}$ .

### I.5- Mesures de conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène

Pour compléter cette étude afin de déterminer le type de semi-conduction associée à la phase BITAVOX, des mesures de conductivité sous pression partielle d'oxygène ont été réalisées. L'évolution de la conductivité en fonction de la pression partielle d'oxygène à 500, 550 et 600°C pour une membrane BITAVOX.20 est reportée sur la figure I-9. Aux erreurs expérimentales près, à 600°C la conductivité semble augmenter légèrement avec la pression partielle d'oxygène, mais la résistance ne varie que d'à peine  $1\Omega$ , ce qui correspond à la limite de sensibilité de notre spectromètre d'impédance.

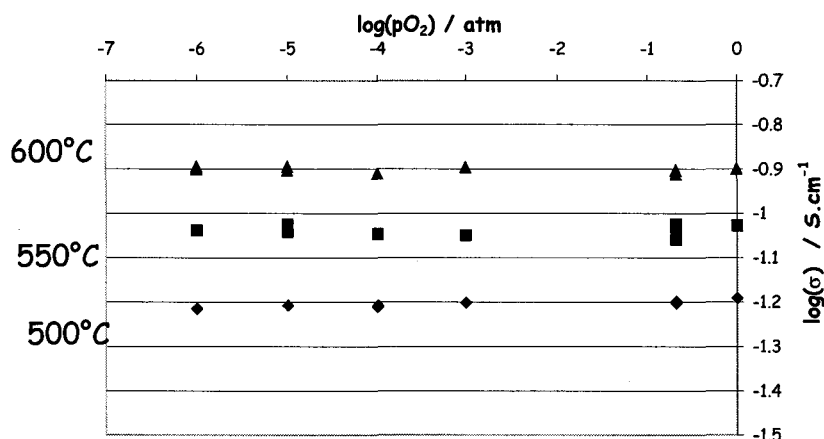


figure I-9 : évolution de la conductivité en fonction de  $pO_2$  mesurée sur le BITAVOX.20

Cette petite augmentation pourrait indiquer une semi-conduction de type p, cependant les courbes  $U=f(i)$  sont proches de celles obtenues pour le BICUVOX laissant prévoir une semi-conduction de type n. Pour comprendre le fonctionnement de ces membranes, il est donc indispensable de les étudier en condition de fonctionnement. C'est ce qui nous a amené à reprendre les expériences d'échange isotopique, non plus à l'équilibre, mais sous courant imposé.

## II- Caractérisation du transfert de l'oxygène par échange isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sous courant

Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre de ce manuscrit, à l'équilibre, en absence de courant imposé, les cinétiques de transfert de l'oxygène dans les phases à base d'oxyde de bismuth sont très lentes. Elles sont particulièrement lentes dans le cas des BIMEVOX seuls ou en cermet avec de l'or. R.-N. Vannier [VAN02a] a mesuré le coefficient de transfert dans les phases BIBIVOX.02, BICOVOX.10 et BICUVOX.10 à 700°C et obtenu des valeurs inférieures à  $10^{-8}$  cm/s. Ces valeurs sont comparables à celles mesurées sur des électrolytes classiques tels que la zircone stabilisée à l'yttrium ou les cérines gadoliniées. Nous avons réalisé un échange isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sur une membrane BITAVOX.20 à 600°C. Bien que l'échange ait duré 12 heures la concentration en surface en oxygène  $^{18}\text{O}$ , analysée par SIMS, était identique à celle observée sur une membrane non échangée, traduisant un échange de surface quasi nul à l'équilibre.

Comme nous venons de le voir dans la partie précédente, en condition de fonctionnement, la résistance d'électrode s'effondre, le transfert de l'oxygène est donc facilité.

Pour le démontrer, nous avons réalisé une expérience d'échange isotopique sous courant imposé.

## II.1 - Description du montage et conditions opératoires

Le même dispositif que celui utilisé pour les expériences à l'équilibre a été employé. Les mesures ont été réalisées sur une membrane cylindrique de diamètre égal à 9mm et d'épaisseur 2,5mm. Les deux surfaces ont été polies "miroir" (1/4 de micron) de la même façon que pour l'échange à l'équilibre. Une électrode d'or a ensuite été déposée sur la moitié de chaque face, de façon symétrique, en déposant tout d'abord une couche d'or par évaporation cathodique puis en collant avec de la laque d'or une grille d'or (1024mailles/cm<sup>2</sup>). Un schéma du banc d'échange est reporté sur la figure II-1.

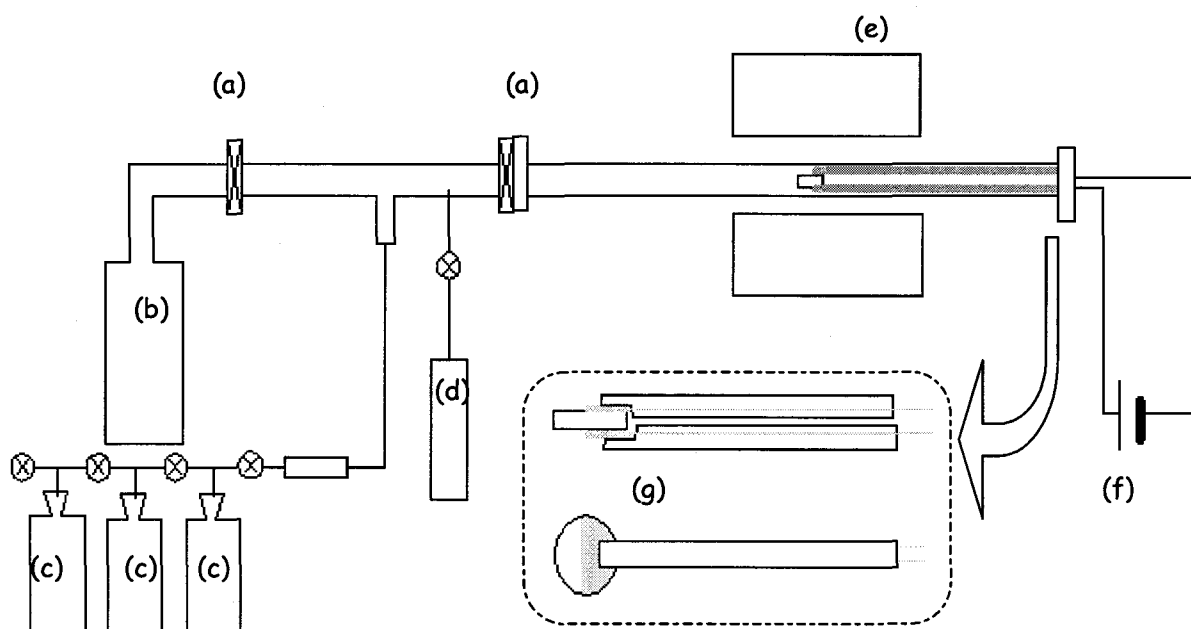


figure II-1 : schéma du banc d'échange sous courant : (a) vanne de fermeture; (b) pompe turbomoléculaire; (c) réservoir <sup>18</sup>O; (d) réservoir <sup>16</sup>O; (e) four mobile; (f) générateur de courant; (g) membrane et amenées de courant en alumine

Le porte échantillon est constitué de deux capillaires en alumine dans lesquels sont introduits les fils en or qui servent d'arrivée de courant. La membrane, maintenue entre ces deux capillaires, est placée dans un tube en quartz à double entrée pour permettre les connexions électriques.

L'échange a été réalisé à 600°C, sous une pression de 200mbars d'oxygène, pendant 2h, sous un courant de 80mA. Le rapport de concentration  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}$  à la surface de l'échantillon et suivant la profondeur de pénétration a été analysé par SIMS.

## II.2- Analyses par spectrométrie de masse des ions secondaires

### Analyse en surface

Une première série d'analyses a été réalisée sur la surface de l'échantillon suivant une ligne allant de l'électrode d'or vers la surface libre polie, sur la face anodique et sur la face cathodique.

Les évolutions du rapport isotopique  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}$  sur la surface libre de la membrane en fonction de la distance à l'interface surface libre/électrode d'or, symbolisée par la ligne en pointillés, sont données sur les figures II-2a et II-2b respectivement pour la face cathodique et anodique.

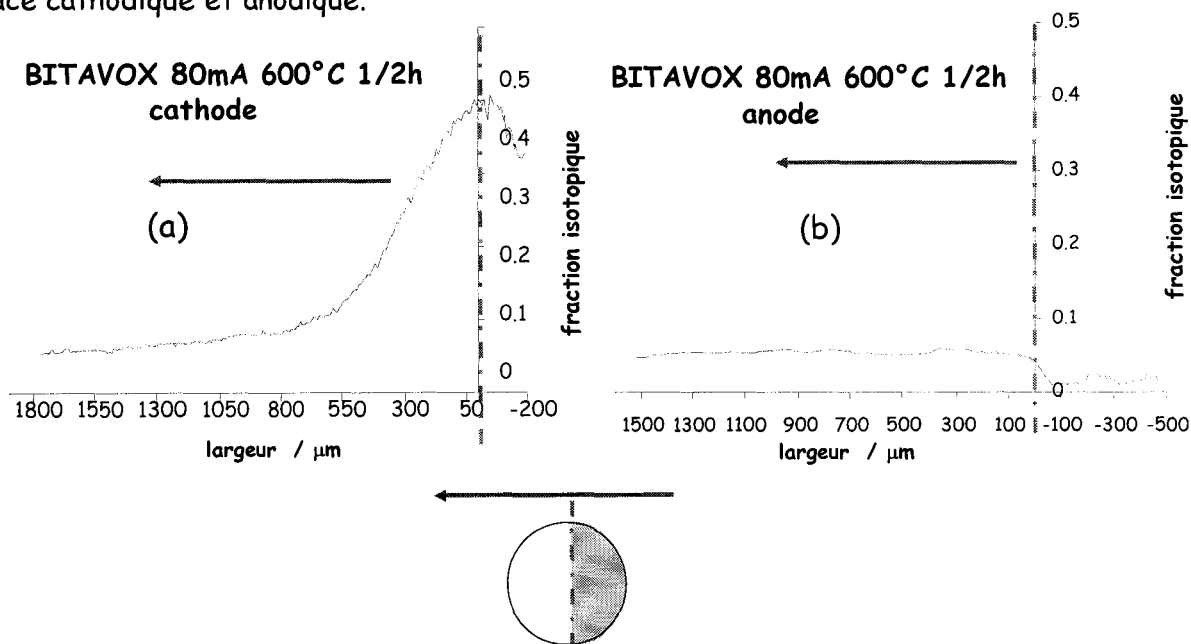


figure II-2 : profils des rapports isotopiques suivant une ligne de l'électrode vers la surface libre polie : (a) face cathodique, (b) face anodique

Alors qu'en absence de courant, un rapport isotopique égal au bruit de fond avait été obtenu après 12h d'échange, ici, à la cathode, après seulement 2 heures d'échange,

un rapport isotopique de 40% est observé à l'interface électrode/surface libre. Ce rapport est de 5 % à 1,8mm de l'interface. Un rapport de 5%, homogène sur toute la surface, est observé à l'anode.

**Analyse en profondeur**

Pour réaliser ce type d'analyse, l'échantillon a été sectionné pour pouvoir observer la tranche, qui a été polie au  $\frac{1}{4}$  de micron avant analyse.

Quatre images des rapports isotopiques  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}}$  ont été réalisées ainsi que huit analyses suivant une ligne : quatre suivant X et quatre suivant Y. Les axes X et Y sont orientés comme indiqué sur la figure II-3 qui présente une image obtenue à l'aide d'un interféromètre optique (Zygo 200 newview). Cette technique a permis de situer la position exacte des images réalisées grâce aux croix formées par les analyses en ligne suivant X et Y. Le trait en pointillés représente la limite surface libre/collecteur de courant (or). Les images obtenues sont reportées sur la figure II-4.

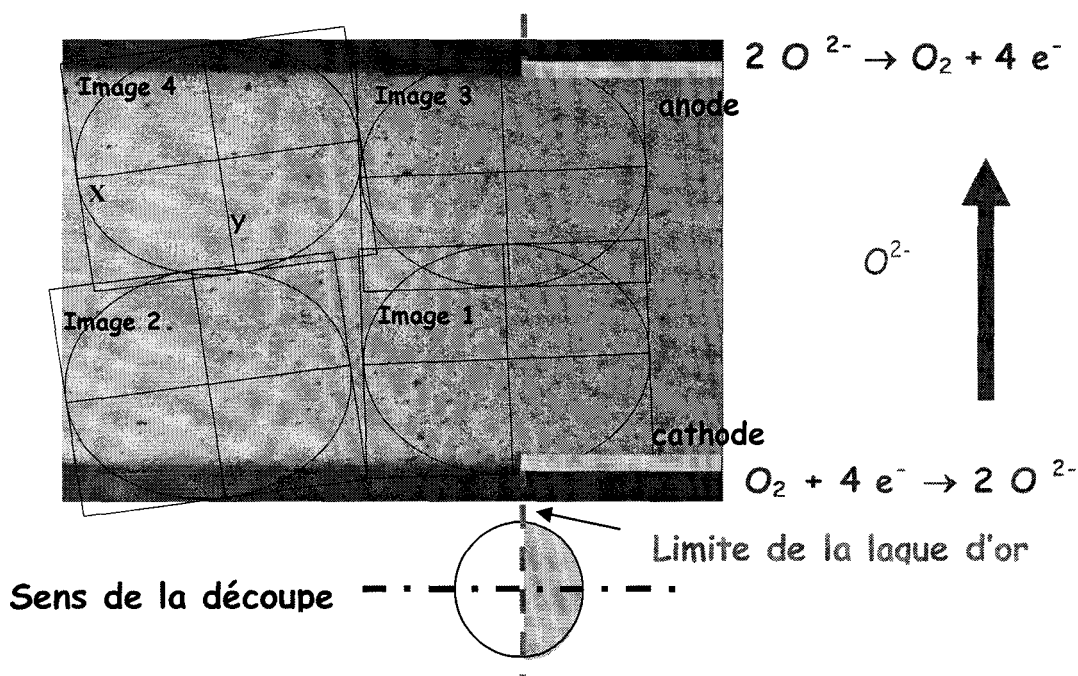


figure II-3: image d'une section de la membrane BITAVOX.20 échangé sous courant obtenue à l'aide d'un interféromètre optique

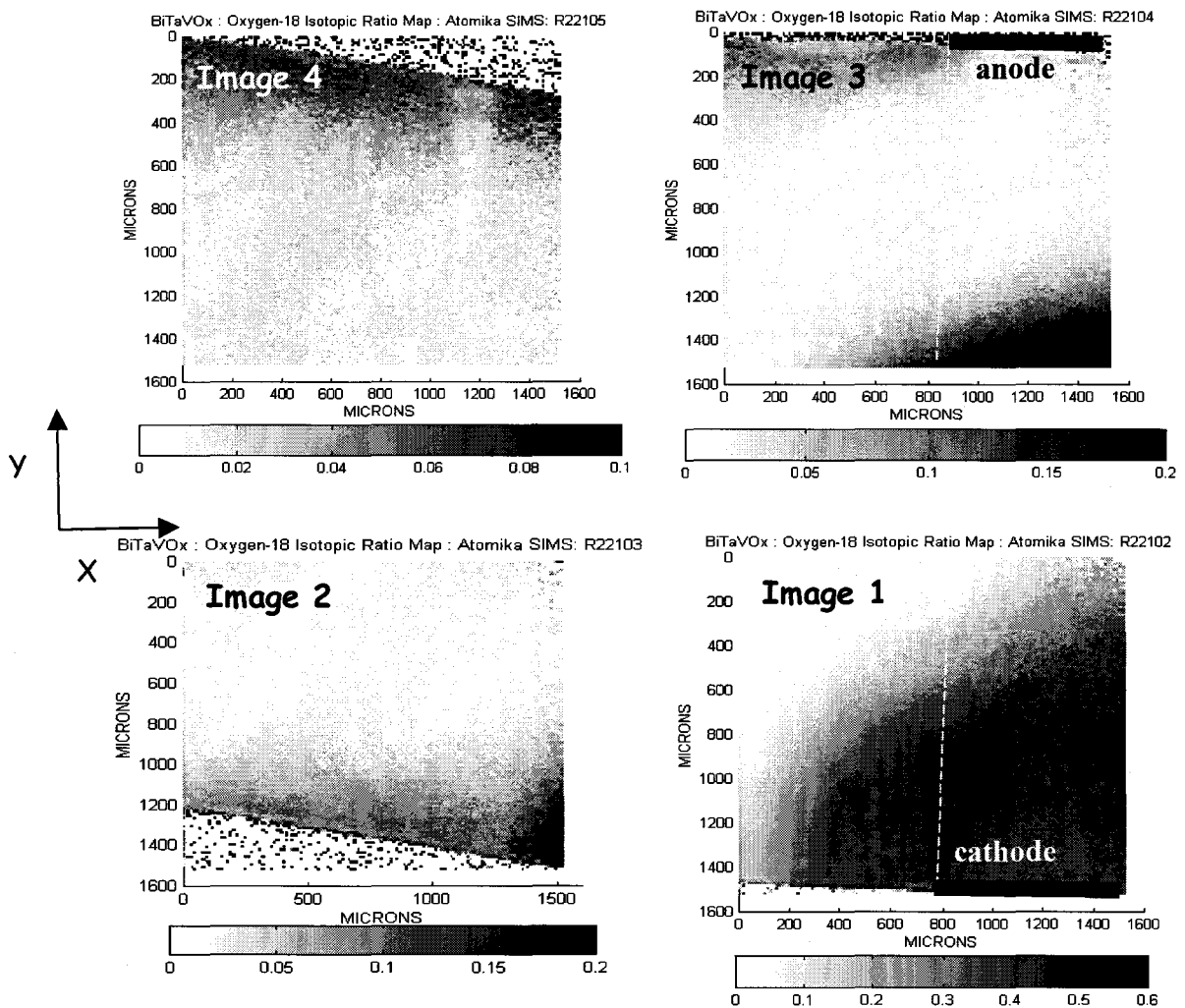


figure II-4 : rapports isotopiques  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}$  correspondant aux images de la figure II-3

La figure II-5 présente les profils de diffusion suivant les directions X et Y pour les images de la figure II-4. Les traits noirs épais représentent le collecteur de courant. Comme attendu, le rapport isotopique  $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}+^{18}\text{O}}$  diminue lorsqu'on s'éloigne de l'interface surface libre/collecteur de courant suivant X et en profondeur suivant Y, de la cathode vers l'anode.

Mais ce n'est qu'à 1500 $\mu\text{m}$  de la surface suivant Y et à plus de 700 $\mu\text{m}$  de l'interface collecteur de courant/surface libre que le rapport isotopique s'approche du bruit de fond. A proximité de l'anode, le rapport isotopique réaugmente pour atteindre 4 à 5%, pourcentage proche de celui mesuré en surface à l'anode (fig.II-2b), quelle que soit la distance à l'interface surface libre/collecteur de courant.

A la cathode, à proximité de l'interface surface libre/collecteur de courant (analyse en ligne suivant Y sur l'image 1), un plateau avec un rapport isotopique de 40% est observé sur plus de 500 $\mu$ m suivant Y.

Le transfert d'oxygène n'est manifestement pas limité à l'interface BIMEVOX/or mais se fait directement à la surface du BIMEVOX. Le plateau observé à la cathode, à proximité de l'interface surface libre/collecteur de courant, démontre que le transfert n'est pas limité par l'échange de surface à ce niveau. Le BITAVOX à 200 $\mu$ m du collecteur de courant est donc un très bon matériau de cathode. Le rapport isotopique de 5% observé à l'anode correspond à l'échange en surface avec l'atmosphère enrichie en  $^{18}\text{O}$ . Ce rapport est nettement supérieur à celui obtenu à l'équilibre et démontre que sous courant le transfert de l'anode est également facilité.

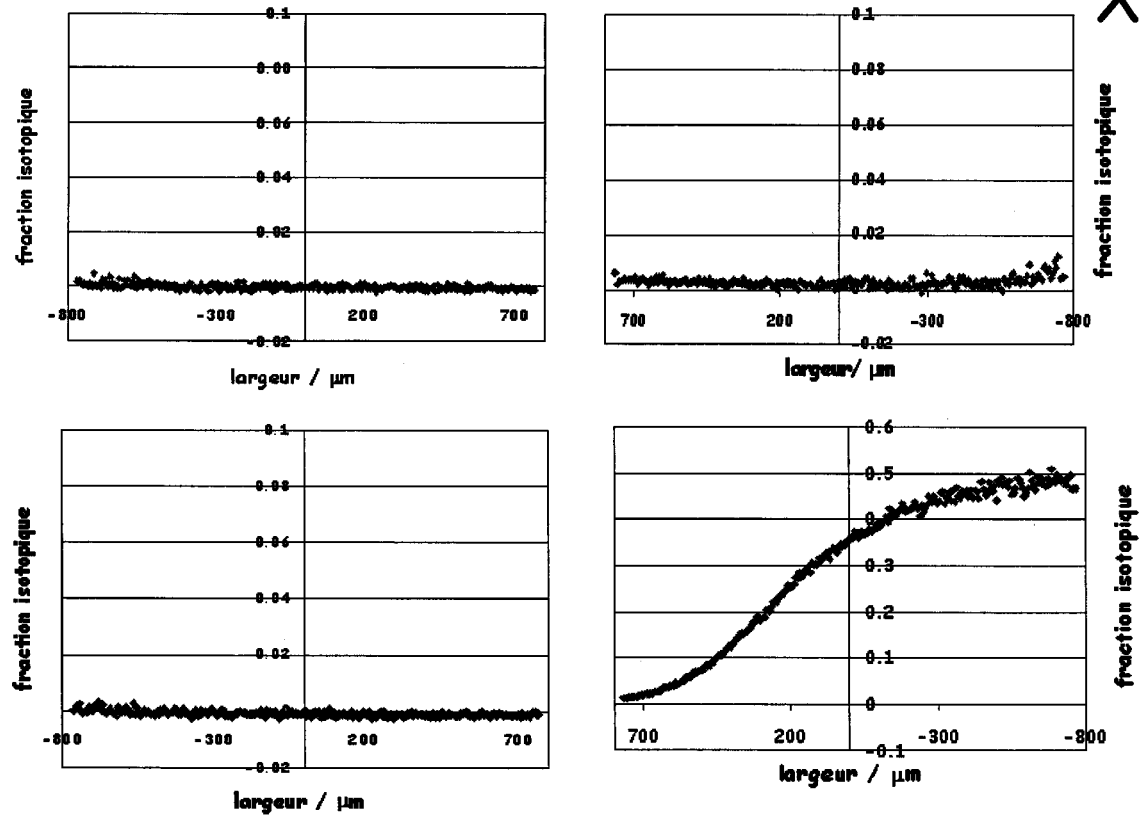
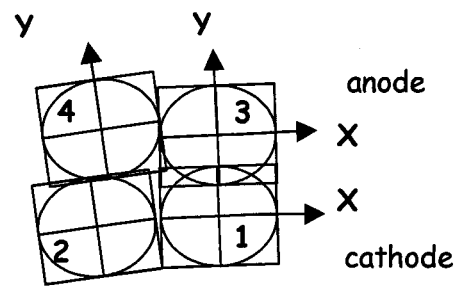
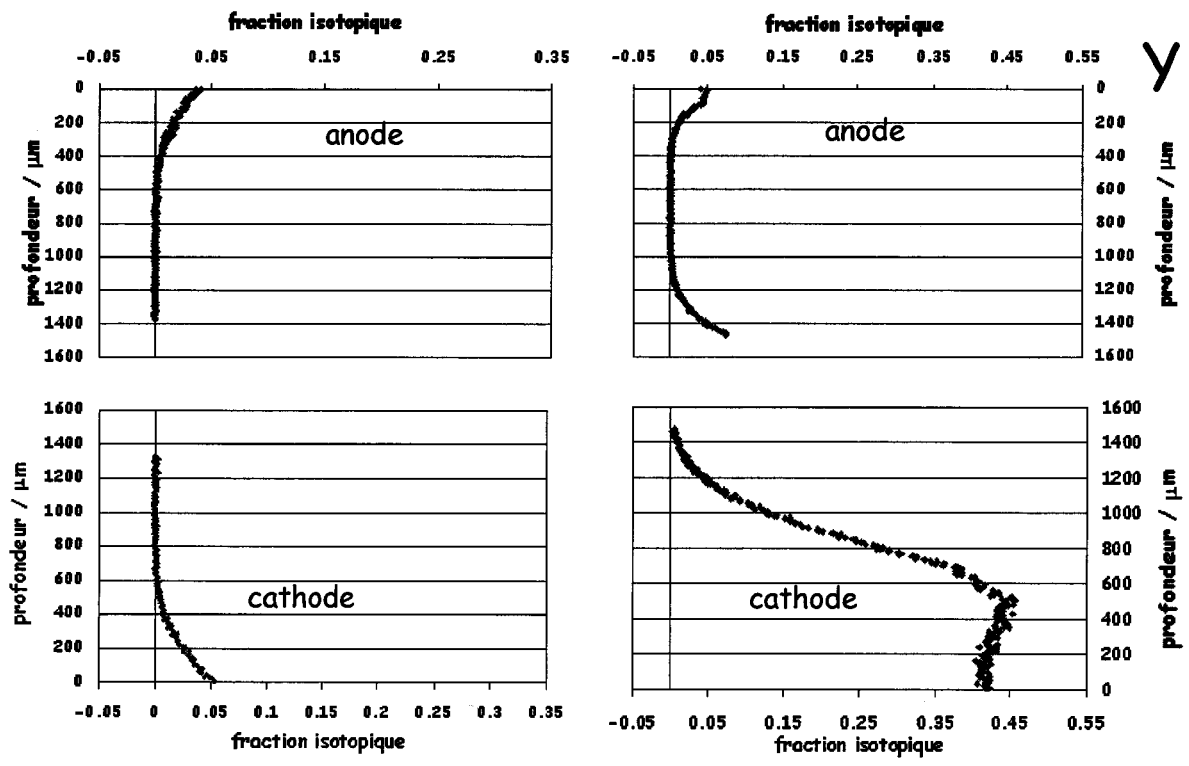


figure II-5 : rapports isotopiques suivant X et Y pour les quatre images de la figure II-3



### II.3- Contrôle de la surface après échange, par diffraction de rayons X

La membrane après échange sous polarisation a été contrôlée par diffraction des rayons X. Les deux faces ont été analysées. Pour chaque face, deux enregistrements ont été réalisés : le premier pour observer la surface libre en occultant l'électrode d'or à l'aide d'une feuille d'or ; le second pour observer la surface qui avait été recouverte d'une grille d'or en occultant la surface libre avec une feuille d'or.

Les diffractogrammes obtenus avec un pas de  $0,02^\circ$  et un temps de comptage de  $15''$  par pas sont reportés sur les figures II-6 et II-7.

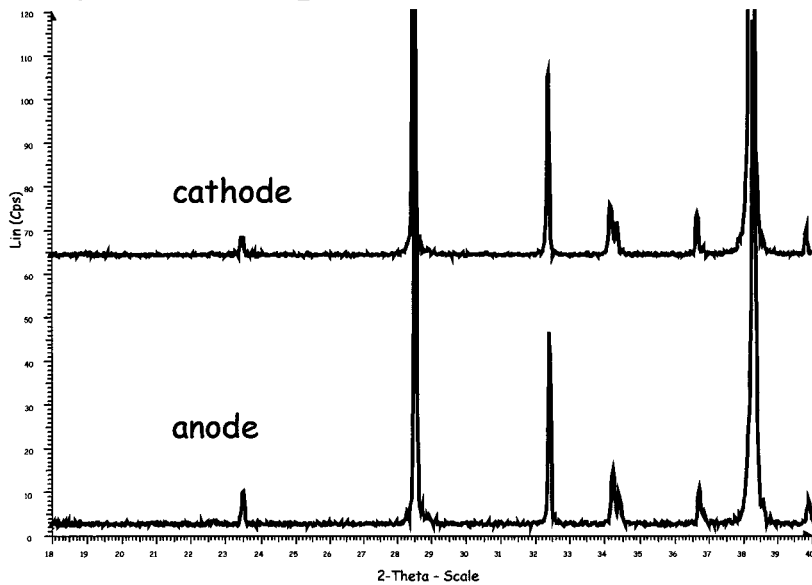


figure II-6 : diffractogramme de la surface libre anodique et cathodique de la membrane de BITAVOX.20 après échange

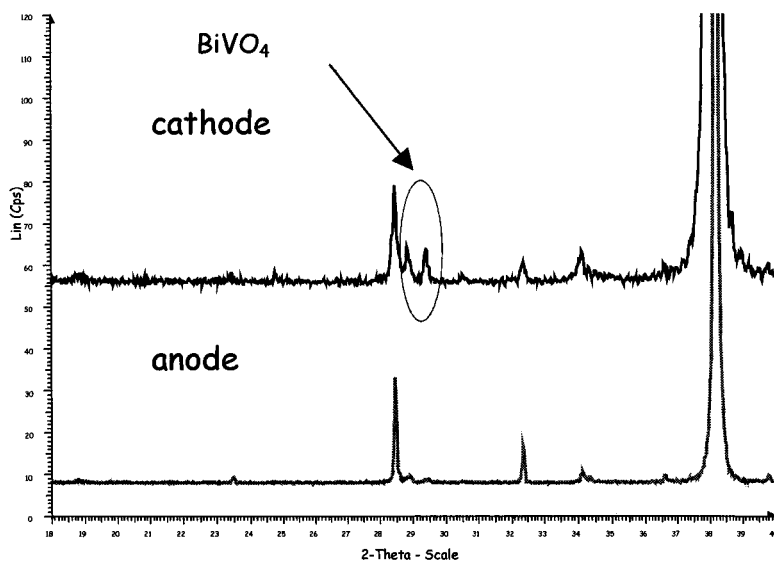


figure II-7 : diffractogramme de la surface couverte par la grille d'or de la membrane de BITAVOX.20 après échange

Aucune variation du diffractogramme par rapport à celui d'un échantillon non polarisé n'est observée sur la surface libre, aussi bien à l'anode qu'à la cathode. Par contre, des traces de  $\text{BiVO}_4$  sont à noter sous le collecteur de courant, que ce soit à la cathode ou à l'anode, révélant une dégradation du matériau sous le collecteur.

### **III- Caractérisation de membranes de BIMEVOX en fonctionnement par diffraction des neutrons**

Comme nous venons de le démontrer, les membranes de BIMEVOX se transforment sous courant, le transfert de l'oxygène est alors facilité. Cette transformation semble réversible, tout au moins loin du collecteur de courant. Cette expérience confirme les résultats obtenus par diffraction des rayons X à l'ESRF sur la ligne BM16 sur le même type de membrane. Trois compositions, le BIBIVOX.02, le BICOVOX(PCF) et BICUVOX(PCF) ont été suivies par diffraction des rayons X sous polarisation. La cathode et l'anode ont été analysées à  $620^\circ\text{C}$ . Les plus grandes évolutions ont été observées sur le BIBIVOX.02, composition proche du composé parent, sous polarisation cathodique. La maille est conservée, mais ses paramètres évoluent. On observe une diminution du paramètre "a" et une augmentation du paramètre "c" lorsque la polarisation augmente. La même évolution est observée pour la composition  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  lorsque la phase est étudiée à  $330^\circ\text{C}$  sous atmosphère réductrice  $\text{H}_2/\text{N}_2$  avant qu'elle ne se transforme en sa forme réduite  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$  ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10,66}$ ) dans laquelle le vanadium se trouve au degré IV et au degré V [HUV96].

La structure de  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$  a été résolue à température ambiante par O. Joubert et col. [GAN95] (fig. III-1). Elle est très proche de celle de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

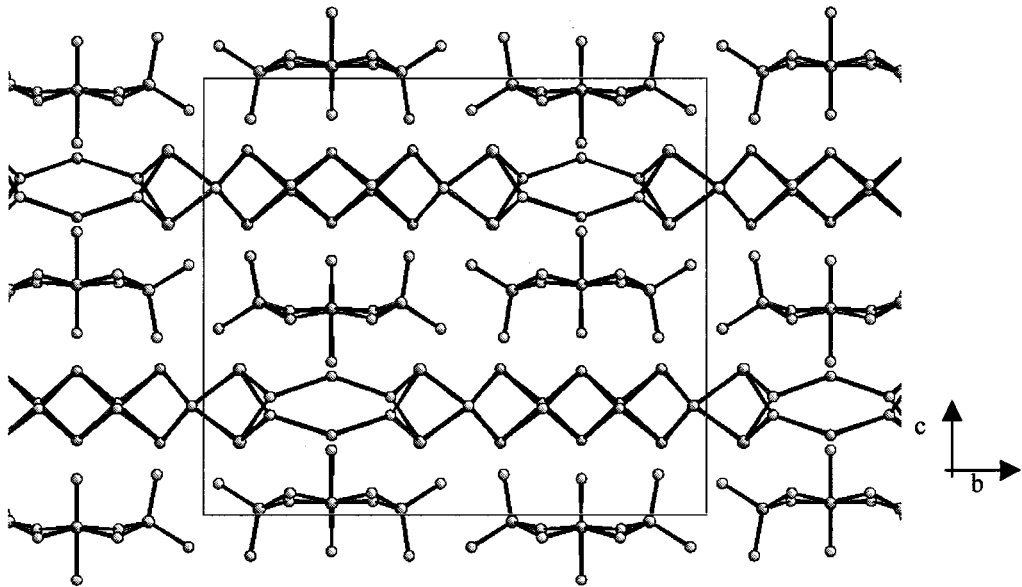


figure III-1 : structure idéalisée de  $\text{Bi}_6\text{V}_3\text{O}_{16}$

Les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$ , charpente de ces phases, sont maintenues mais sont très distordues. Les feuillets VO sont constitués de rubans suivant la direction a qui sont l'association d'un octaèdre  $\text{V}^{4+}$  entre deux tétraèdres  $\text{V}^{5+}$ .

Il semble donc qu'à la cathode, le matériau se réduise légèrement et devienne conducteur mixte, facilitant ainsi le transfert de l'oxygène. Une question se pose : cette transformation se limite-t-elle à la surface de la membrane ?

La différence de facteur de diffusion importante entre le bismuth (83 électrons) et l'oxygène (8 électrons) n'a pas permis d'extraire plus d'informations structurales de cette expérience. Par ailleurs, une forte orientation préférentielle des grains a été observée qui, de toute façon, aurait compliqué le traitement.

La diffraction des rayons X est une analyse de surface, et dans les conditions de l'expérience, une épaisseur maximale de  $5\mu\text{m}$  était analysée.

Afin d'atteindre ce qui se passe au cœur du matériau, la seule méthode envisageable est la diffraction neutronique. Cette fois-ci, avec des longueurs de diffusion de  $0,85 \cdot 10^{-12}$  cm pour le bismuth et  $0,58 \cdot 10^{-12}$  cm pour l'oxygène, nous devrions être en mesure de localiser les ions oxyde dans la structure. Par contre, le vanadium, avec une longueur de diffusion de  $-0,038 \cdot 10^{-12}$  cm, est transparent aux neutrons.

Une des contraintes de la diffraction neutronique est qu'elle nécessite une quantité de matière importante pour donner un signal exploitable. La première étape a donc été la conception et la préparation des échantillons.

### III.1 - Conception et préparation des échantillons

Pour cette étude, nous avons retenu deux compositions :  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et BICOVOX.10.

Deux types d'échantillons ont été préparés (fig. III-2) :

- un cermet composé de 20 % en volume d'or,
- un échantillon constitué de 50% d'électrolyte et 50% de cermet à 40 % d'or en volume.

Afin de simuler la transformation de l'électrolyte en matériau d'électrode, nous avons opté pour le cermet contenant 20% en volume d'or pour lequel il n'y avait pas de percolation électronique.

Pour étudier l'évolution du matériau à l'interface électrode/électrolyte, nous avons choisi l'échantillon composé à moitié d'un électrolyte pur et à moitié d'un cermet contenant 40% en or en volume pour lequel la percolation électronique était assurée.

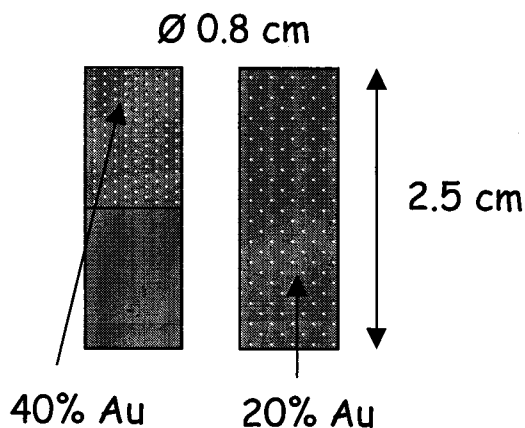


figure III-2 : vue schématique des deux types d'échantillons étudiés par diffraction des neutrons

Pour réaliser un échantillon composé pour moitié d'un électrolyte pur et pour moitié d'un cermet contenant 40% en volume d'or, on procède de la façon suivante. Pour la partie électrolyte, on utilise un mélange de 70% en volume de poudre attritée et 30% en volume de poudre non attritée. Pour la partie cermet, on réalise un mélange contenant 40% en volume de poudre d'or et 60% en volume d'électrolyte. A ce mélange est ajouté de la cellulose qui représente 40% du volume, pour obtenir un cermet poreux. Afin de permettre l'adhésion de la partie électrode sur la partie électrolyte une couche intermédiaire constituée de 70% de cermet et 30% de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  a été déposée entre les deux parties.

L'échantillon est ensuite mis en forme à l'aide d'une presse uniaxiale, avant d'être pressé isostatiquement à 1500 bars. Il subit ensuite le cycle de frittage suivant :

- montée de la température ambiante jusqu'à 250°C à la vitesse de 30°C.h<sup>-1</sup>
- palier à 250°C de 8h,
- montée de 250°C jusqu'à 450°C à la vitesse de 40°C.h<sup>-1</sup>,
- palier à 450°C de 1h,
- montée de 450°C jusqu'à 750°C à la vitesse de 120°C.h<sup>-1</sup>,
- palier à 750°C de 1h,
- descente de 750°C jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 180°C.mn<sup>-1</sup>

Pour réaliser un échantillon composé uniquement d'un cermet contenant 20% en volume d'or, on procède de la manière suivante. On réalise un mélange contenant 20% en volume de poudre d'or et 80% en volume d'électrolyte. Dans ce cas, aucun ajout de cellulose n'est fait.

L'échantillon est mis en forme de la même façon que précédemment et subit ensuite le cycle de frittage suivant :

- montée de la température ambiante jusqu'à 720°C à la vitesse de 120°C.h<sup>-1</sup>
- palier à 720°C de 1h,
- descente de 720°C jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 120°C.mn<sup>-1</sup>

Après frittage les échantillons mesurent 2,5cm de hauteur pour un diamètre de 0,8cm. Une image obtenue par microscopie électronique à balayage du cermet Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>/or20% est reportée sur la figureIII-3.

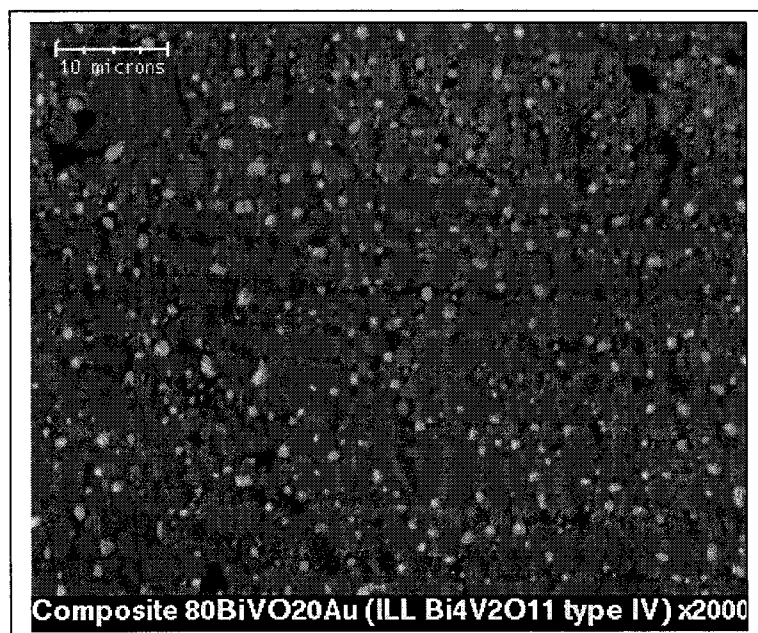


figure III-3 : image MEB du cermet Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>/or20%

Elle révèle une taille de grain de l'ordre de 2 à 5  $\mu\text{m}$ . Les grains d'or se situent aux joints de grains et il n'y a pas percolation. Un serpentin en or a ensuite été collé sur chaque face à l'aide d'une laque d'or et connecté à deux fils en or pour les arrivées de courant.

### III.2- Diffraction des neutrons

L'analyse par diffraction des neutrons a été réalisée sur D1B à l'ILL. Une vue schématique de D1B est reportée sur la figure III-4a ainsi qu'une photographie du four et du compteur sur la figure III-4b.

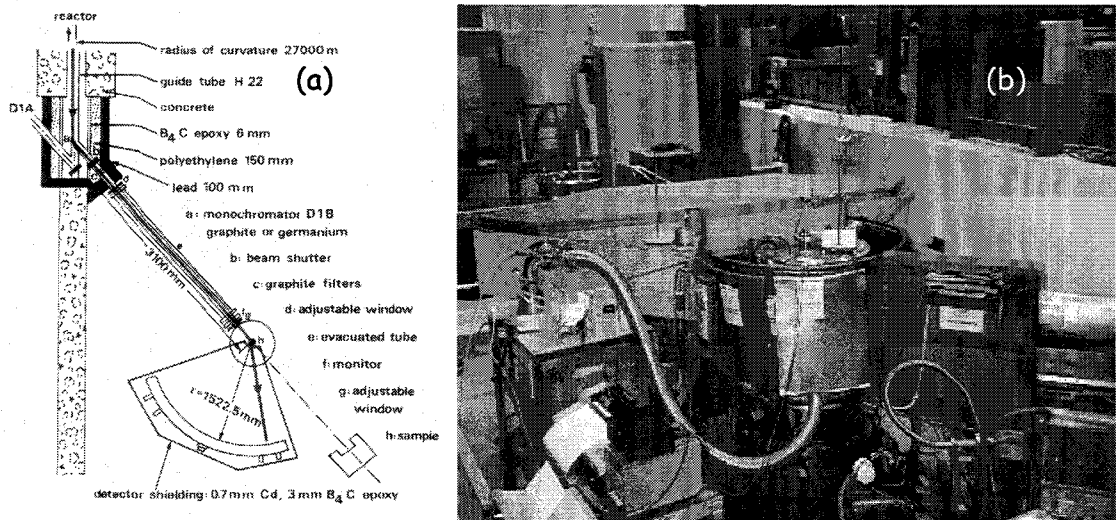


figure III-4 : (a) vue schématique de D1B; (b) photographie du four et des compteurs

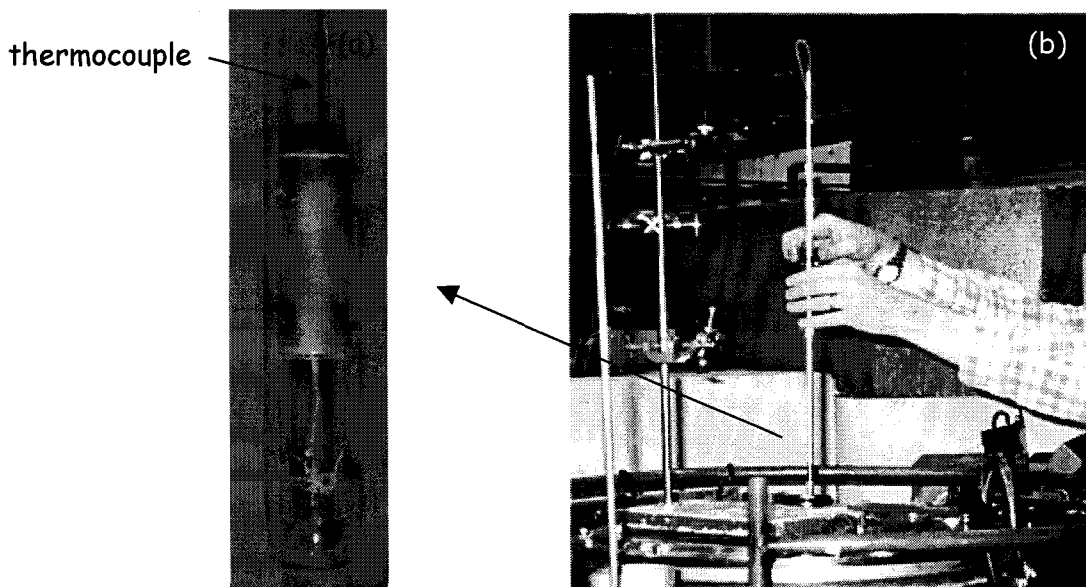


figure III-5 : (a) vue rapprochée du tube; (b) introduction du tube porte échantillon

Un four cylindrique en vanadium a été utilisé. La cellule (cylindre de céramique +collecteurs de courant) est introduite dans un tube ouvert en quartz (fig. III-5a). Celui-ci est lui-même introduit dans le four et maintenu à l'aide d'un joint torique pour permettre au four de fonctionner sous vide tout en laissant l'échantillon sous air (fig. III-5b). Un thermocouple de contrôle a été placé à la surface de l'échantillon. Nous avons choisi de travailler à 620°C, température étudiée lors de l'expérience à l'ESRF.

Dans le temps limité des expériences de l'ILL, nous n'avons pu analyser que trois échantillons : deux cermets à 20% d'or, de composition  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et BICOVOX.10 respectivement, et un échantillon 50% cermet-50% électrolyte de composition  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

La taille du faisceau était de 2cm en hauteur et 1cm en largeur. D1B est équipé d'un multidétecteur  $^3\text{He}/\text{Xe}$  qui comporte 400 cellules espacées de  $0,2^\circ$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés de  $7,5$  à  $87,3^\circ$  toutes les dix minutes avec une longueur d'onde de  $1,28\text{\AA}$ .

### III.3- Résultats

#### III.3.1- Cermet $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ -Au 20%

L'intensité étant imposée, nous avons suivi l'évolution du potentiel au cours de l'expérience (fig. III-6). La valeur élevée du potentiel s'explique sans doute par la mauvaise compacité des membranes.

Nous avons tout d'abord progressivement augmenté l'intensité jusqu'à 100mA. Après 4 heures de travail sous 100mA aucune modification n'a été relevée sur les diffractogrammes.

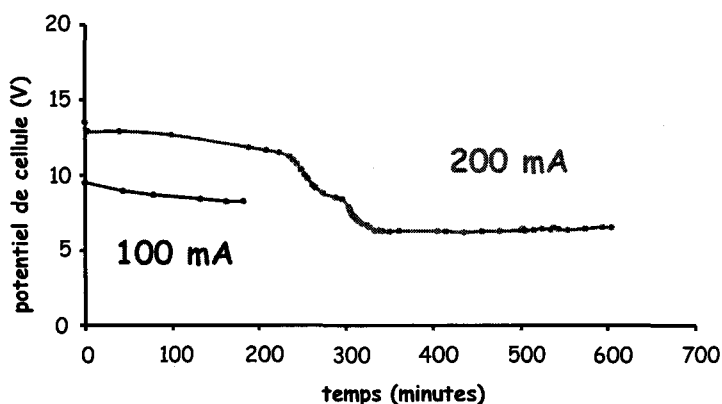


figure III-6 : évolution du potentiel en fonction du temps et suivant l'intensité imposée pour l'échantillon  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ -Au20%

L'intensité du courant traversant l'échantillon a ensuite été portée à 200mA. Après 4 heures d'expériences, nous avons remarqué une chute soudaine du potentiel de cellule. Après 30 minutes, ce potentiel s'est stabilisé pour rediminuer et atteindre un plateau. Parallèlement à cette chute de potentiel, nous avons remarqué une évolution des diffractogrammes (fig. III-7). Les astérisques sur la figure correspondent aux pics de l'or. Ils n'ont pas évolué au cours de l'expérience, ce qui nous a permis de confirmer le maintien de la température de la cellule à la valeur de la consigne.

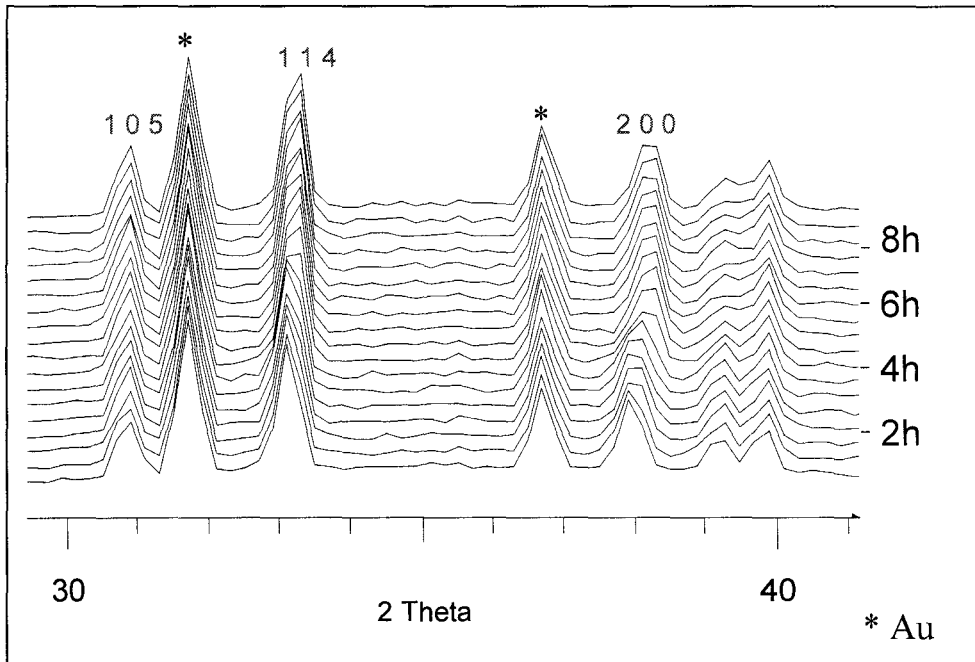


figure III-7 : évolution des diffractogrammes au cours de la polarisation sous 200mA pour l'échantillon  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}\text{-Au}20\%$

L'affinement séquentiel des paramètres de maille à l'aide du programme Fullprof [CAR98] a conduit à l'évolution reportée sur la figure III-8. Trois diagrammes consécutifs, mesurés pendant 10 minutes, ont été additionnés pour augmenter la statistique.



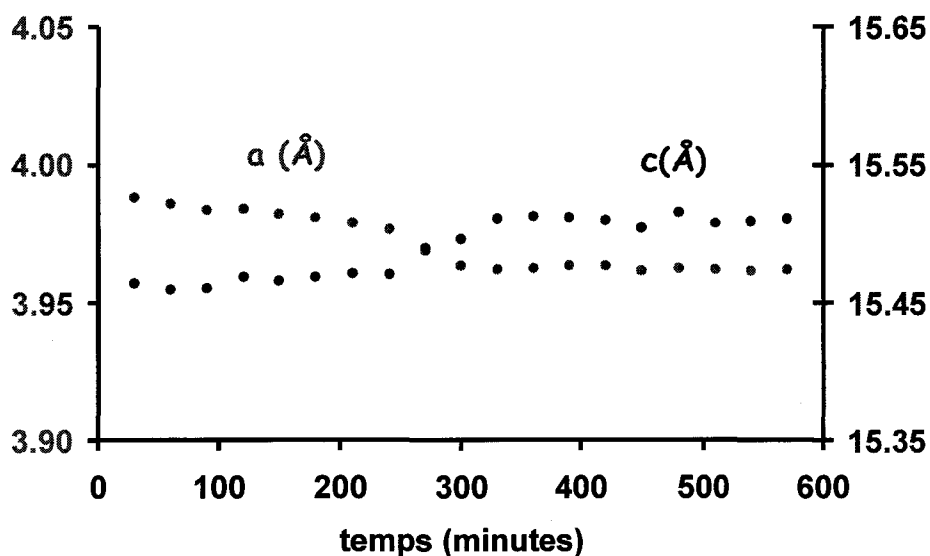


figure III-8 : évolution des paramètres de maille de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Comme dans le cas des mesures réalisées à l'ESRF, le paramètre "a" diminue au cours de l'expérience alors que le paramètre "c" augmente pour atteindre un plateau.

Afin d'extraire plus d'information sur l'évolution de la structure du matériau, un diagramme a été enregistré pendant 3 heures avant polarisation. Ces données ont permis d'affiner le modèle structural avant polarisation. Les données obtenues à 200mA après 6 heures d'expériences (2<sup>ème</sup> plateau) ont été additionnées et affinées.

La structure de la forme haute température de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ,  $\gamma$ , a été résolue à 670°C par combinaison des données de diffraction X, collectées sur monocristal, et de données de diffraction des neutrons collectées sur D1A sur poudre [VAN02b].  $\gamma$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  cristallise dans le groupe d'espace  $I4/mmm$ . La figure III.9 schématise sa structure.

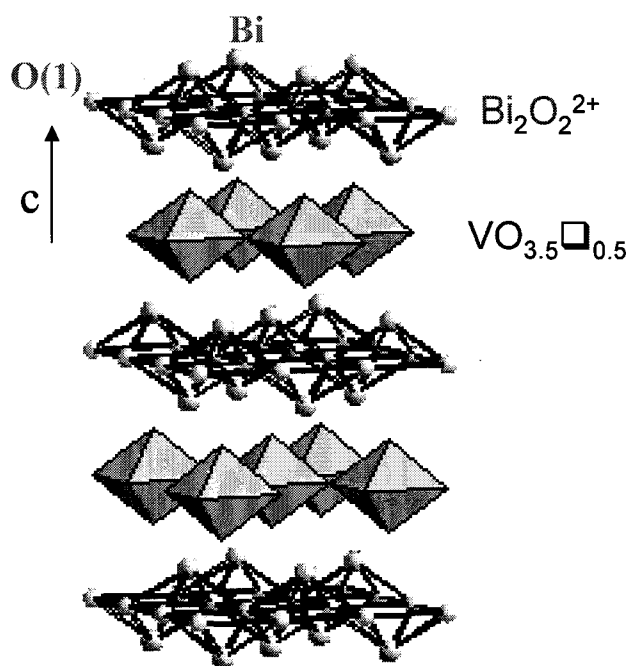


figure III-9 : structure de  $\gamma$ -  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Pour prendre en compte l'ensemble des densités électroniques et de nucléons, la plupart des sites cristallographiques sont éclatés. Les atomes de bismuth se répartissent sur deux sites Bi(1) en  $4e(0, 0, 0,1740(3))$  et Bi(2)  $(0,55(2), 0,55(2), 0,1629(4))$  occupés à 50% et 12,5% respectivement. Le vanadium occupe une position 8h  $(0,030(7), 0,030(7), 1/2)$ , à 25%. Les oxygènes des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  sont placés en position 4d  $(0, 1/2, 1/4)$ . Ils présentent une très faible agitation thermique et constituent la charpente de la structure. Les oxygènes dans l'environnement du vanadium occupent deux sites. O(2), en position apicale, est éclaté sur un site de type 16n de coordonnées  $(0, 0,134(3), 0,4068(4))$  avec une occupation de 23,8%. O(3), en position équatoriale, occupe une position de type 16n de coordonnées  $(0, 0,431(4), 0,0335(6))$  avec une occupation de 19,8%.

Nous sommes partis de ce modèle pour l'affinement de nos données avant polarisation et sous une polarisation de 200mA. Le vanadium étant transparent aux neutrons, leur position a été bloquée à celle obtenue lors de l'étude précédente.

Les cartes de densités électroniques obtenues par calcul de la transformée de Fourier différence des facteurs de structure en cote  $x=0$  après n'avoir placé que les atomes de Bi et les sites O(1) avant polarisation et sous 200mA sont reportées sur la figure III-10.

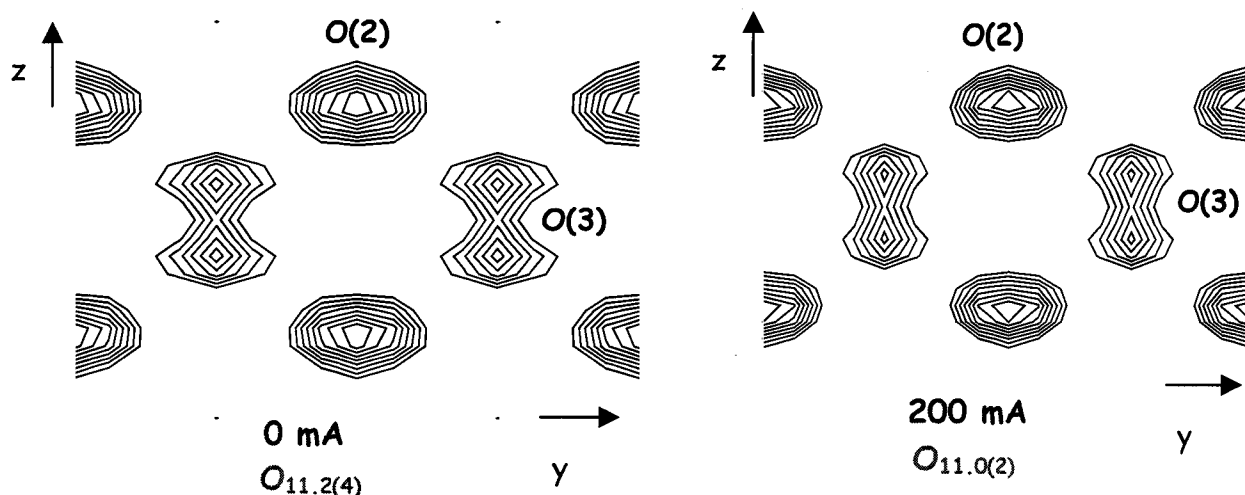


figure III-10 : carte de densité électronique de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  avant polarisation et sous une polarisation de 200mA

Elles sont très semblables et démontrent que, malgré l'évolution des paramètres de maille, la structure est conservée sous polarisation.

Les coefficients d'agitation thermique des sites Bi(1) et Bi(2) d'une part, O(2) et O(3) d'autre part, ont été contraints aux mêmes valeurs. La même démarche avait été utilisée par Vannier et col. pour la poudre [VAN02b].

Les mêmes sites O(2) et O(3) que ceux obtenus sur la poudre, ont été introduits dans l'affinement. Les résultats, après convergence, sont donnés dans les tableaux III-1 et III-2.

atome	Site	occupation	x	y	z	$U_{\text{iso}}(\text{\AA}^2)$
Bi(1)	4e	0,5	0	0	0,169(3)	0,020(4)
Bi(2)	16m	0,125	0,078(6)	0,078(6)	0,166(3)	0,020(4)
V	8h	0,25	0,030	0,030	$\frac{1}{2}$	0,048
O(1)	4d	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,035(3)
O(2)	16n	0,250(2)	0	0,147(6)	0,41(1)	0,07(1)
O(3)	16n	0,200(8)	0	0,431(10)	0,036(2)	0,07(1)
Rp=2,11 Rwp=2,77 Rexp=1,30 Rbragg=7,15 Rf=9,75						
a=3,9934(6) c=15,448(3)						

tableau III-1 : Modèle structural de  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  avant polarisation

Les taux d'occupation des sites O(2) et O(3), ne peuvent dépasser 25%. L'occupation du site O(2) atteint 25% avant polarisation. Nous l'avons contrainte à 25%

dans l'affinement des données sous polarisation, une valeur légèrement supérieure à 25% était obtenue sans cette contrainte.

atome	Site	occupation	x	y	z	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
Bi(1)	4e	0,5	0	0	0,173(2)	0,018(5)
Bi(2)	16m	0,125	0,078(5)	0,078(5)	0,163(3)	0,018(5)
V	8h	0,25	0,03	0,03	$\frac{1}{2}$	0,048
O(1)	4d	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,031(3)
O(2)	16n	0,25	0	0,140(5)	0,406(1)	0,069(8)
O(3)	16n	0,19(5)	0	0,429(8)	0,034 (2)	0,069(8)
Rp=2,12 Rwp=2,89 Rexp=1,09 Rbragg=5,40 Rf=6,68						
a=3,9647(6) c=15,514(4)						

tableau III-2 : Modèle structural de  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  sous 200mA

L'affinement conduit dans chaque cas à de très bons facteurs d'accord. La stœchiométrie totale en oxygène passe de 11,2(4) à 11,0(2). Malgré les incertitudes obtenues sur ces valeurs, une tendance à la diminution de la stœchiométrie en oxygène est confirmée. Au cours de la polarisation le matériau se réduit légèrement.

Après arrêt de la polarisation, le diagramme initial n'a pas été retrouvé tout de suite. Un recuit à 700°C a été nécessaire pour obtenir un diagramme identique à l'initial (fig. III-11).

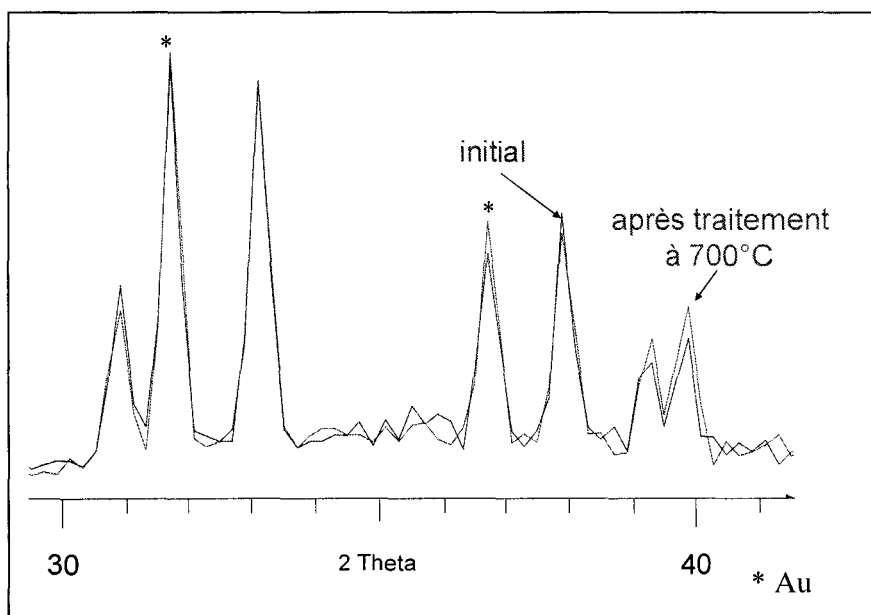


figure III-11 : comparaison des diagrammes avant polarisation et après recuit à 700°C

### III.3.2- Cermet BICOVOX-Au 20%

Les diffractogrammes obtenus pour une membrane BICOVOX.10 à 20% d'or en volume sont reportés sur la figure III-12.

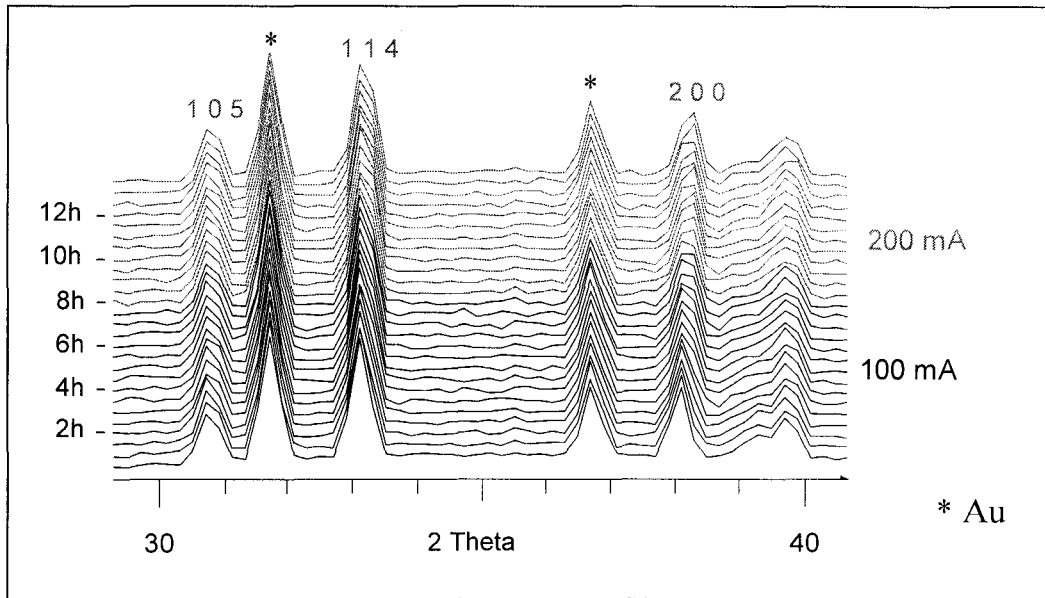


figure III-12 : évolution des diffractogrammes de BICOVOX au cours de l'expérience

Dans ce cas, après 4 heures de polarisation sous 100mA, une évolution est observée. L'évolution des paramètres de maille en fonction du temps est reportée sur la figure III-13. Une légère diminution du paramètre a et une augmentation du paramètre c sont observées. Ces variations sont nettement moins importantes que dans le cas du composé non dopé. A 200mA aucune variation supplémentaire des paramètres n'est observée.

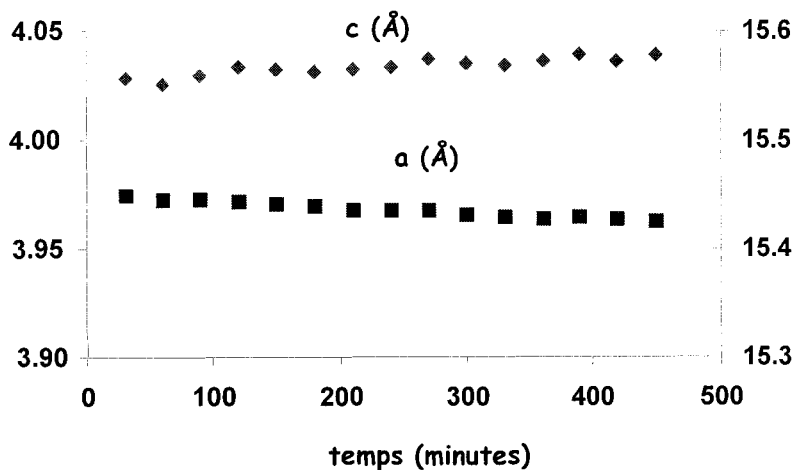


figure III-13 : évolution des paramètres de maille a et c de BICOVOX

De la même façon, que pour la cellule  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , avant polarisation, un diagramme a été enregistré pendant 3 heures. Les diagrammes obtenus pendant les 2 heures et 40 minutes de polarisation à 200mA ont été additionnés.

Les cartes de densités électroniques obtenues par calcul de la transformée de Fourier différence des facteurs de structure en cote  $x=0$  après avoir introduit le bismuth et le site  $O(1)$  dans l'affinement sont reportées sur la figure III-14.

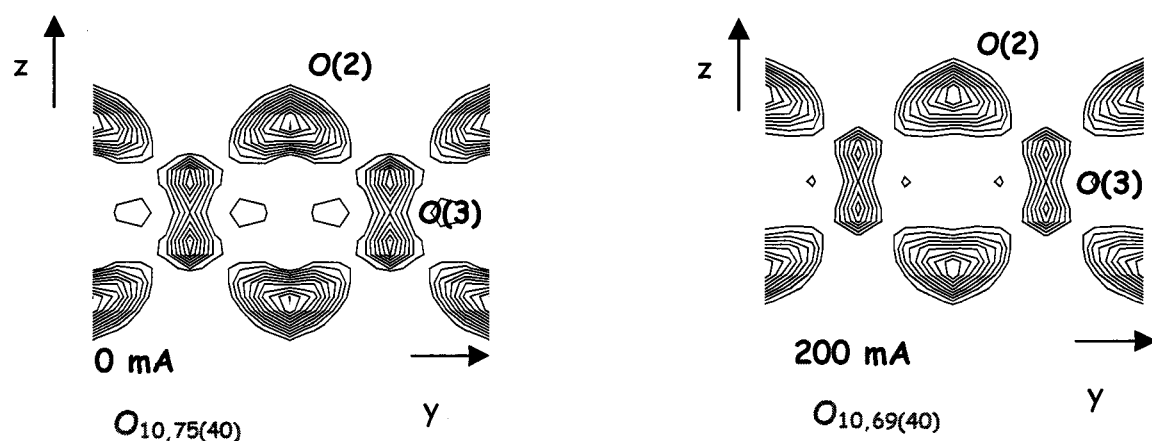


figure III-14 : carte de densité électronique de BICOVOX avant polarisation et sous une polarisation de 200mA

Comme précédemment, que ce soit avant polarisation ou sous polarisation, ces cartes sont proches. Elles ressemblent à celles obtenues pour le composé non dopé, cependant, la densité de nucléons correspondant au site apical est en forme de "cœur".

Pour prendre en compte toute la densité de nucléon correspondant à ce site, le site  $O(2)$  a été éclaté en deux sites  $O(21)$  et  $O(22)$ . La somme des occupations de ces sites a été contrainte pour avoir 4 atomes dans ces sites. De la même façon, que pour l'échantillon précédent, les coefficients d'agitation thermique correspondant aux sites  $\text{Bi}(1)$  et  $\text{Bi}(2)$  d'une part et  $O(21)$ ,  $O(22)$  et  $O(3)$  d'autre part, ont été contraints égaux.

10% de cobalt ont été placés en site vanadium. Comme précédemment, la position de ce site a été bloquée à celle obtenue lors de l'étude combinée sur poudre par diffraction des rayons X et des neutrons. Les résultats de l'affinement sont reportés dans les tableaux III-3 et III-4.

atome	Site	occupation	x	y	z	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
Bi(1)	4e	0,5	0	0	0,172(4)	0,030(7)
Bi(2)	16m	0,125	0,055(9)	0,055 (9)	0,165 (5)	0,030(7)
V	8h	0,224	0,030	0,030	$\frac{1}{2}$	0,048
Co	8h	0,024	0,030	0,030	$\frac{1}{2}$	0,048
O(1)	4d	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,041(4)
O(21)	16n	0,181(2)	0	0,18 (2)	0,414(3)	0,07(1)
O(22)	4e	0,27 (6)	0	0	0,039(5)	0,07(1)
O(3)	16n	0,172(6)	0	0,418(8)	0,033(2)	0,07(1)
Rp=2,06 Rwp=2,88 Rexp=1,31 RBragg=5,81 Rf=7,81						
a=3,9739(6) c=15,550(3)						

tableau III-3 : Modèle structural de BICOVOX avant polarisation

atome	Site	occupation	x	y	z	$U_{iso}(\text{Å}^2)$
Bi(1)	4e	0,5	0	0	0,174(3)	0,030(8)
Bi(2)	16m	0,125	0,06(1)	0,06(1)	0,162(4)	0,030(8)
V	8h	0,224	0,030	0,030	$\frac{1}{2}$	0,048
Co	8h	0,024	0,030	0,030	$\frac{1}{2}$	0,048
O(1)	4d	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0,047(4)
O(21)	16n	0,17(2)	0	0,19 (2)	0,413(3)	0,068(10)
O(22)	4e	0,31(5)	0	0	0,0392(5)	0,07(1)
O(3)	16n	0,170(6)	0	0,419(8)	0,029(2)	0,07(1)
Rp=2,07 Rwp=2,80 Rexp=1,02 RBragg=6,04 Rf=9,37						
a=3,9627(6) c=15,581(3) $\alpha=90$						

tableau III-4 : Modèle structural de BICOVOX sous 200mA

Sous polarisation, le modèle structural est également conservé, et la stoechiométrie en oxygène passe de 10,75(40) à 10,69(40) confirmant malgré l'incertitude, une légère réduction du site (V,Co) au cours de la polarisation.

### III.3.3- $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (40%or vol)

De la même façon, nous avons suivi l'interface électrolyte pur ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ )-cermet. La cellule a été placée de telle sorte que l'interface soit au centre du faisceau qui rappelons le, faisait 2cm de hauteur. Le cermet contenait 40% en volume d'or pour assurer la percolation électronique. L'affinement des données obtenues avant polarisation a conduit à une fraction volumique en or de 21%, confirmant ainsi la position centrale de l'interface.

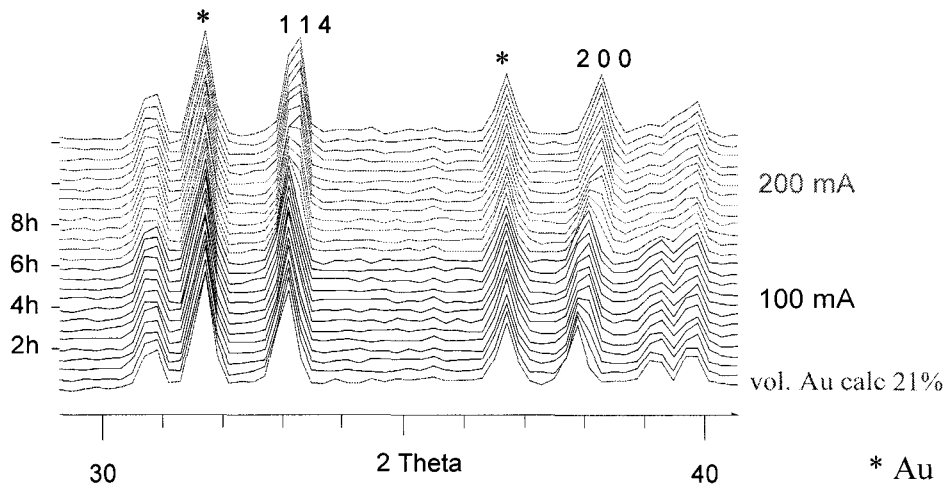


figure III-15 : évolution des diffractogrammes au cours de l'expérience

Les diffractogrammes enregistrés toutes les 30 minutes en fonction de la polarisation sont reportés sur la figure III-15.

Une évolution nette des réflexions 200 et 114 est observée. Les diagrammes obtenus avant polarisation, après polarisation à 100mA et après polarisation à 200mA sont reportés sur la figure III-16.

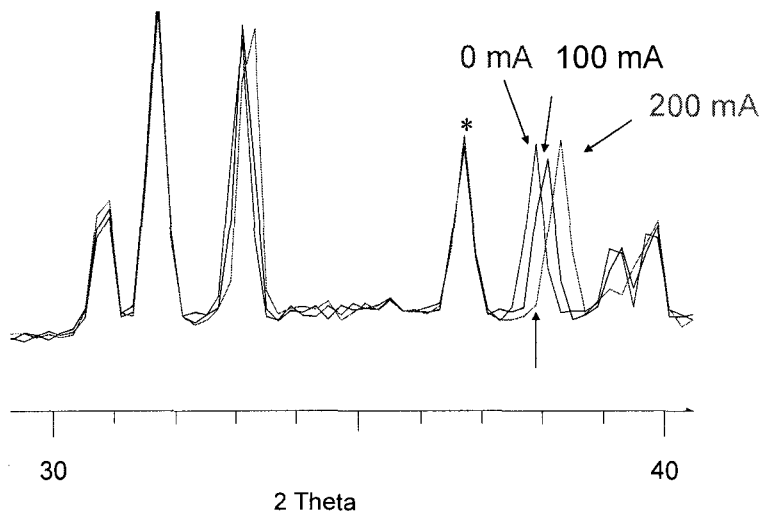


figure III-16 : diffractogrammes sous 0, 100 et 200mA enregistré à l'interface électrolyte pur ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ )- cermet 40% en or

La flèche indique la position du pic 200 avant polarisation. La largeur à mi-hauteur des pics reste la même quelle que soit la polarisation. Si la partie cermet évoluait indépendamment de la partie électrolyte, un élargissement des pics de Bragg devrait être observé, or ce n'est pas le cas. Il semble donc que, sous polarisation, non seulement la surface composite se transforme, mais un volume important de la membrane aussi.



### III.3.4- Echantillons après expérience

Les photos des cellules après analyses sont reportées sur la figure III-17.

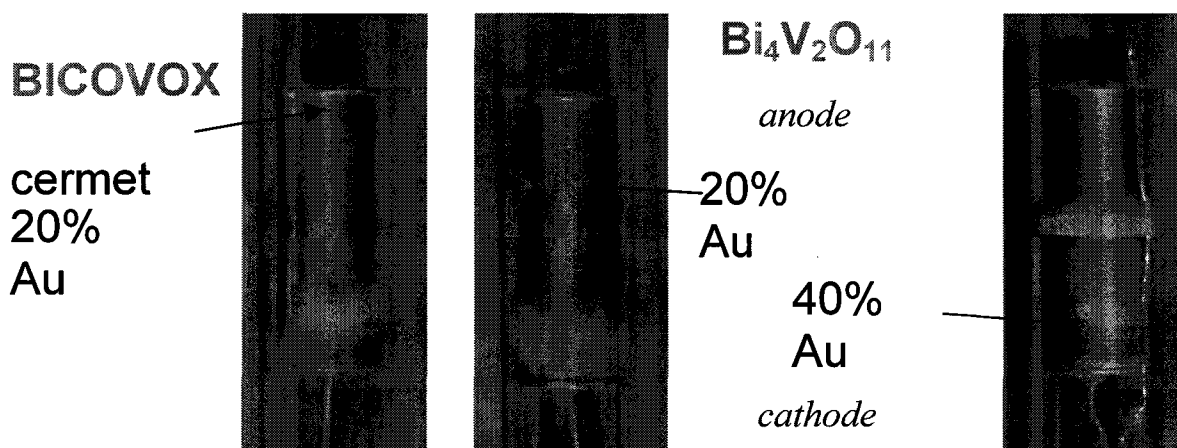


figure III-17 : cellules après polarisation

Bien qu'aucune dégradation n'ait été observée au cours des expériences, nous avons remarqué après expériences lors du démontage des cellules, un halo gris déposé sur la paroi du tube en quartz, au niveau de la cathode. A part ce dépôt, les cellules semblaient, dans tous les cas, ne pas avoir évolué. Une image obtenue par microscopie optique, et une image obtenue par microscopie électronique à balayage sont reportées sur la figure III-18. L'analyse EDS a mis en évidence la présence de bismuth.

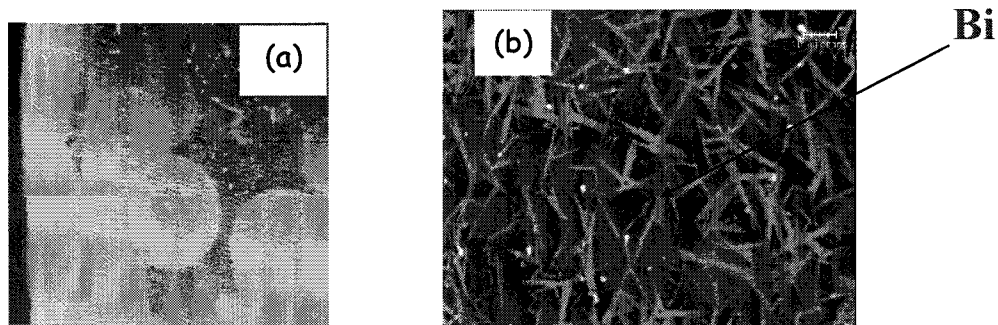


figure III-17 : (a) image au microscope optique; (b) image au MEB du dépôt observé après expérience sur la paroi du tube en quartz

Sous polarisation, les membranes de BIMEVOX se réduisent légèrement et deviennent perméables à l'oxygène. La structure du matériau est conservée et la stœchiométrie initiale en oxygène est retrouvée après polarisation. Cependant un dépôt de bismuth au niveau de la cathode a été constaté sur les parois des tubes en quartz utilisés pour l'expérience de diffraction des neutrons. Il semble donc que sous courant, en absence d'oxygène, le matériau se dégrade.

## Conclusion

La caractérisation d'une membrane de composition BITAVOX.20 par spectroscopie d'impédance complexe à trois électrodes a permis de confirmer les observations de B. Boukamp sur BICUVOX.10. Sous polarisation cathodique la résistance de l'électrode diminue lorsque la polarisation augmente. Elle diminue également sous polarisation anodique, mais beaucoup moins.

La polarisation d'une membrane sous atmosphère d'oxygène  $^{18}\text{O}$  a montré que le transfert de l'oxygène n'était pas limité aux points triples collecteur de courant/ BIMEVOX/ gaz, mais se faisait directement à la surface du BIMEVOX libre. Cette expérience confirme le bon comportement de cette phase en tant que matériau de cathode. Le transfert à l'anode, par contre, semble plus difficile. En absence de courant, l'échange d'oxygène en surface est quasi nul, c'est une réduction partielle du vanadium +V, en vanadium +IV sous polarisation qui permet d'expliquer le transfert en condition de fonctionnement. Cette transformation est confirmée par diffraction de neutrons.

Sous polarisation, la structure du BIMEVOX est maintenue, mais une légère diminution de la stoechiométrie en oxygène accompagne l'évolution des paramètres de maille. La transformation ne se limite pas à la surface, tout l'électrolyte semble se transformer sous courant. Par ailleurs, l'évolution des diffractogrammes montre qu'un plateau, caractéristique d'un état stationnaire, est atteint après quelques heures sous polarisation. De plus la phase initiale est facilement retrouvée après un traitement thermique.

Néanmoins, si aucune dégradation n'est visible après expérience et cela quelle que soit l'expérience, l'analyse par diffraction X a révélé l'apparition de  $\text{BiVO}_4$  sous le collecteur de courant pour la membrane échangée sous atmosphère marquée, alors que la surface de BIMEVOX qui n'était pas recouverte est restée intacte. La présence de bismuth sur les tubes de quartz au niveau de l'interface entre la cathode et l'électrolyte est inquiétante.

L'application de ces membranes nécessite une stabilité sur de longues durées. La stabilité des BIMEVOX et leur utilisation sur de longues périodes font l'objet du chapitre suivant.

## Chapitre 3

### Stabilité des BIMEVOX et évolution d'une membrane sous courant imposé à base de BITAVOX.20

Les BIMEVOX dérivent du composé parent  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  par substitution partielle du vanadium par un métal (ME). Non seulement le cuivre et le cobalt peuvent substituer le vanadium mais aussi une large gamme d'éléments tels que des alcalins, des alcalino-terreux, des métaux de transition etc.... Ces éléments sont reportés dans le tableau 1, le bismuth lui-même peut se placer dans le site vanadium et les solutions solides BIMEVOX s'étendent généralement au sein d'un ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Me}_x\text{O}_y$ .

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
An	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

tableau 1 : Eléments conduisant par substitution du vanadium à la stabilisation d'une structure de type BIMEVOX (■)

Suivant la température, le composé parent présente 3 polymorphes, une forme  $\alpha$  stable de l'ambiante à  $450^\circ\text{C}$ , une forme  $\beta$  stable entre  $450^\circ\text{C}$  et  $570^\circ\text{C}$  et une forme  $\gamma$  stable au dessus de  $570^\circ\text{C}$  jusqu'à la fusion ( $850^\circ\text{C}$ ).

Selon la nature du dopant et son taux, les formes  $\beta$  et  $\gamma$  peuvent aussi être stabilisées à température ambiante. Cependant ces formes sont plus ou moins stables. Les alcalins et alcalino-terreux notamment sont très peu stables. Des domaines de solution solide différents sont obtenus suivant la vitesse de refroidissement des phases. Les domaines de solution solide correspondant aux phases BICUVOX et BICOVOX [LAZ95] sont reportés sur la figure 2a,b. Pour le BICUVOX, le domaine de solution solide a été obtenu par refroidissement lent à une vitesse de  $3^{\circ}\text{C}/\text{h}$  de  $770^{\circ}\text{C}$  à  $470^{\circ}\text{C}$  puis à une vitesse de  $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$  de  $470$  à  $30^{\circ}\text{C}$ . Pour le BICOVOX les phases ont été refroidies de  $800^{\circ}\text{C}$  à  $25^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de  $20^{\circ}\text{C}/\text{h}$ .

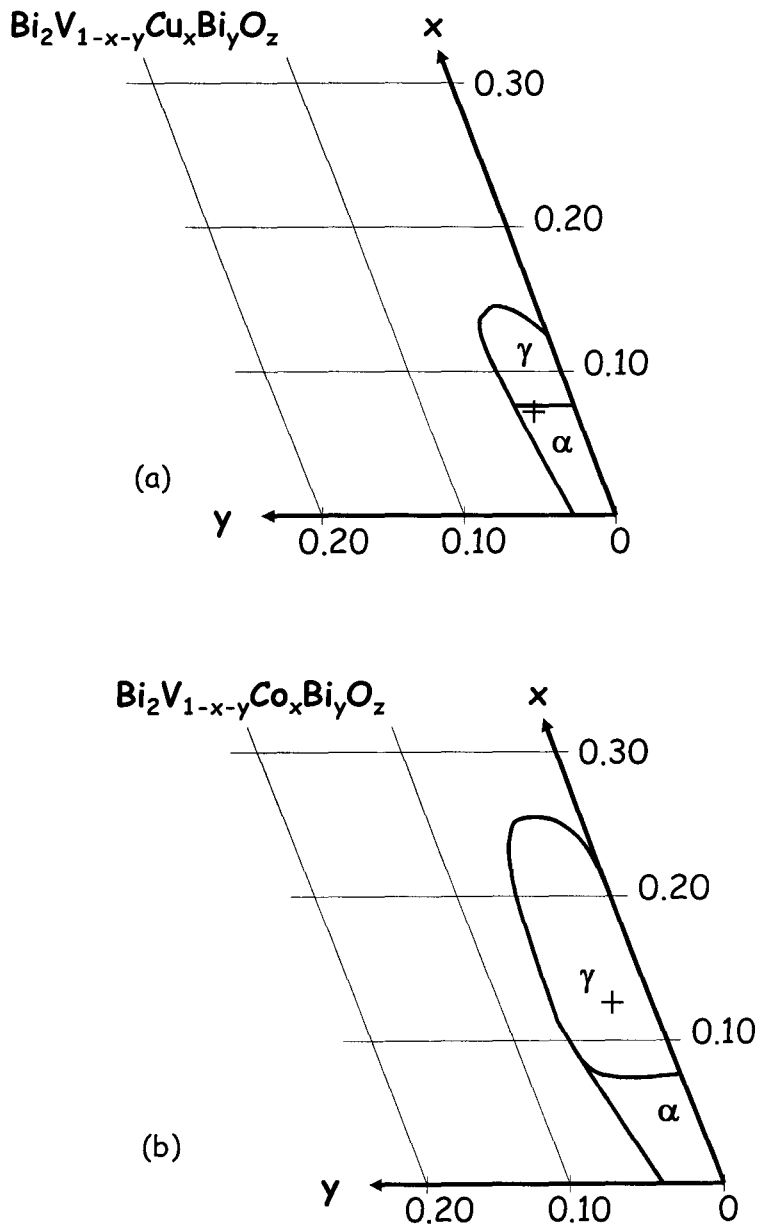


figure 2 : domaines de solution solide correspondant aux phases BICUVOX(a) et BICOVOX(b)

Les phases BICUVOX et BICOVOX ont été sélectionnées pour la mise au point d'un générateur céramique à oxygène dans le cadre d'un contrat de programme de recherche (CPR) avec l'Air Liquide. Des lots de 100kg de BICUVOX et BICOVOX ont été préparés par la Pharmacie Centrale de France (PCF). Les compositions de ces phases correspondent aux points indiqués par une astérisque sur les figures 2a,b.

Des cellules ont été préparées par Guillotin au SPCTS à Limoges par coulage en bande. Une électrode constituée d'un cermet BIMEVOX/or a été disposée sur chaque surface par sérigraphie. Ces cellules ont ensuite été testées par M. Guillodo au LEPMI à Grenoble [GUIO1a].

Lors de l'étude de l'optimisation du frittage du BICUVOX, réalisé par Guillotin, une dégradation partielle du matériau a été observée avec apparition d'une phase supplémentaire plus riche en bismuth. Cette décomposition a été ensuite confirmée par M. Guillodo après analyse des membranes ayant subi un test de polarisation prolongée.

Les poudres fournies par PCF étaient apparemment pures mais leur composition s'est avérée être en dehors du domaine de stabilité de la solution solide obtenue pour un refroidissement lent. Les dégradations observées sont vraisemblablement liées à une métastabilité des phases PCF qui, après refroidissement lent, conduisent à un mélange d'une phase  $\gamma$ -BIMEVOX et d'une phase plus riche en bismuth.

En reprenant l'étude de frittage sur une phase BICUVOX.10 synthétisée au LCPS, Guillotin n'a plus observé cette évolution. Néanmoins, M. Guillodo a remarqué, après les tests électrochimiques sur le BICUVOX.10 une dégradation du matériau aux électrodes, avec apparition de  $\text{BiVO}_4$  aux interfaces électrode/électrolyte et formation de  $\text{CuO}$ . Dans le cas du BICOVOX, une zone poreuse est apparue à l'interface électrolyte/anode. Cette porosité a été attribuée à un dégagement de l'oxygène dû à une délocalisation de la réaction d'électrode.

Suivant le dopant, le domaine de stabilité thermique des BIMEVOX varie fortement. Le BICUVOX et le BICOVOX fondent vers  $850^\circ\text{C}$ , alors que le point de

fusion des BIMEVOX de degré +V est plus élevé. En outre, le domaine de stabilité en fonction de la température dépend du dopant et les dopants au degré +V présentent les domaines les plus étendus.

Dans ce dernier chapitre, nous avons donc repris l'étude des BIMEVOX en nous intéressant dans un premier temps à l'étude du retrait de la poudre BIMEVOX pour plusieurs dopants afin de déterminer les conditions de frittage des céramiques. Suivant la valence du métal dopant (ME), deux groupes de BIMEVOX se distinguent nettement.

Ensuite nous avons effectué des recuits de longue durée, 4 à 7 semaines à 450 et 500°C, pour vérifier leur stabilité.

Cela nous a amené à choisir une composition : BITAVOX.20. Cette composition a enfin été testée sur de "longues" durées comme membrane pour un générateur céramique à oxygène.

## I- Conditions de frittage des BIMEVOX

Une étude dilatométrique du retrait de la poudre lors du frittage de pastille céramique à base de BIMEVOX a été réalisée sur un dilatomètre Linseis L75. L'objectif était de mettre en évidence l'influence de la nature du dopant sur le frittage de ces matériaux et, à partir de cette étude, pouvoir fixer les conditions de frittage adaptées à chaque dopant afin de nous permettre d'élaborer des échantillons de compacité et microstructures comparables.

### I.1- Synthèse des poudres

Les poudres de départ, utilisées dans cette étude, ont été préparées au laboratoire selon la formule  $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_z$ .

Le tableau I-1 rassemble les dopants Me utilisés, à partir des oxydes de métaux correspondants, et leurs taux de substitution. Ces taux ont été choisis en fonction de la stabilité de la phase  $\gamma$  et de la conductivité électrique. A titre de comparaison, nous avons inclu dans notre étude le composé de base  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

Me	Co	Cu	Ni	Zn	Mn	Nb	Sb	Ta
$\gamma(\%)$	10	10	10	10	10 ; 15 ; 20	25	15	10 ; 20

tableau I-1 : taux de substitution et dopants étudiés pour l'optimisation des conditions de frittage

La synthèse des BIMEVOX se fait par voie solide classique. Les oxydes  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , et l'oxyde  $\text{Me}_x\text{O}_y$  sont intimement mélangés dans un broyeur planétaire à billes en alumine, dans les proportions stœchiométriques souhaitées.

Ensuite, on effectue plusieurs traitements thermiques, entre 700 et 840°C, suivis de broyages intermédiaires. Après obtention d'une poudre homogène, on procède à l'attrition de la poudre pour obtenir la granulométrie la plus fine possible. Cette attrition est effectuée dans l'éthanol à l'aide d'un broyeur de laboratoire NETZSCH pendant 4h à 1000 tours/min. Toutes les poudres ainsi préparées présentent une taille moyenne de particule  $d_{50}$  comprise entre 0,4 et 0,5  $\mu\text{m}$ .



## I.2- Evolution du retrait des poudres BIMEVOX en fonction de la température

L'étude de l'évolution du retrait des poudres en fonction de la température est réalisée à l'aide du dilatomètre LINSEIS, piloté par ordinateur.

Nous avons utilisé des échantillons de 5mm de diamètre qui ont été pressés uniaxialement. La compacité à cru obtenue est de 50%.

Les conditions d'essais employées sont les suivantes:

- montée en température : 2°C/min
- température finale : 820°C pour Co, Ni, Zn, Cu, Ni, Mn  
880°C pour Sb, Nb, Ta
- palier : 2 heures

La figure I-1 compare les courbes de retrait obtenues pour les poudres de différents BIMEVOX.10 (Me = Ni, Co, Cu, Zn, Sb, Nb) et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Sur cette figure on peut remarquer que :

- pour les composés dopés avec du Ni, du Co, du Cu, ou du Zn, le frittage démarre vers 500°C, peu avant celui de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et se termine vers 750 °C. Les retraits maximaux sont compris entre 16 (BICUVOX) et 20 % (BIZNVOX).
- pour les composés dopés avec du Sb, du Nb ou du Ta, le frittage démarre vers 700°C, et l'étape finale du frittage a lieu au dessus de 850 °C.

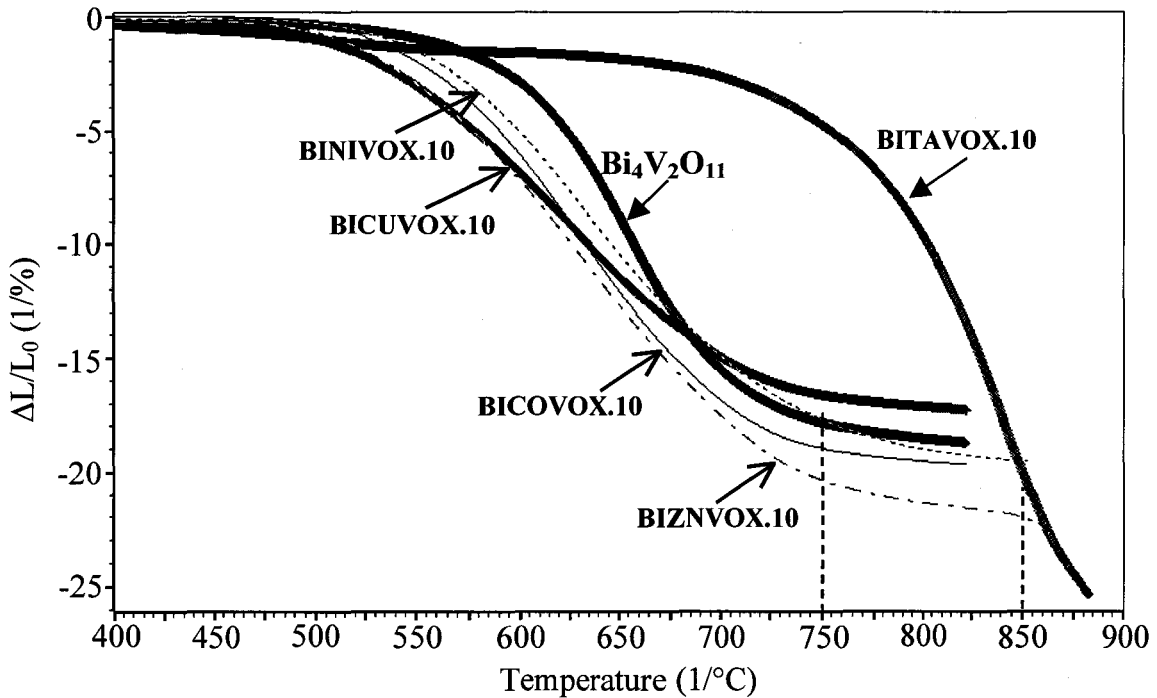


figure I-1 : Evolution du retrait ( $\Delta L/L_0$ ) en fonction de la température obtenue pour les poudres de différents BIMEVOX.10 (ME = Ni, Co, Cu, Zn, Ta) et  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

Ces résultats indiquent que, suivant la nature du dopant, les conditions de frittage peuvent être très différentes. On remarque que bien qu'ayant le même taux de substitution, 10%, le BITAVOX fritte à température plus élevée que les autres dopants. Nous avons par ailleurs étudié l'influence du taux de substitution en utilisant le BIMNVOX et le BITAVOX avec 10 et 20% de dopant. Nous pouvons observer sur la figure I-2 que les températures de début et de fin du retrait de la poudre de BIMNVOX passent, respectivement, de 500 et 760 $^{\circ}\text{C}$ , pour 10% de Mn, à 600 et 820 $^{\circ}\text{C}$ , pour 20% de Mn. Cela montre que la température de frittage augmente avec l'augmentation du taux de substitution du vanadium par le dopant. A titre de comparaison, sur la figure I-2 est représenté également la courbe du retrait du BITAVOX.10 et BITAVOX.20. Le comportement du BITAVOX est similaire à celui observé pour le BINBVOX et BISBVOX, différent donc des autres BIMEVOX utilisant des dopants de faible degré d'oxydation. Ce résultat confirme la forte influence de la nature chimique du dopant, à taux de dopant constant (10%).

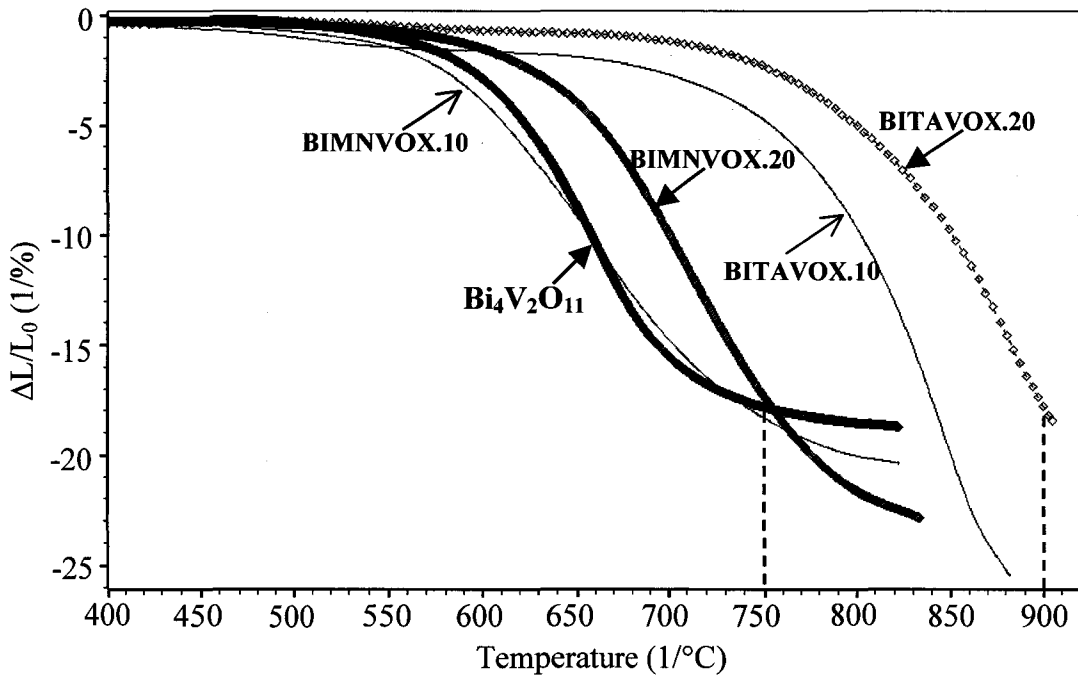


figure I-2 : évolution du retrait ( $\Delta L/L_0$ ) en fonction de la température obtenue pour les poudres de BIMNVOX.10, BIMNVOX.20 et BITAVOX.10 et BITAVOX.20

Le tableau I-1 résume les résultats concernant l'évolution des retraits des poudres BIMEVOX.

Composé	Vitesse de retrait ( $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ )	Température de vitesse maximale ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	10,2	657
BICOVOX.10	6,7	627
BICuVOX.10	5,1	620
BINIVOX.10	6,9	633
BIZNVOX.10	7,5	630
BIMNVOX.10	6,7	654
BIMNVOX.20	9,7	715
BINBVOX.25	11	816
BISBVOX.15	13	830
BITAVOX.10	14	840
BITAVOX.20	17,3	873

tableau I-1 : évolution des retraits des poudres BIMEVOX

Au regard de la nature chimique du dopant, tous les composés étudiés peuvent être classés en deux groupes :

- un premier groupe, pour lequel le frittage démarre avant celui de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et se termine vers  $750^\circ\text{C}$  : BICOVOX, BICUVOX, BINIVOX, BIZNVOX, BIMNVOX (10%),
- un deuxième groupe, pour lequel le frittage démarre après celui de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et se termine au-dessus de  $850^\circ\text{C}$  : BINBVOX, BISBVOX, BITAVOX.

Un autre point à remarquer dans ce tableau concerne les vitesses de retrait ( $\mu\text{m}/^\circ\text{C}$ ) et la température à laquelle cette vitesse est maximale. En reprenant les deux groupes définis ci-dessus, les composés du premier présentent des vitesses maximales inférieures, à des températures inférieures à celles observées pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . A titre d'exemple, le BICOVOX et le BINIVOX montrent une vitesse maximale de  $7 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$  vers  $730^\circ\text{C}$ , alors que pour  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  les valeurs sont de  $10 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$  à  $660^\circ\text{C}$ .

Le deuxième groupe, formé par BINBVOX, BISBVOX et BITAVOX, présente des vitesses maximales de retrait supérieures à des températures supérieures à celles de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Le BISBVOX affiche une vitesse maximale de  $13 \mu\text{m}/^\circ\text{C}$  vers  $830^\circ\text{C}$ .

### **I.3- Microstructure des échantillons frittés**

Les microstructures des échantillons frittés ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage sur des surfaces polies et attaquées. Les échantillons ont d'abord subi un pré-polissage avec du papier au carbure de silicium (240, 500 et 1200). Ensuite le polissage fin a été réalisé à l'aide de pâte diamantée de 6 et  $3 \mu\text{m}$ . Enfin une attaque thermique à  $680^\circ\text{C}$  pendant 40 minutes a été effectuée.

La figure I-3 compare les microstructures obtenues pour les échantillons de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (4a), BINIVOX (4b) et BINBVOX (4c) et BITAVOX (4d).

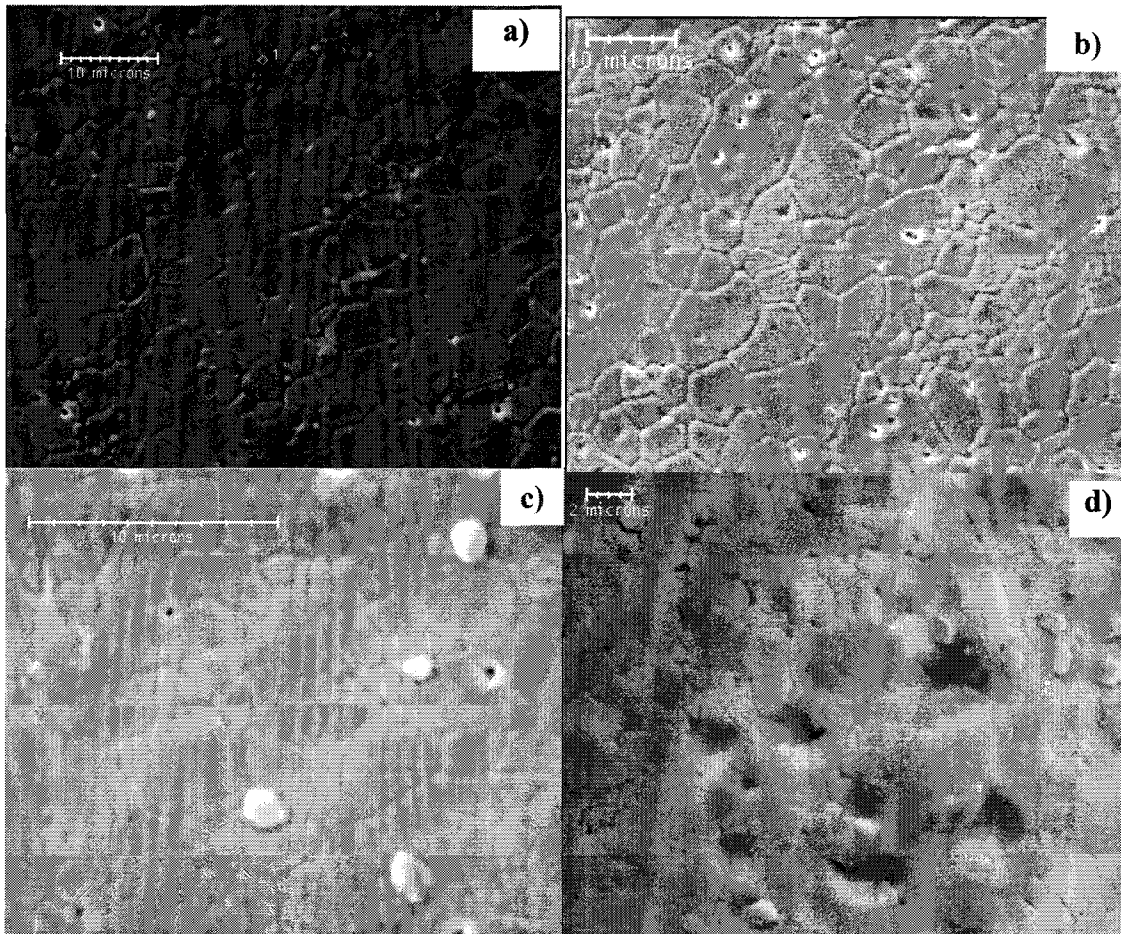


figure I-3 : Micrographies des faces polies et attaquées des échantillons de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (a), BINIVOX (b), BINBVOX (c) et BITAVOX.20 (d)

$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (3a) : microstructure dense avec la présence de pores aux points triples ;  
taille de grains comprise entre 1 et 7  $\mu\text{m}$ .

BINIVOX (3b) : la microstructure ressemble à celle du  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , dense avec la présence de grains de taille proche de 10  $\mu\text{m}$ .

BINBVOX (3c) : microstructure très dense, taille de grains comprise entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ .

BITAVOX (3d) : microstructure très dense, taille de grains comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ .

Les observations au MEB confirment les valeurs de compacités obtenues, qui sont élevées supérieures à 98%. L'autre point très important est que le frittage du BINBVOX et du BITAVOX à des températures élevées, respectivement 850°C et 900°C, ne s'accompagne pas d'un fort grossissement des grains.

## **I.4- Conclusion**

Lors de ces études, nous avons remarqué que la température de frittage pour les dopants de degré d'oxydation +V, augmente fortement par rapport à celle des dopants possédant un degré d'oxydation moindre. Deux familles de dopant se distinguent :

- un faible degré d'oxydation implique une faible température de frittage.
- un fort degré d'oxydation implique une forte température de frittage.

Il convient aussi de remarquer que si on augmente le taux de dopant, on incrémente également la température de frittage et ainsi un élément de la famille basse température de frittage, par exemple le manganèse, peut être amené à côtoyer un élément de la famille haute température de frittage avec un taux de substitution faible. Ce phénomène est sûrement lié à la taille et à la masse des cations ( $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) qui sont relativement importantes et pour lesquels le déplacement se fait plus difficilement. Ce phénomène devrait conférer une plus grande stabilité thermique voire électrochimique aux matériaux d'autant plus que la température de travail retenue n'excédera pas  $600^{\circ}\text{C}$ .

## **II- Stabilité thermique longue durée des BIMEVOX**

Dans une étude récente, Watanabe [WAT01] a montré qu'après traitement thermique à  $550^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  se décomposait en un mélange de  $\text{BiVO}_4$  et d'une phase de composition  $\text{Bi}_{3,5}\text{V}_{1,2}\text{O}_{8,25}$ . Pour l'application, il est important de s'assurer de la stabilité thermique du matériau aux températures de fonctionnement. Des recuits de longue durée ont donc été entrepris à différentes températures sur une large gamme de composition de BIMEVOX afin d'évaluer leur stabilité.

### **II.1- Evolution des poudres après recuit à $450$ et $500^{\circ}\text{C}$**

Deux tests ont été effectués sur des poudres de diverses compositions. Le premier test s'est déroulé en deux étapes. Les poudres ont tout d'abord été recuites à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant trois semaines puis sept semaines supplémentaires. Le second test a été

réalisé pendant sept semaines à 500°C en partant de nouvelles poudres. Le tableau II-1 présente les résultats du test à 450°C.

phase	initial	450°C 3 semaines	450°C 10 semaines
Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	α ortho(BiVO <sub>4</sub> )	α mono+55°, 57°	=
BiBiVOX	α	α mono+55°, 57°	=
BICUVOX.10	γ	γ + α?	évolution
BICOVOX.10	γ	γ + ?	Mono α ou β
BISBVOX.15	γ + SbVO <sub>4</sub>	=	=
BINBVOX.25	γ	=	=
BINIVOX.10	γ	α	=
BITIVOX.10	α/β	=	=
BITAVOX.20	γ	=	=
BIMOVOX.125	β	β +55°, 56,5°, 58,5°	Intensité ↗
BIWVOX.15	γ + β?	α mono+ flou 55°, 57°	=
BIMGVOX.10	γ	α	=
BIZNVOX.15	β ortho	β mono+55°, 57°	=
BIMNVOX.15	γ	=	=
BIZRVOX.10	β +?	Ecartement des doublets	=

tableau II-1: phase après recuits à 450°C de plusieurs BIMEVOX

(les angles indiqués en degré correspondent à la position de raies supplémentaires, exprimées en  $4\theta$ , relevés sur les clichés de Guinier-De Wolf. Le symbole = indique qu'il n'y a aucune modification)

Dès les trois premières semaines, certaines compositions montrent des signes de dégradation et dans la plupart des cas le phénomène s'amplifie après sept semaines supplémentaires de recuit. On note cependant que cinq compositions sont restées stables (=) : le BITIVOX.10 qui reste sous la forme  $\alpha/\beta$ , en limite de solution solide, d'une part, le BINBVOX.25, le BITAVOX.20, BISBVOX.15 et le BIMNVOX.15 qui reste sous la forme  $\gamma$  d'autre part.

Le tableau II-2 présente les résultats du test à 500°C pendant sept semaines. Les résultats sont intéressants. En effet, bien que l'on soit à plus haute température on note que, cette fois-ci, sept compositions sont restées inchangées (=). On remarque dans le cas du BIZNVOX.15, une évolution de la forme  $\beta$  vers la forme  $\gamma$ . Ce phénomène est simplement dû au fait que le BIZNVOX.15 est juste à la limite  $\beta/\gamma$  dans le diagramme ternaire Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [VER97].

phase	initial	500°C 7 semaines
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\alpha$ ortho( $\text{BiVO}_4$ )	$\text{BiVO}_4 + \text{Bi}_{3,5}\text{V}_{1,2}\text{O}_{8,25}$
BiBiVOX	$\alpha$	$\text{BiVO}_4$ dégradation $\neq \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$
BICUVOX.10	$\gamma$	=
BICOVOX.10	$\gamma$	=
BISBVOX.15	$\gamma + \text{SbVO}_4?$	=
BINBVOX.25	$\gamma$	=
BINIVOX.10	$\gamma$	$\alpha + \gamma?$
BITIVOX.10	$\alpha/\beta$	=
BITAVOX.20	$\gamma$	=
BIMOVOX.125	$\beta$	$\text{BiVO}_4$ paramètres $\neq 55^\circ, 56,5^\circ, 58,5^\circ$
BIWVOX.15	$\gamma + \beta?$	Evolution 2 raies autour de la forte
BIMGVOX.10	$\gamma$	$\alpha + 55^\circ, 57^\circ$ idem 450°C
BIZNVOX.15	$\beta$ ortho	$\gamma$
BIMNVOX.15	$\gamma$	=
BIZRVOX.10	$\beta + ?$	$\alpha + 55^\circ, 57^\circ$ idem 450°C

tableau II-2: phase après recuits à 500°C pendant 7 semaines de plusieurs BIMEVOX (les angles indiqués en degré correspondent à la position de raies supplémentaires, exprimées en  $4\theta$ , relevés sur les clichés de Guinier-De Wolf. Le symbole = indique qu'il n'y a aucune modification)

Les figures II-1, II-2, II-3, II-4 montrent les évolutions des clichés de diffraction pour les quatre composés suivant:  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , BICUVOX.10, BICOVOX.10 et BITAVOX.20 après recuit à 450°C et 500°C.

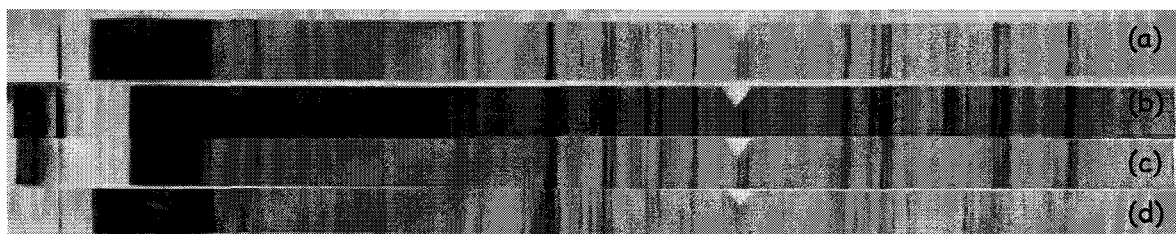


figure II-1 : clichés de diffraction de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  : (a) initial; (b) 3 semaines à 450°C; (c) +7 semaines à 450°C; (d) 7 semaines à 500°C



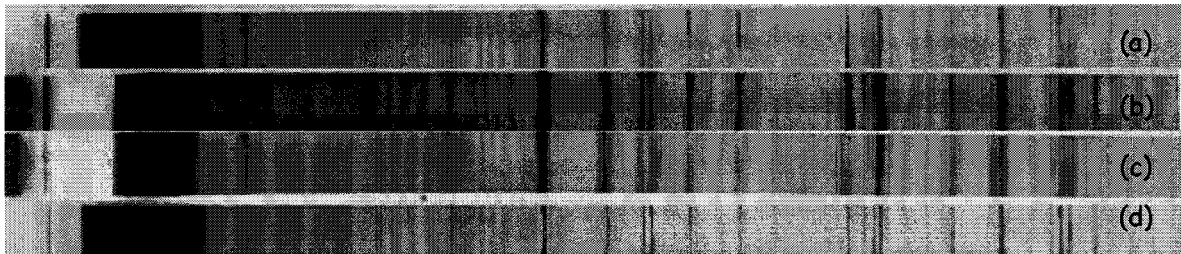


figure II-2 : clichés de diffraction de BICUVOX.10 : (a) initial; (b) 3 semaines à 450°C; (c) +7 semaines à 450°C; (d) 7 semaines à 500°C

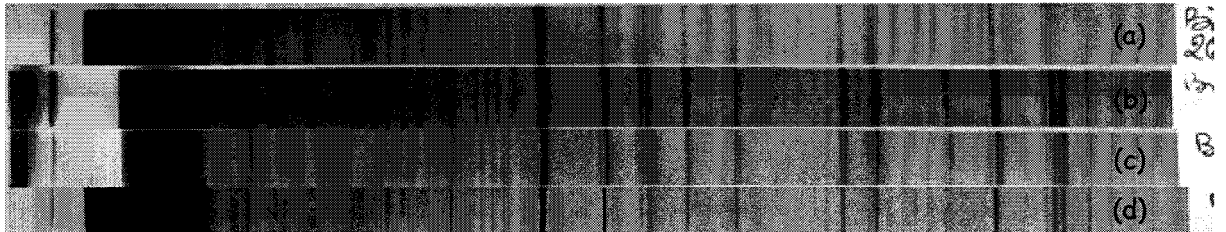


figure II-3 : clichés de diffraction de BICOVOX.10 : (a) initial; (b) 3 semaines à 450°C; (c) +7 semaines à 450°C; (d) 7 semaines à 500°C

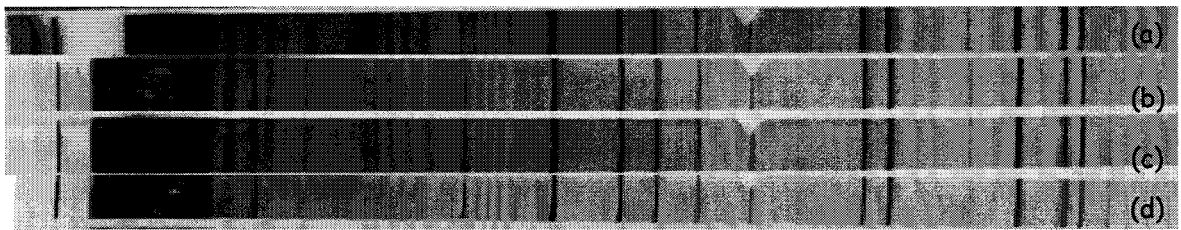


figure II-4 : clichés de diffraction de BITAVOX.20 : (a) initial; (b) 3 semaines à 450°C; (c) +7 semaines à 450°C; (d) 7 semaines à 500°C

## II.2- Conclusion

A 500°C le cobalt et le cuivre sont des candidats tout à fait satisfaisants, néanmoins les dopants de degrés d'oxydation élevés (Ta, Sb, Nb) semblent plus stables. Aucune dégradation n'est observée pour ces dopants, même après recuit pendant 10 semaines à 450°C. De plus, ces éléments à degrés d'oxydation élevés permettent de travailler avec un taux de substitution plus important, ce qui stabilise d'autant plus la forme  $\gamma$ .

La température de frittage de ces phases est plus élevée. Ces phases sont plus stables thermiquement et devraient l'être électrochimiquement.

Le choix du dopant s'est donc porté sur un dopant de degrés d'oxydation +V présentant un taux de substitution élevé (20%) et une température de frittage élevée (900°C) : le tantale.

### III- Evolution d'une membrane sous courant imposé à base de BITAVOX

#### III.1- Description du principe de l'expérience

Pour réaliser les tests de pompage électrochimique nous avons utilisé le dispositif présenté sur la figure III-1. Un échantillon céramique à base de BITAVOX.20 est disposé entre deux arrivées de courant en or. Le maintien du contact est assuré par l'emploi d'un ressort. La cellule est disposée dans la zone isotherme d'un four vertical. La cellule est alimentée par un générateur de courant qui maintient une intensité constante. Nous avons choisi de travailler avec une densité de courant de  $250\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , ce qui correspond à une intensité de 630mA, étant donnée la surface de notre échantillon.

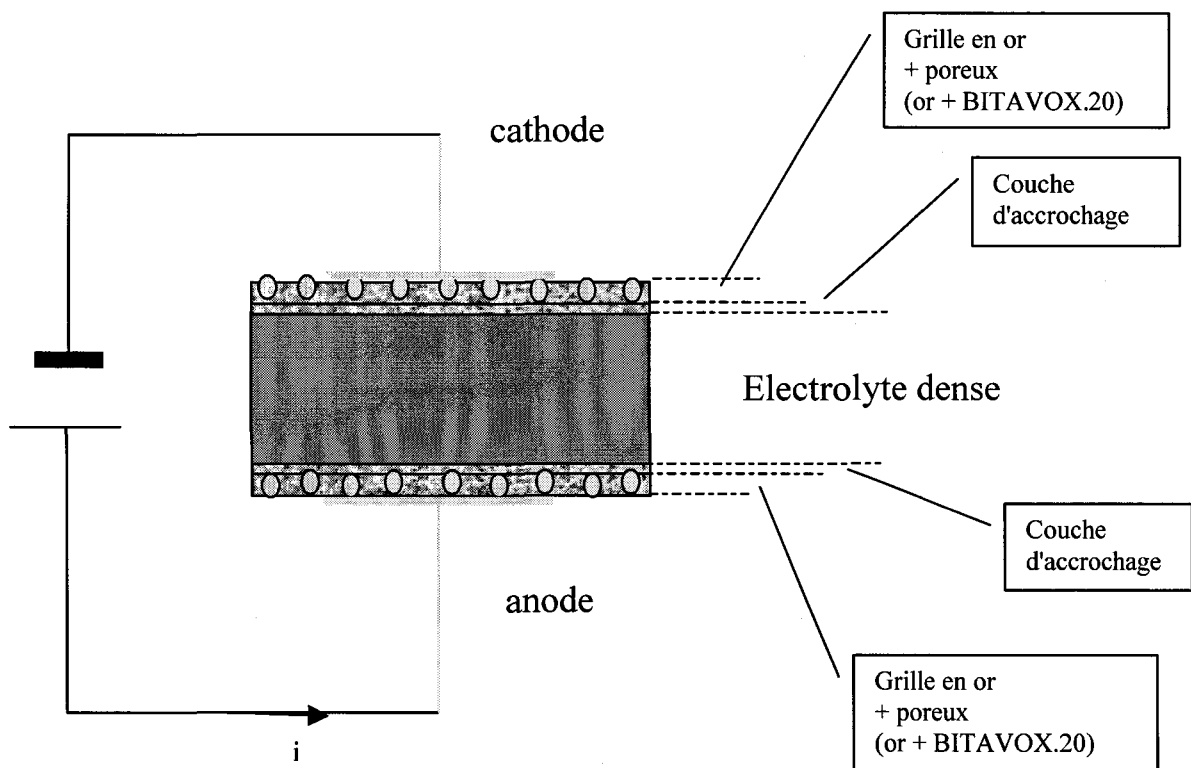


figure III-1 : schéma de la membrane sous courant imposé

### III.2- Préparation des membranes

Les membranes sont constituées d'un électrolyte dense sur les faces duquel sont collées des grilles d'or à l'aide d'une couche poreuse de cermet à base d'or et d'électrolyte.

La préparation des échantillons s'est faite à partir d'une poudre attritée de BITAVOX.20. Cette poudre a tout d'abord été mise en forme dans un moule inox de 23mm de diamètre à l'aide d'une presse uniaxiale (470 bars). Ensuite, l'échantillon a été passé à la presse isostatique (1700 bars). Une couche d'accrochage, à base de poudre attritée, a été déposée sur chaque face pour faciliter l'étape de collage de la grille d'or. Dans l'étape de préfrittage, l'échantillon est tout d'abord porté à 800°C pendant 1h avec une rampe de 4°C/min pour le chauffage et le refroidissement. Ensuite la grille d'or est accrochée en utilisant une suspension à base de poudre non attritée et de poudre d'or pour diminuer le potentiel de travail. Le tout est fritté à 900°C pendant 1 heure. Pour finir l'échantillon, une suspension de poudre non attritée et de poudre d'or est déposée sur chaque face, puis l'ensemble subit un dernier recuit à 900°C pendant 1/2h.

### III.3- Suivi du potentiel de la cellule en fonction du temps

Quatre membranes ont été testées à trois températures : 500, 550 et 600°C. Deux membranes ont été suivies à 550°C, la première pendant 1000 heures et la seconde pendant 240 heures pour comparer l'évolution suivant la durée de fonctionnement. Le tableau III-1 reporte les différents tests effectués ainsi que l'épaisseur de chacune des membranes.

Température (°C)	Temps (heures)	Épaisseur de la membrane (mm)
550	1000	1,8
600	1000	1,8
550	240	1,7
500	2000	1,6

tableau III-1 : durée des tests, température et épaisseur des membranes testées

La figure III-1 présente l'évolution du potentiel aux bornes de chaque membrane en fonction du temps.

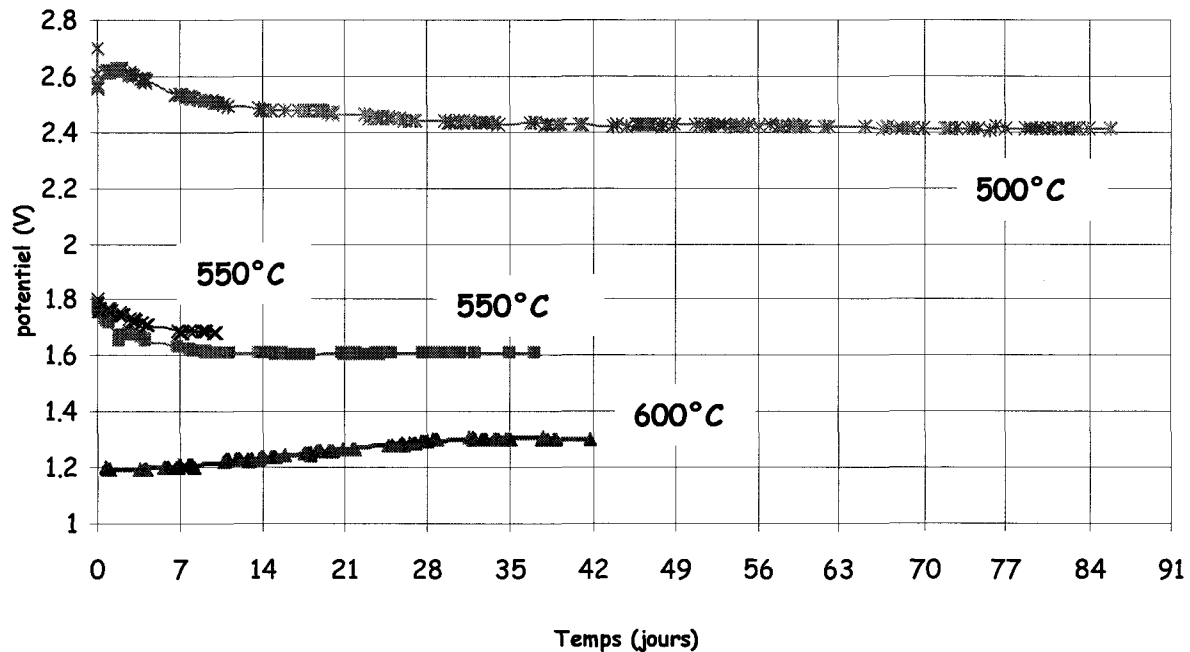


figure III-1 : évolution du potentiel en fonction du temps pour une intensité égale à 630mA

A 500 et 550°C, pendant les 330 premières heures, une diminution progressive du potentiel de cellule est à noter. Il se stabilise ensuite jusqu'à l'arrêt de l'expérience. A 600°C, l'évolution est différente. Nous remarquons, au contraire, une légère augmentation du potentiel avant d'atteindre un plateau.

#### III.4- Analyses des membranes après polarisation par microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons X

Les échantillons ont été sectionnés en deux moitiés. La première moitié a été conservée pour les analyses par diffraction des rayons X. Pour pouvoir observer la tranche de la membrane par microscopie électronique à balayage, la deuxième moitié a été enrobée dans une résine puis découpée à l'aide d'une scie diamantée. Les échantillons ont ensuite été polis avec du papier au carbure de silicium. Une légère pellicule d'or a été déposée par pulvérisation cathodique pour éviter les phénomènes de charge liés au faisceau électronique.

### III.4.1- Analyse de la cathode

Les figures III-2, III-3 et III-4 représentent les images en électrons secondaires et en électrons rétrodiffusés obtenus à l'interface avec la cathode sur les membranes polarisées à 600 et 550°C pendant 1000 heures et 500°C pendant 2000 heures.

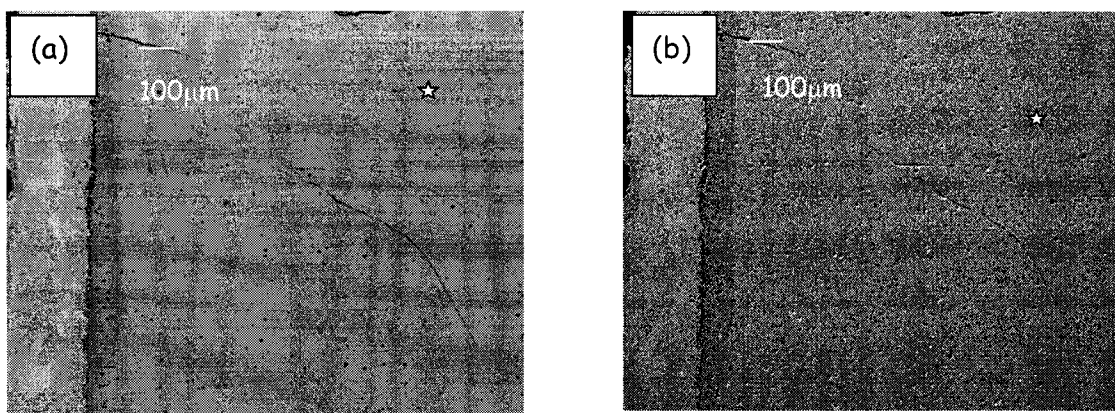


figure III-2 : images de la tranche de la membrane polarisée à 600°C pendant 1000 h

(a) côté cathode électrons secondaires x75 20 kV

(b) côté cathode électrons rétrodiffusés x75 20 kV

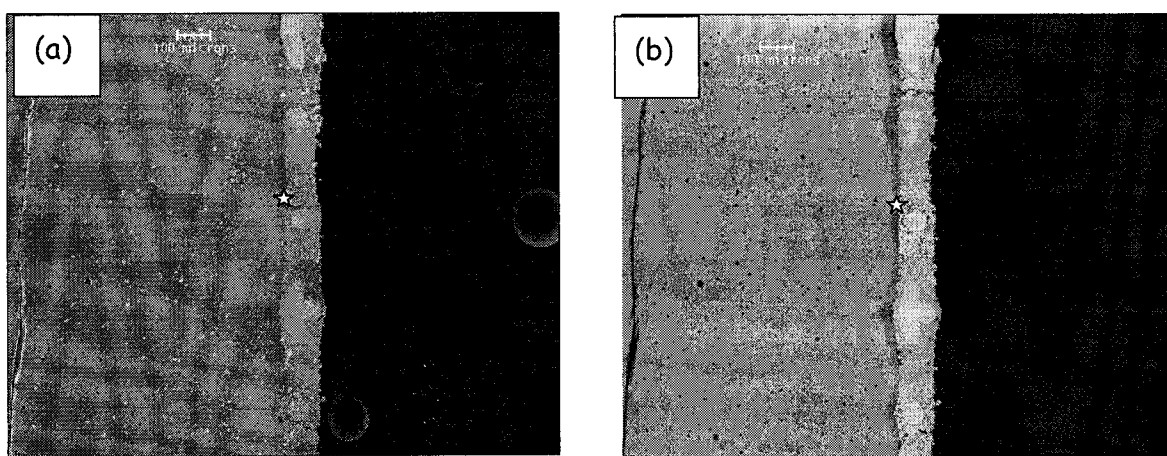


figure III-3 : images de la tranche de la membrane polarisée à 550°C pendant 1000 h

(a) côté cathode électrons secondaires x75 20 kV

(b) côté cathode électrons rétrodiffusés x75 20 kV

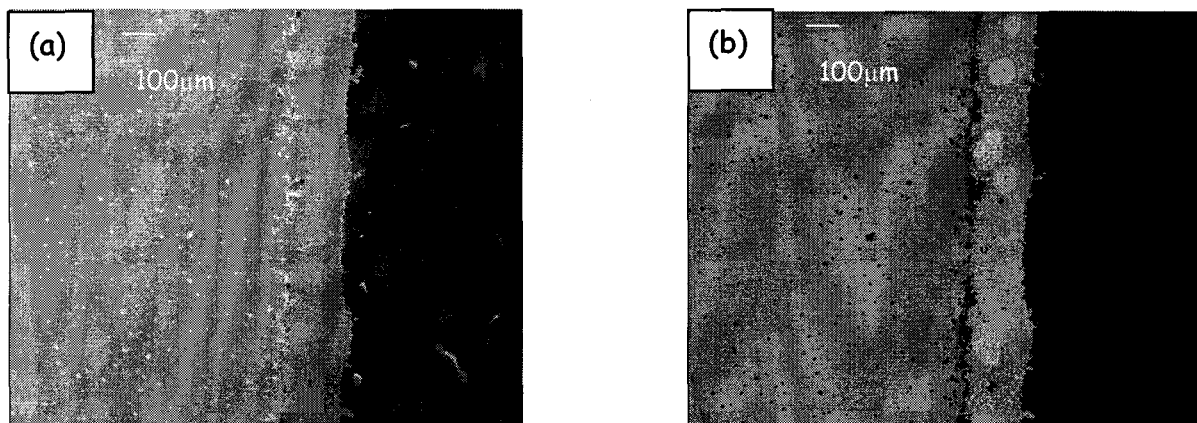


figure III-4 : images de la tranche de la membrane polarisée à 500°C pendant 2000 h

(a) côté cathode électrons secondaires x75 20 kV

(b) côté cathode électrons rétrodiffusés x75 20 kV

L'électrode, constituée d'une grille d'or insérée dans un cermet BITAVOX-Au, se distingue nettement de l'électrolyte dense. Dans tous les cas, une zone plus foncée, indiquée par une étoile sur les images, est à noter. Elle se situe dans la partie dense à l'interface électrolyte/électrode.

Une cartographie a été réalisée sur cette zone sur la membrane testée à 550°C (fig. III-5). Après 45 minutes de comptage, une très légère variation des signaux correspondant aux émissions des raies  $M_{\alpha}$  du bismuth et  $K_{\alpha}$  du vanadium est observée dans cette zone. Pour le vanadium, le signal s'intensifie alors qu'il s'estompe pour le bismuth.

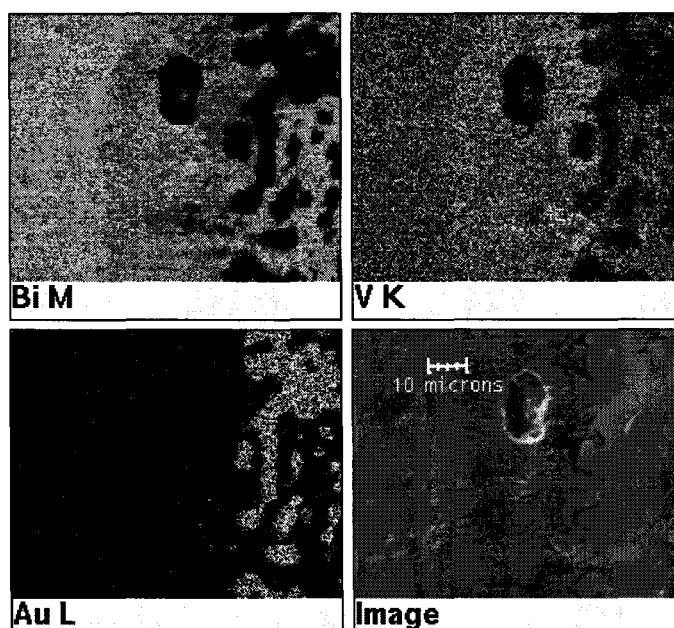


figure III-5: cartographie 20 kV côté cathode BITAVOX.20 à 550°C

L'analyse X par EDS montre un changement de la composition entre le cœur de la membrane et la zone interfaciale. Alors que le rapport d'intensité  $I(V)/I(Bi)$  est d'une vingtaine de pour cent au cœur de la membrane, il peut atteindre 40% dans cette zone, correspondant vraisemblablement à un mélange de BITAVOX.20 et de  $BiVO_4$ .

L'épaisseur de cette couche augmente avec la température. Elle est d'environ  $100\mu m$  à  $600^\circ C$  contre  $50\mu m$  à  $550^\circ C$ .

Sur la figure III-6 sont reportées les images en électrons secondaires et rétrodiffusés obtenues en coupe sur une membrane n'ayant travaillé que 240h à  $550^\circ C$ . La zone foncée à l'interface électrolyte-électrode, remarquée précédemment après 1000h de travail, est à peine visible après 240 heures de travail.

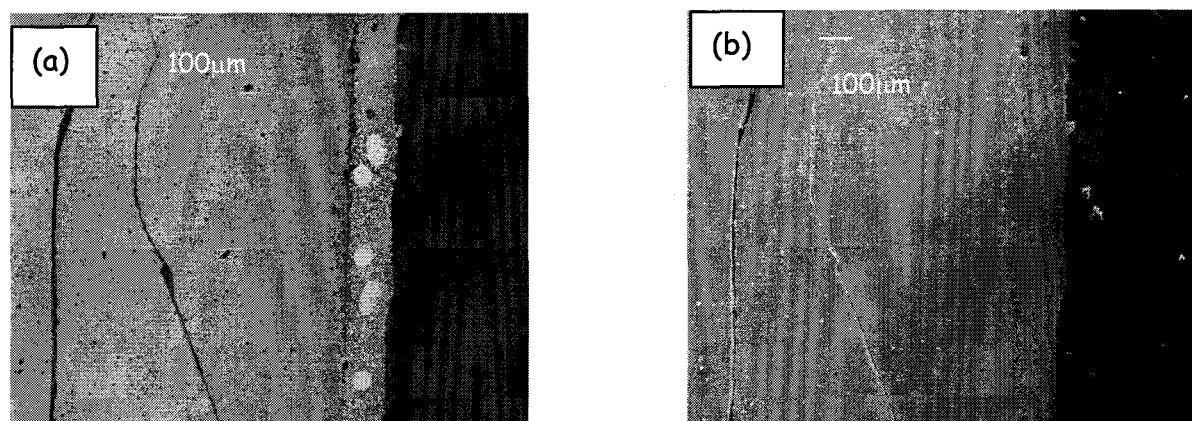


figure III-6 : images de la tranche de la membrane polarisée à  $550^\circ C$  pendant 240 h

(a) côté cathode électrons secondaires x75 20 kV

(b) côté cathode électrons rétrodiffusés x75 20 kV

Une observation à l'aide d'une loupe binoculaire de la surface des échantillons polarisés à  $500^\circ C$  et  $550^\circ C$  révèle la présence de petites aiguilles en arcs saillants de couleur jaune. Les figures III-7a et b et c, montrent des images réalisées avec les électrons secondaires obtenues sur la membrane étudiée à  $550^\circ C$  pendant 1000h. Les mêmes aiguilles sont observées sur la membrane ayant travaillé 240h, mais en quantité moindre.

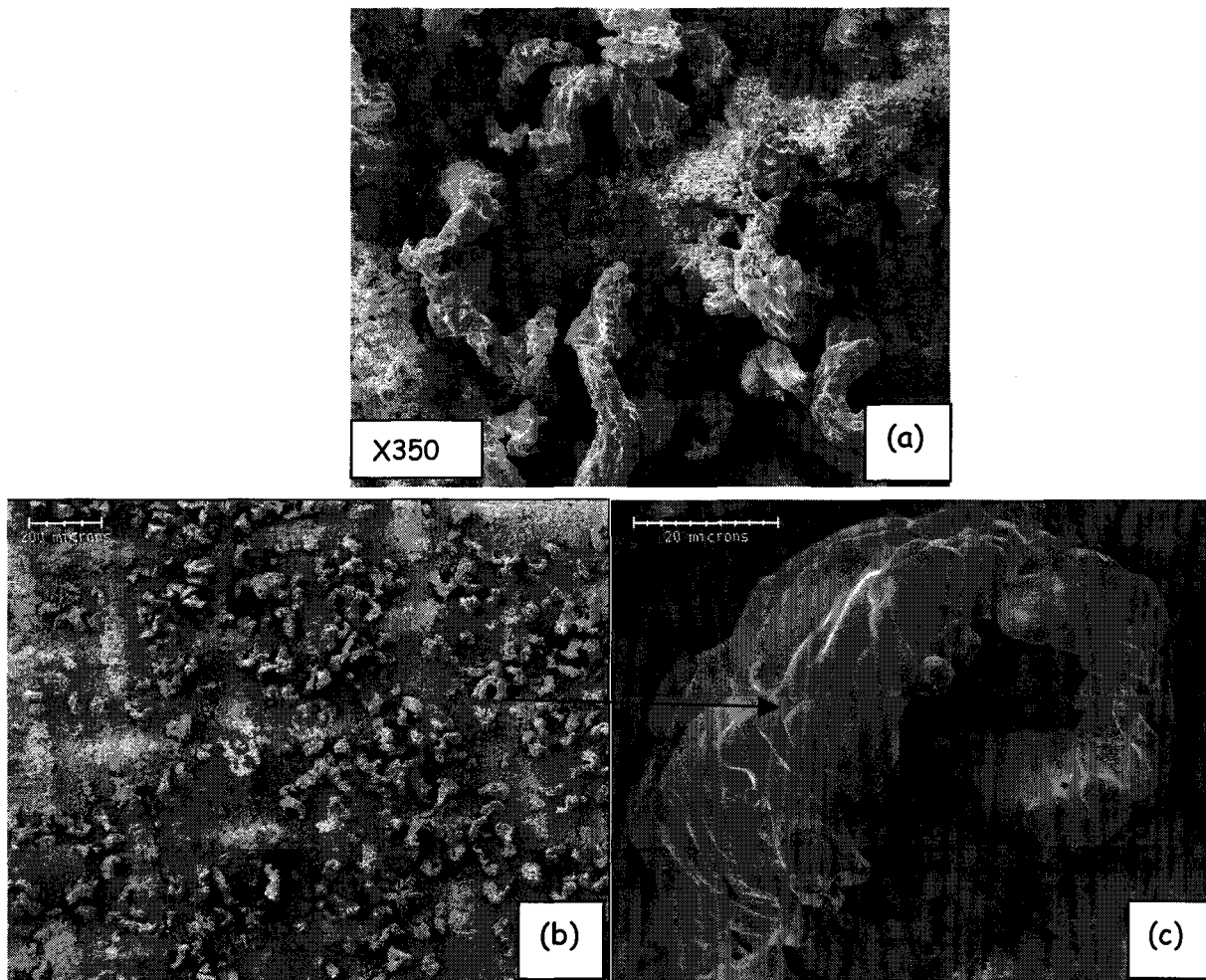


figure III-7: image en électrons secondaires de la face cathodique de BITAVOX.20 :

(a) x350 20kV (b) vue générale x75; (c) aiguille x1500 20kV

Une analyse par EDS réalisée sur une aiguille a montré qu'elle était exempte de vanadium. (fig. III-8).



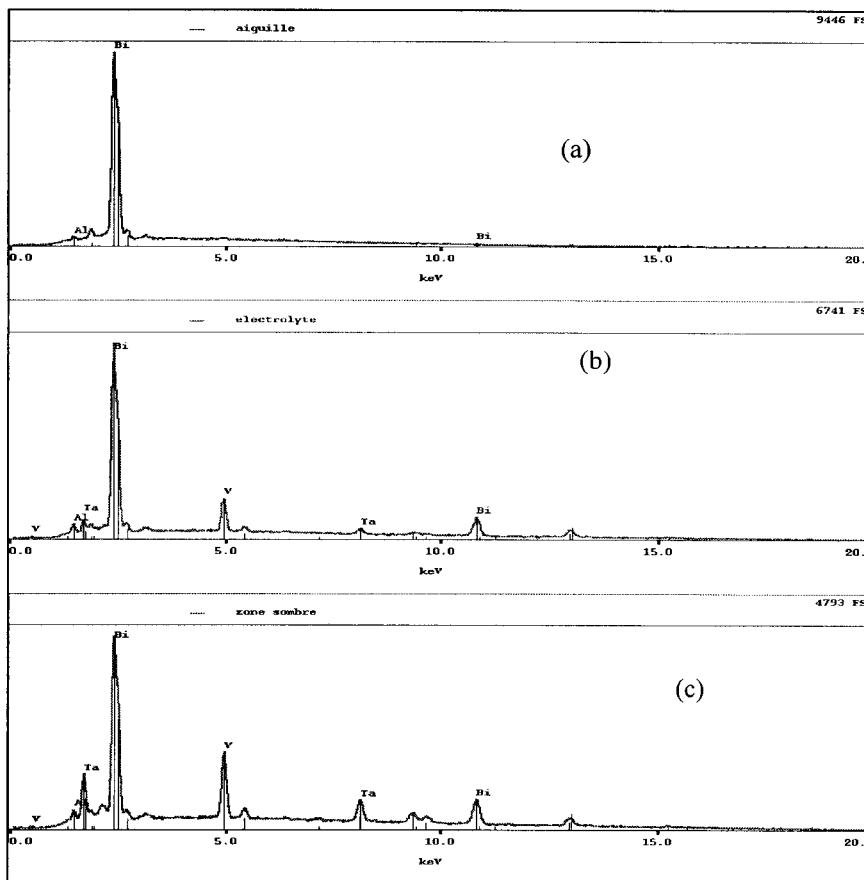


figure III-8 : spectre EDS : (a) aiguille ; (b) électrolyte ;  
(c) interface cathode-électrolyte

La surface de ces échantillons a également été caractérisée par diffraction X. Les diffractogrammes correspondants sont reportés sur les figures III-9, III-10 et III-11.

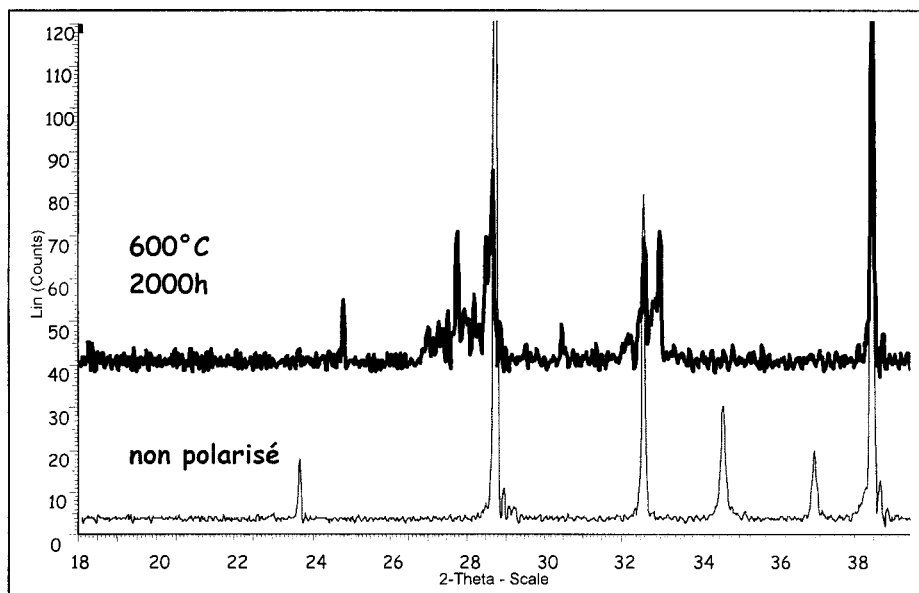


figure III-9: diffractogramme X de la face cathodique de BITAVOX.20 polarisée à 600°C comparé au diffractogramme X d'une membrane non polarisée de BITAVOX.20

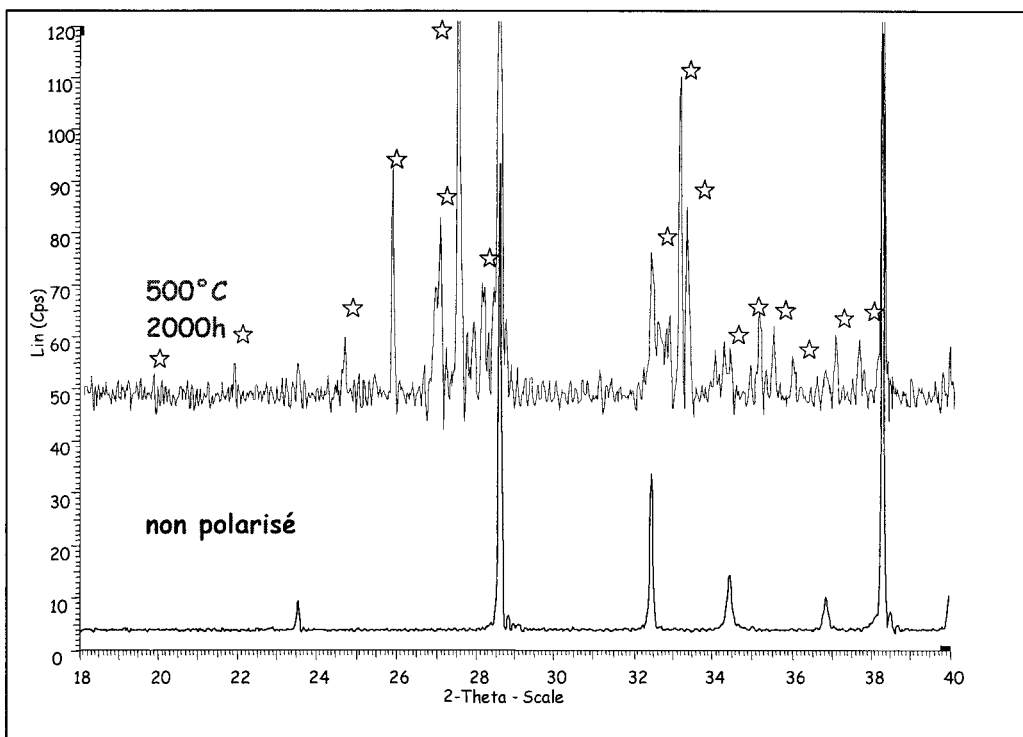


figure III-10: diffractogramme X de la face cathodique de BITAVOX.20 à 500°C comparé au diffractogramme X d'une membrane non polarisée de BITAVOX.20

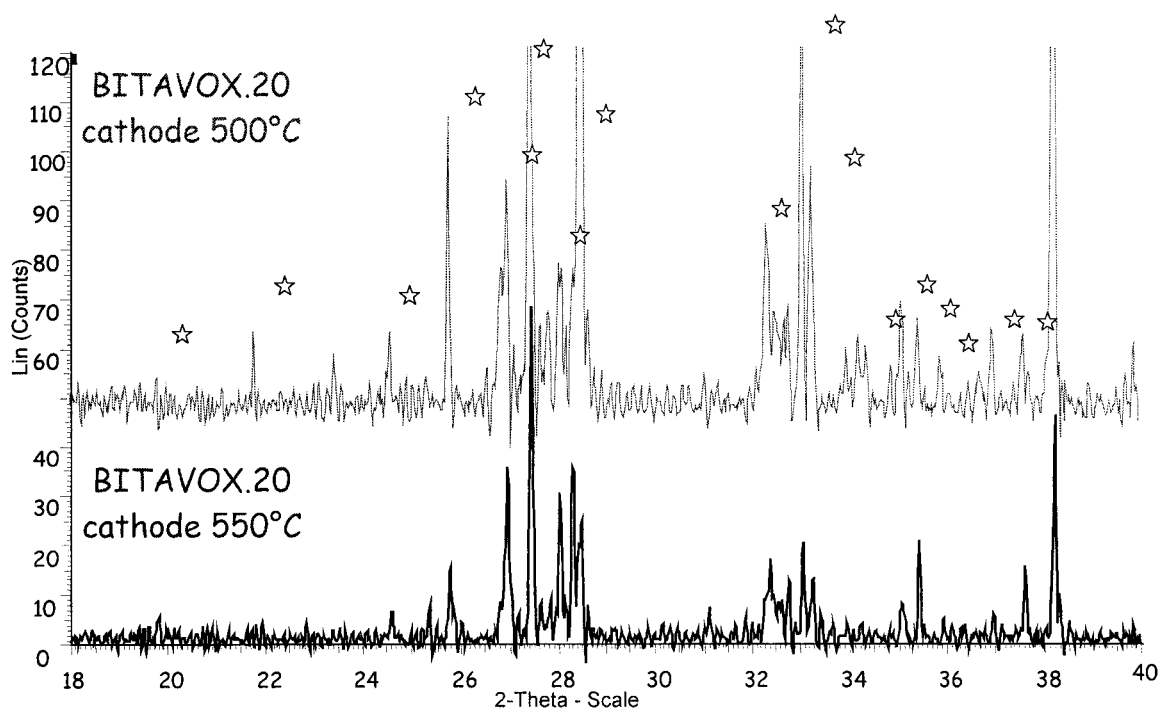


figure III-11 : diffractogramme X de la face cathodique de BITAVOX.20 à 550°C comparé au diffractogramme X de la face cathodique de BITAVOX.20 à 500°C

Pour les membranes étudiées à 550 et 500°C, l'analyse révèle essentiellement la phase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , dont les pics principaux sont marqués d'un astérisque. L'échantillon ayant travaillé 240h à 550°C présente les mêmes caractéristiques que celui ayant travaillé 1000 h mais dans des proportions moindres. Cette phase est de couleur jaune, ce qui correspond parfaitement à la couleur des aiguilles observées. La phase BITAVOX.20 a également pratiquement disparu sur le diffractogramme correspondant à la membrane étudiée à 600°C. Une nouvelle phase, qui n'a pu être identifiée, apparaît. Dans ce cas, nous n'avons observé aucune aspérité en surface. Une analyse par fluorescence X nous indique cependant un enrichissement de la surface en bismuth.

Un tableau III- récapitule les phases majoritaires présentes dans chaque zone.

Zone	I(V)/I(Bi) (%)	Formulation proposée	Rapport molaire V/Bi dans la formule
Aiguilles	0	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0
Interface électrode/électrolyte	40	$\text{BiVO}_4$	1
Electrolyte	20	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ dopé au Ta à 20%	$\approx 0,5$

tableau III-2 : composition majoritaire de chaque zone observée

#### III.4.2- Analyse de l'anode

Par microscopie électronique aucune dégradation n'est à noter du côté anodique. Le contraste de phase observé du côté cathodique est ici absent. Il apparaît juste quelques porosités au niveau de l'interface électrolyte-anode sur l'échantillon ayant travaillé à 500°C qui sont peut-être dues à l'emploi de techniques "artisanales" pour déposer les différentes couches. Les figures III-12, III-13 et III-14, présentent des images MEB obtenues pour les trois échantillons ayant travaillé à 600, 500 et 550°C.

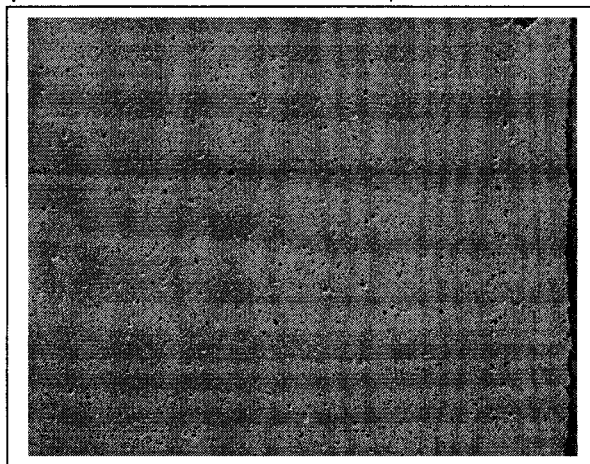


figure III-12: image en électrons secondaires x100 20 kV côté anode de BITAVOX.20 (600°C)

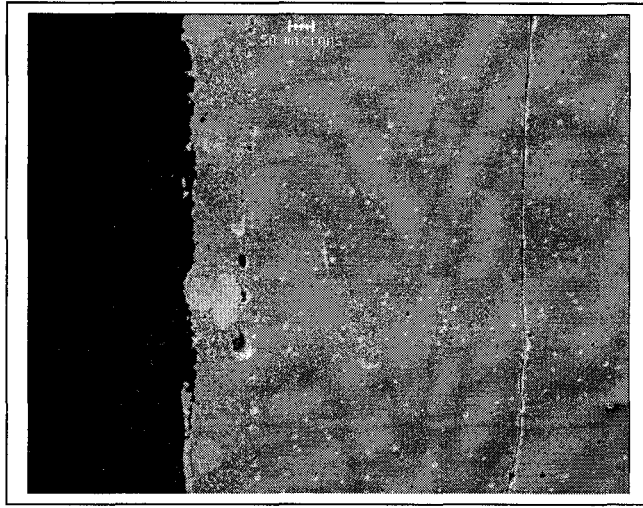


figure III-13 : image en électrons secondaires x100 20 kV côté anode de BITAVOX.20  
(550°C)

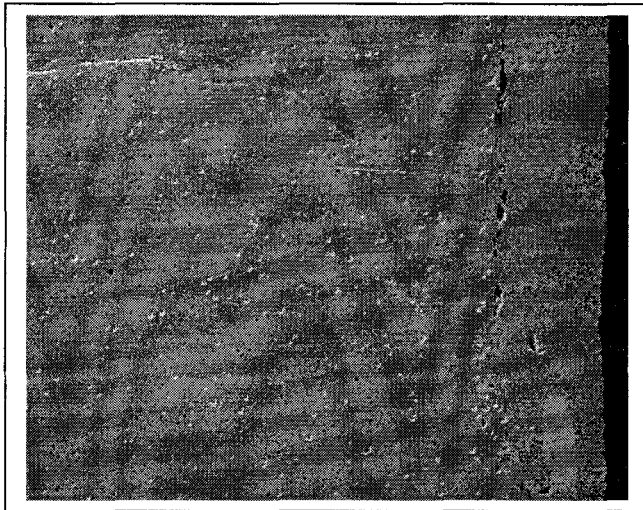


figure III-14 : image en électrons secondaires x100 20 kV côté anode de BITAVOX.20  
(500°C)

Les diffractogrammes enregistrés correspondant à la surface de ces échantillons sont reportés sur les figures III-15, III-16 et III-17.

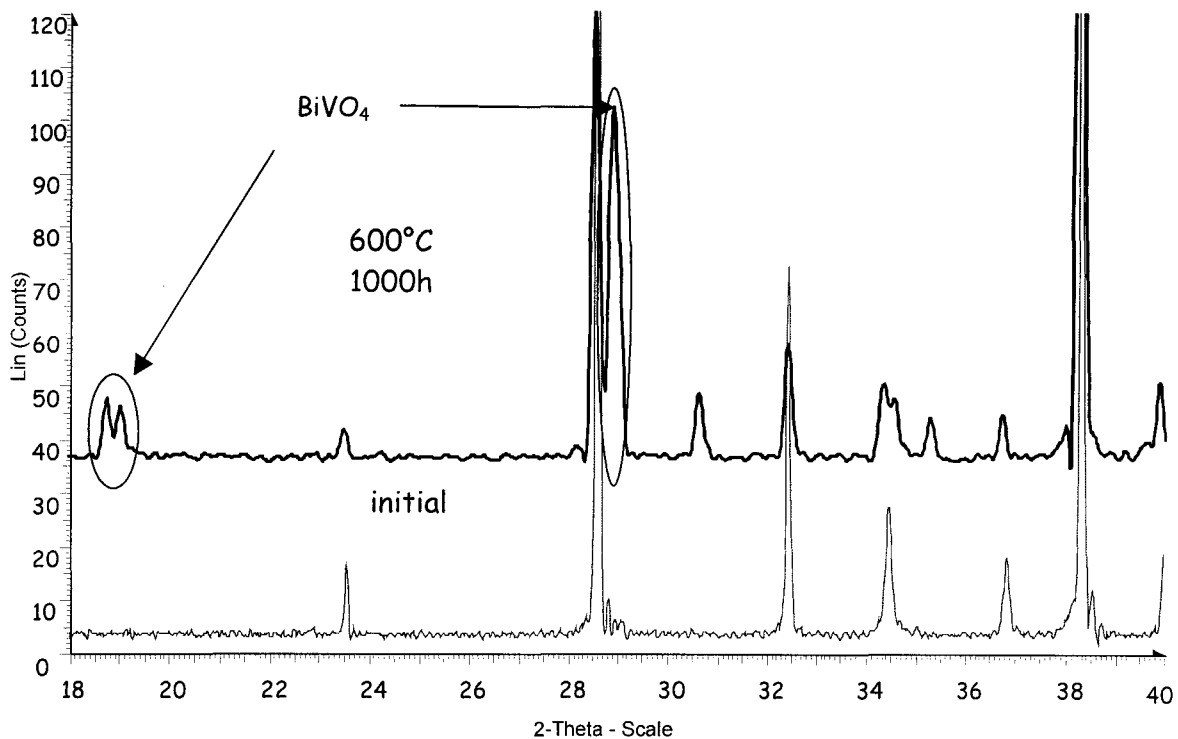


figure III-15: diffractogramme X de la face anodique de BITAVOX.20 à 600°C  
comparé au  
diffractogramme X d'une membrane non polarisée de BITAVOX.20

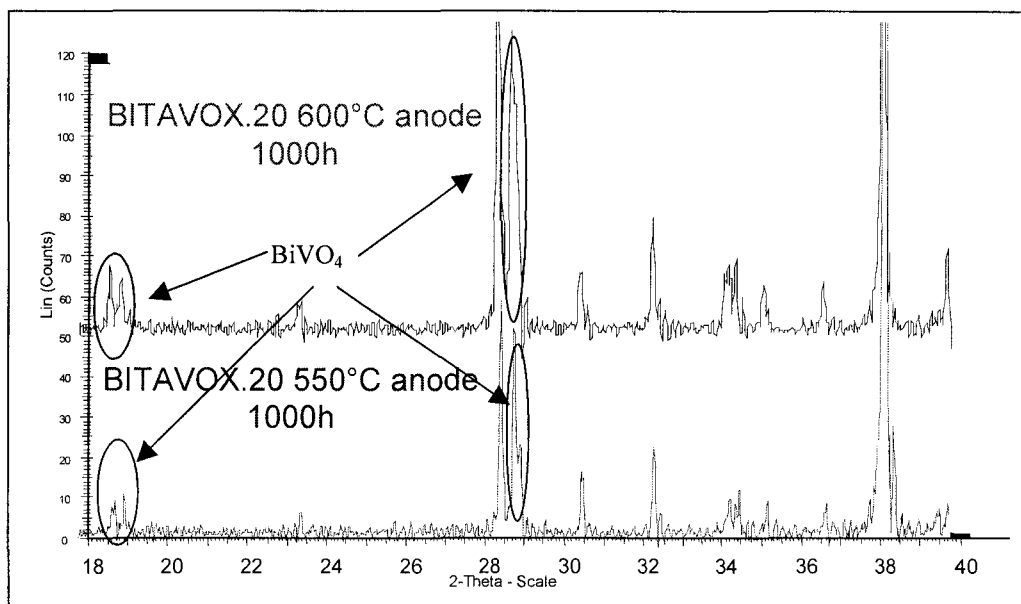


figure III-16 : diffractogramme X de la face anodique de BITAVOX.20 à 500°C  
comparé au  
diffractogramme X de la face anodique de BITAVOX.20 à 600°C

Sur l'échantillon ayant travaillé à 600°C et 550°C pendant 1000 heures, on observe nettement l'apparition de  $\text{BiVO}_4$  dans des proportions importantes, mais la

phase BITAVOX.20 est toujours présente. La membrane ayant travaillé 1000h à 550°C présente plus de  $\text{BiVO}_4$  que celle n'ayant travaillé que 240 h (fig. III-16).

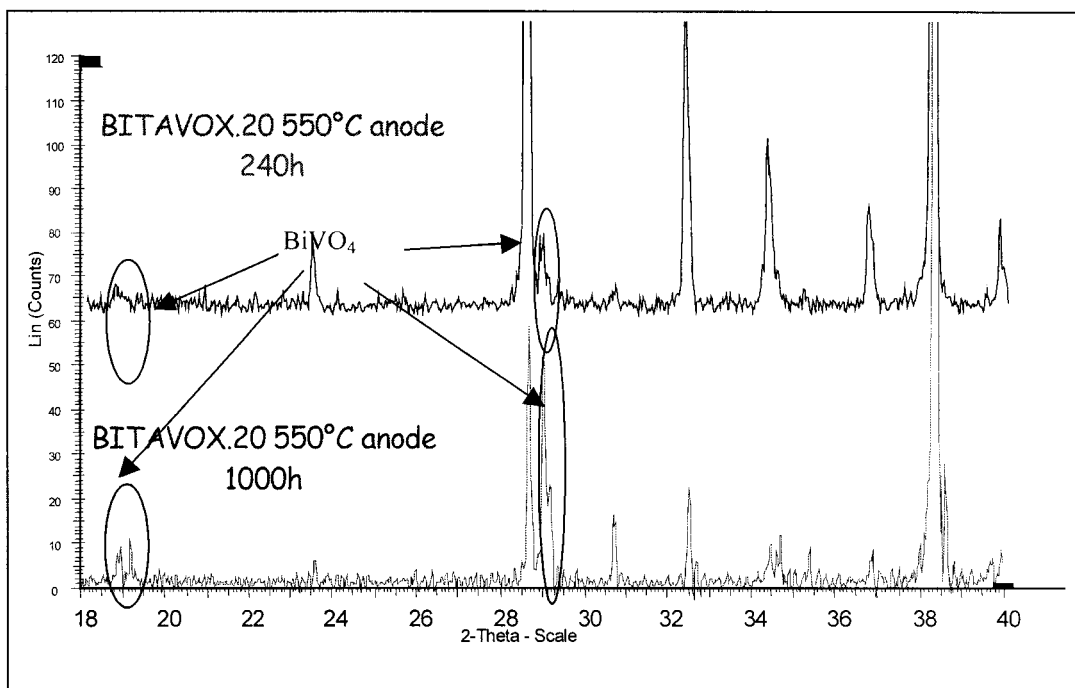


figure III-16 : diffractogramme X de la face anodique de BITAVOX.20 polarisée 240h comparé au diffractogramme X de la face anodique de BITAVOX.20 polarisée 1000h à 550°C

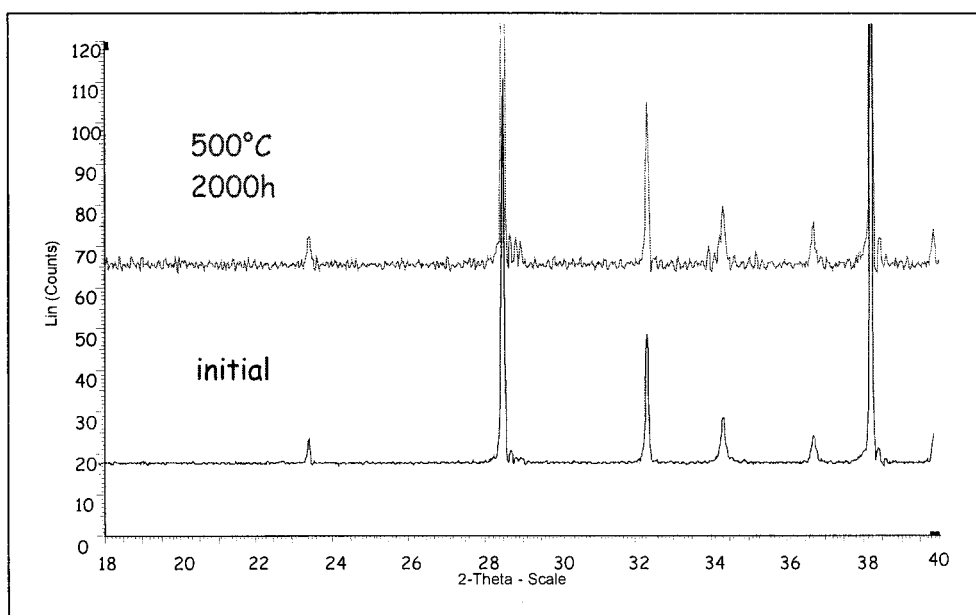


figure III-17 : diffractogramme X de la face anodique de BITAVOX.20 à 500°C comparé au diffractogramme X de BITAVOX.20 initial

Dans le cas de l'échantillon ayant travaillé à 500°C, on ne remarque aucune différence notable avec le diffractogramme d'une membrane n'ayant pas travaillé. La présence de  $\text{BiVO}_4$  est possible, mais en très faible quantité.

### III.5- Analyse transversale de la cathode vers l'anode

Ayant observé une modification de composition du côté cathodique, nous avons entrepris une analyse par EDS de façon transversale afin d'obtenir un profil de composition. Nous avons analysé la membrane en nous déplaçant par pas de  $50\mu\text{m}$  de la limite cathode-électrolyte vers la limite électrolyte-anode, en faisant une analyse à un grossissement de 7500 ce qui représente un carré de  $15\mu\text{m}$  de côté pour chaque analyse. Les résultats obtenus pour les trois échantillons ayant travaillé respectivement à 600, 500 et 550°C sont reportés sur les figures III-18, III-19 et III-20.

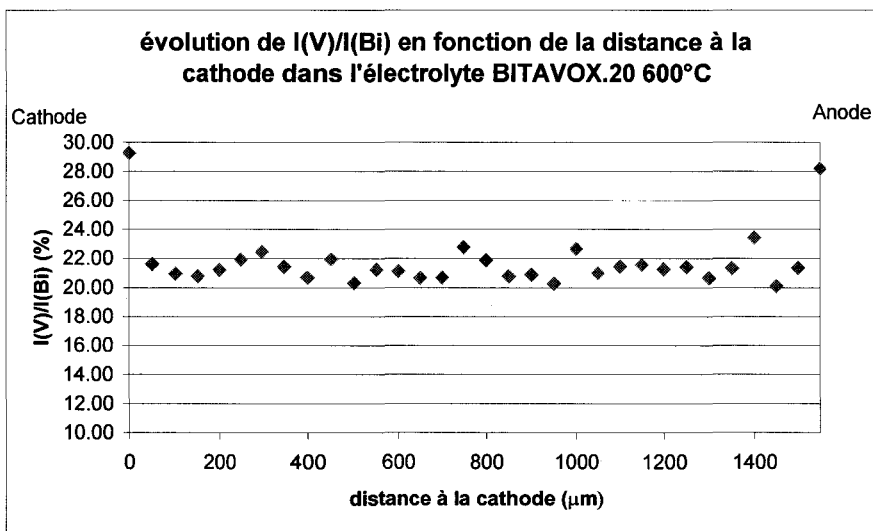
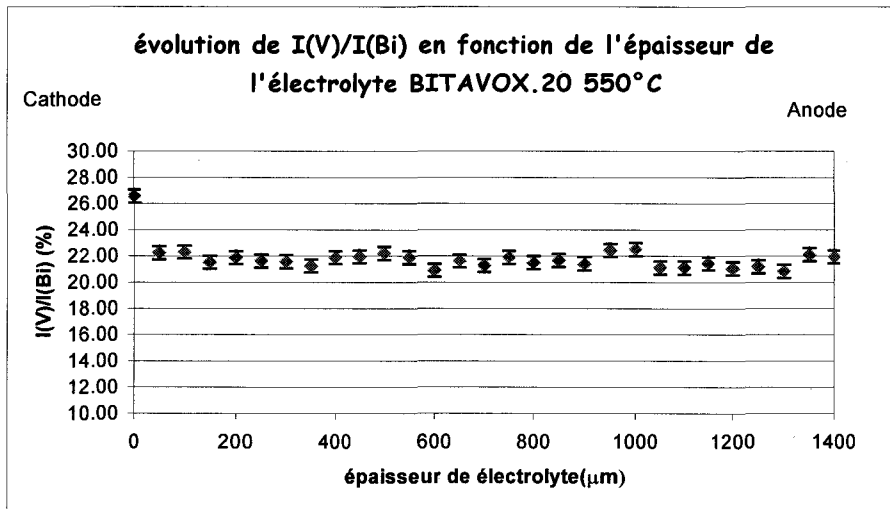


figure III-18 : évolution de  $I(V)/I(Bi)$  en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte BITAVOX.20 600°C



figureIII-19 : évolution de  $I(V)/I(Bi)$  en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte BITAVOX.20 550°C

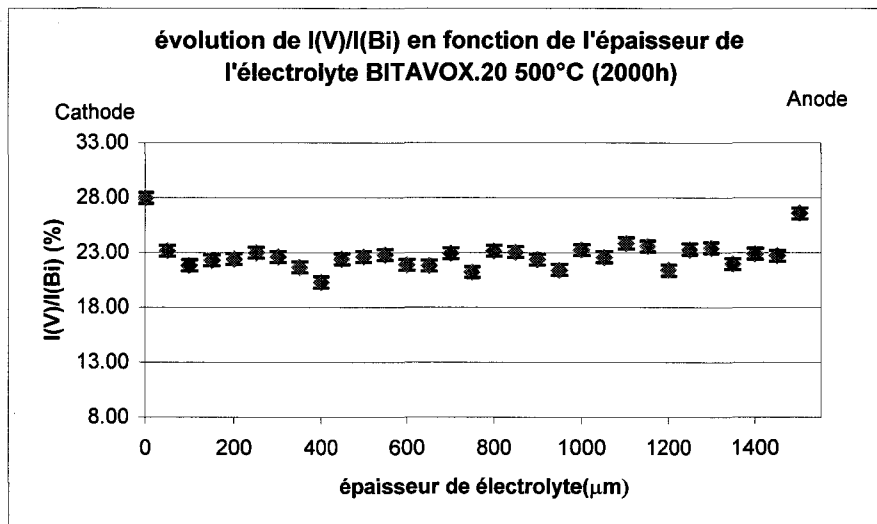


figure III-20: évolution de  $I(V)/I(Bi)$  en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte BITAVOX.20 500°C

Le rapport  $I(V)/I(Bi)$  au cœur du matériau est stable pour les trois températures étudiées. L'électrolyte est donc stable. Les points obtenus pour les cotes extrêmes présentent en général un rapport élevé qui est sans doute lié à la présence de  $BiVO_4$  aux interfaces électrode-électrolyte.



### III.6- Conclusion

Après fonctionnement pendant 1000 ou 2000 heures, à 500, 550 ou 600°C, aucune modification de la composition de l'électrolyte BITAVOX.20 n'a été observée contrairement à ce qui avait été remarqué pour le BICUVOX [GUIO1a]. La stabilité de cet électrolyte est donc confirmée. Par contre les mêmes dégradations que celles observées sur le BICUVOX et le BICOVOX sont à déplorer aux interfaces électrolyte-électrode.

A la cathode, une zone intermédiaire, constituée de  $\text{BiVO}_4$ , apparaît à l'interface entre l'électrolyte dense et le cermet. L'analyse de la surface pour les membranes étudiées à 500 et 550°C révèle la présence d'aiguilles jaunes qui correspondent à la phase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  pure. A 600°C, il n'a pas été possible d'identifier les phases en surface, mais l'analyse par fluorescence X révèle également un enrichissement en bismuth.

Il est très difficile d'obtenir  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  en présence d'un autre élément comme le vanadium. La moindre impureté conduit généralement à la stabilisation d'autres polymorphes. On peut également s'interroger sur l'appauvrissement en bismuth à l'interface électrolyte dense-cermet. En fait, le "bismuth" manquant à l'interface semble se retrouver en surface et une hypothèse de mécanisme de dégradation peut être proposée. A l'interface dense, pauvre en oxygène moléculaire, l'électrolyte s'est réduit de façon irréversible en bismuth. Le bismuth, liquide à 271°C, a diffusé à travers le cermet pour se réoxyder en  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en surface à 500 et 550°C et s'évaporer à 600°C. L'interface, moins riche en bismuth se transforme en  $\text{BiVO}_4$ .

A l'anode, à 600°C et 550°C,  $\text{BiVO}_4$  apparaît également en grande quantité. Le transfert d'oxygène à l'anode étant difficile, il est probable que le matériau soit soumis à de fortes pressions partielles d'oxygène et s'oxyde. Seul le  $\text{Bi}^{+3}$  peut se transformer en  $\text{Bi}^{+5}$ . Les ions  $\text{Bi}^{+5}$  occupent difficilement les sites des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , mais on peut imaginer une migration de ces ions en site vanadium. Cela conduirait à une phase de type BITAVOX enrichie en bismuth avec apparition de  $\text{BiVO}_4$  pour compenser l'excès de vanadium. A 500°C aucune évolution n'a été remarquée à l'anode.

## Conclusion

Les conditions de frittage des BIMEVOX diffèrent suivant la nature des dopants ME. Une étude dilatométrique nous a permis de distinguer deux groupes de matériaux. Les dopants de faible degré d'oxydation,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc... qui présentent des températures de frittage faibles,  $750^{\circ}\text{C}$ , et les dopants de degrés élevés  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , avec des températures de frittage plus élevées,  $850^{\circ}\text{C}$ . Ces derniers dopants s'avèrent être également les plus stables chimiquement. Nous avons retenu la composition BITAVOX.20. Le suivi en polarisation de plusieurs membranes sur 1000 ou 2000h à 500, 550 et  $600^{\circ}\text{C}$  nous a permis de confirmer la stabilité de l'électrolyte.

Cependant à l'interface électrode-électrolyte, une couche constituée de  $\text{BiVO}_4$  apparaît au cours du fonctionnement.

La formation de cette couche située à l'interface, dans la partie dense de la membrane, s'accompagne de l'apparition d'aiguilles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans sa forme monoclinique en surface à 500 et  $550^{\circ}\text{C}$  et d'un enrichissement en bismuth en surface à  $600^{\circ}\text{C}$ . Il est probable que le matériau se réduise à l'interface dans la partie dense, pauvre en oxygène moléculaire.

L'hypothèse est donc la suivante: à l'interface dense, les ions  $\text{Bi}^{3+}$  de l'électrolyte se réduisent en bismuth métallique. Ce dernier liquide à  $271^{\circ}\text{C}$ , migre à travers l'électrode et s'oxyde en surface pour donner les aiguilles de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

A l'anode la formation de  $\text{BiVO}_4$  est également observée. Nous l'expliquons par un enrichissement en  $\text{Bi}^{5+}$  de la phase avec formation de  $\text{BiVO}_4$  pour compenser l'excès de métal en site vanadium dans la structure.



## Conclusion

L'objectif premier du contrat de Programme de Recherche "Membranes céramiques conductrices par ions oxyde pour la séparation de l'oxygène gazeux" était de comprendre les mécanismes mis en jeu dans les BIMEVOX quand ils sont utilisés comme membrane pour la séparation de l'oxygène de l'air. Deux applications étaient visées pour ces membranes, la séparation électrochimique pour la production de petites quantités d'oxygène de très haute pureté et l'extraction de l'oxygène de mélange gazeux le contenant. En parallèle, il était également prévu d'explorer des matériaux conducteurs mixtes.

L'étude de ces conducteurs mixtes a fait l'objet de la première partie de ce mémoire. Il s'agissait d'une thématique nouvelle au L.C.P.S.. Pour caractériser ces matériaux, deux nouveaux dispositifs de mesures ont été mis en place : une cellule de mesures de la conductivité sous pression partielle d'oxygène et une installation pour la mesure des flux de perméation de l'oxygène. Nos recherches se sont portées sur les phases à base d'oxyde de bismuth. Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés de conduction par ions oxydes à température modérée, 300-700°C, par ailleurs plusieurs études ont montré que la présence d'ion  $\text{Bi}^{3+}$  améliorerait les cinétiques d'échange de l'oxygène en surface. Nous pouvions donc espérer des flux de perméation importants pour ce type de composés, en particulier pour les BIMEVOX, qui sont les meilleurs conducteurs aux températures envisagées, 500-700°C. Trois phases ont été considérées, une phase de type  $\delta$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ , BE25, une phase de type  $\beta_2$  dans le binaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  et une phase BICOVOX. Les flux de perméation ont été mesurés sur des membranes denses de phases pures et sous forme de cermet avec 40% d'argent en volume dans le cas de BE25 et BICAO et 40% d'or pour le BICOVOX. Le BE25 avait déjà été caractérisé par Bouwmeester. Notre étude a confirmé leurs résultats ce qui a permis de démontrer la fiabilité de notre montage. Pour les phases BE25 et BICAO, le transfert est limité en surface pour les membranes de phases pures, il ne l'est plus lorsque l'on travaille avec un cermet à base d'argent. Bien que les phases

BICAO soient moins bonnes conductrices que BE25, l'analyse du transfert par SIMS démontre que des flux d'oxygène équivalents peuvent être espérés pour ces deux matériaux avec des membranes d'épaisseurs égales à leurs épaisseurs critiques respectives (épaisseur sous laquelle les échanges de surface deviennent limitants). Contrairement à ce que nous espérions, des flux très faibles ont été mesurés sur le BICOVOX, ils ne sont pas améliorés par l'utilisation d'un cermet avec de l'or. Pour ces phases, à l'équilibre, en absence de courant, le transfert de l'oxygène est complètement bloqué par l'échange en surface.

L'une des applications envisagées pour ces conducteurs mixtes est le réacteur catalytique pour l'oxydation ménagée des alcanes notamment. Le principe de ce type de réacteur est le même que celui des mesures de perméation. L'hydrocarbure est introduit dans le compartiment basse pression partielle d'oxygène. L'utilisation d'une membrane céramique permet de découpler les réactions d'oxydation de l'hydrocarbure et de réoxydation du catalyseur. Des tests sur les composés que nous avons caractérisés dans ce chapitre sont actuellement en cours au Laboratoire de Catalyse de Lille. Les premiers résultats sont encourageants.

Lorsque les BIMEVOX sont utilisés comme membranes sous courant imposé, des flux élevés d'oxygène sont obtenus en utilisant de l'or comme collecteur de courant sans addition d'un quelconque matériau d'électrode. La compréhension des mécanismes de transfert de l'oxygène dans ces membranes a fait l'objet du deuxième chapitre de ce mémoire. Ces phases ont été caractérisées par spectroscopie d'impédance complexe, échange isotopique et diffraction des neutrons sous courant imposé. Les trois techniques ont confirmé la dynamique du matériau. Contrairement aux électrolytes classiques, l'échange de l'oxygène en surface ne se limite pas aux points triples électrolyte/électrode/phase gaz mais se fait directement à la surface de l'électrolyte. Par spectroscopie d'impédance, comme par échange isotopique, la phase testée, BITAVOX.20, apparaît comme un très bon matériau de cathode. Ses performances à l'anode sont par contre moins bonnes. Ce comportement singulier s'explique par une

légère réduction de la phase BIMEVOX quand elle est sous polarisation. Sa structure est conservée, la stœchiométrie en oxygène diminue légèrement ce qui implique vraisemblablement une légère conduction mixte qui explique le bon comportement du matériau comme cathode. Après échange isotopique, aucune dégradation n'a été observée sur la surface de la membrane en contact direct avec l'air. Après polarisation à 620°C, le diffractogramme de neutrons de la phase initiale est retrouvé après recuit de la membrane à 700°C. Cependant, des traces de  $\text{BiVO}_4$  ont été remarquées sous le collecteur de courant dans le cas des membranes étudiées pour l'échange isotopique et des traces de bismuth ont été notées sur les parois des tubes en quartz utilisés pour les expériences de diffraction de neutrons. Dans tous les cas, ces traces s'observent au niveau de l'interface entre la cathode et l'électrolyte dense.

Une étude de la stabilité de ces membranes a fait l'objet de la troisième partie de ce travail. De nombreux éléments peuvent substituer le vanadium dans  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  pour donner les phases BIMEVOX. Suivant les dopants, les conditions de frittage ne sont pas les mêmes. Deux groupes de dopants se distinguent. Les métaux de faibles degrés d'oxydation ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc...) présentent une température de frittage proche de 750°C alors que cette température est supérieure de 100°C pour les métaux de degrés d'oxydation élevés ( $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ). Ces phases de degrés d'oxydation élevés s'avèrent également être les plus stables. Des membranes de BITAVOX.20 ont été suivies sous polarisation pendant plus de 1000 heures à 500, 550 et 600°C. Leur analyse après expérience a démontré la stabilité de l'électrolyte mais confirmé des phénomènes de dégradation au niveau des électrodes. La phase  $\text{BiVO}_4$  apparaît à l'interface électrode poreuse-électrolyte dans la partie dense de l'électrolyte. Des aiguilles de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  sont observées à la surface des membranes testées à 500 et 550°C. A l'anode, des traces de  $\text{BiVO}_4$  sont également observées pour les membranes testées à 550 et 600°C mais ne le sont pas à 500°C. Les dégradations à la cathode confirment celles remarquées lors des caractérisations en condition de fonctionnement et l'hypothèse suivante peut être avancée pour expliquer ce comportement. Sous polarisation, la phase BIMEVOX se réduit légèrement pour permettre l'échange d'oxygène en surface. Les molécules

d'oxygène se réduisent alors facilement en ions oxydes à la surface même de l'électrolyte. La structure en couche des phases BIMEVOX est apparemment conservée et le degré de réduction de la phase semble se stabiliser. Cependant, à l'interface avec l'électrolyte dense, l'oxygène moléculaire se faisant plus rare, la réduction du matériau se poursuit pour conduire à l'apparition de bismuth métallique. Ce métal, liquide à 271°C, migre ensuite à travers la couche poreuse de cermet BIMEVOX-or, qui recouvre la membrane, et s'oxyde en  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  à 500 et 550°C ou s'évapore à plus haute température, expliquant ainsi les traces de bismuth relevées sur les tubes en quartz utilisés pour la diffraction des neutrons.

A l'anode, les mesures d'impédance montrent que la recombinaison des ions oxydes en molécules d'oxygène est plus difficile pour la composition BITAVOX.20. Le matériau est donc soumis à de fortes pressions partielles d'oxygène, et l'apparition de  $\text{BiVO}_4$  pourrait s'expliquer par un enrichissement en  $\text{Bi}^{+5}$  de la phase BIMEVOX.

Les dégradations observées sur ces membranes remettent évidemment en cause leur application industrielle. Nous comprenons maintenant les mécanismes de transfert de l'oxygène dans ces phases, un parfait contrôle des étapes de réduction mises en jeu au cours du fonctionnement sera la clef du développement futur de ces matériaux. Des essais de dépôt d'une couche protectrice de zircone par ALD (Atomic Layer Deposition) sont en cours. Il s'agit d'une collaboration avec le Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'ENS-Chimie de Paris.

C'est l'absence d'oxygène moléculaire qui entraîne la réduction de composé. En présence d'oxygène moléculaire, ces phases apparaissent comme de bons matériaux d'électrode. Leur emploi comme cathode sur un électrolyte support est également envisagé.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABR88 : F. Abraham, M.F. Debreuille, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *Solid State Ionics* 28-30, (1988) 529-532
- BAL98 : U. Balachandran, B. Ma, P.S. Maiya, R.L. Mieville, J.T. Dusek, J.J. Picciolo, J. Guan, S.E. Dorris, M. Liu, *Solid State Ionics* 108, (1998), 363-373
- BOI98a : J.C. Boivin, G. Mairesse, *Chem. Mater.* 10, (1998) 2870
- BOI98b : J.C. Boivin, C. Pirovano, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Ph. Labrune and G. Lagrange, *Solid State Ionics* 113-115, (1998), 639-651
- BOU00 : B. A. Boukamp, *ACH, Models in chemistry*, 137 (2-3), 2000, p 225-242
- BOU92 : H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, P.J. Gellings, *Solid State Ionics* 53-56, (1992) 460-468
- BOU97 : H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, the CRC Handbook of solid State Electrochemistry, édité par, P.JP Gellings et H.J.M. Bouwmeester, ( 1997 ), 482-553
- CAO94 : C. Z. Cao, *Journal of applied electrochemistry*, 24, (1994), 1222-1224
- CAR97 : J. R. Carvajal, Fullprof program, version 0.2, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), mars 1998
- CHE95 : C.S. Chen, B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, G.Z. Cao, H. Kruidhof, A.J.A. Winnubst, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 76, (1995) 23-29
- CHE96 : C.S. Chen, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 86-88, (1996), 569-572
- CHE97 : C.S. Chen, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 99, (1997), 215-219
- CHE99 : C.S. Chen, A.J. Burggraaf, *J. of Applied Electrochemistry* 29, (1999) 355-360
- CON85 : P. Conflant, thèse d'état, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1985
- DEP94 : C. DEPORTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLEITZ, E. SIEBERT, J.L. SOUQUET, *électrochimie des solides*, chap. I, PUG 1994



- DUM88 : M.Dumélié, G. Nowogrocki, J.C. Boivin, *Solid State Ionics* 28-30, (1988) 524-528
- FED91 : W. Feduska, J.T. Brown et A.O. Isenberg, US Patent 5.045.169 (1991)
- FOU76a : J. Fouletier, Thèse, Université Scientifique et Médicale, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 1976
- FOU76b : J. Fouletier, P. Fabry, M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.* 123(2), (1976) 204-213
- FOU96 : J. Fouletier, C. Muller, E. Pernot, *Electroceraamics V*, édité par, J-L. Baptista, J.A. Labrincha, et Vilarinho eds, Univ. d'Aveiro, (1996), p37-46
- GAN95 : M. Ganne, O. Joubert et A. Jouanneaux, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 97, Issues 1-4, May 1995, Pages 119-122
- GUI01a : M. Guillodo, thèse de troisième cycle, INP de Grenoble, 2001
- GUI01b : M. Guillodo, J. Fouletier, L. Dessemond, P. Del Gallo, *Journal of the European Ceramic Society* 21, (2001), 2331-2344
- HAN77 : *Handbook of chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, 1977/1978, p.D-65
- HUA01 : H. Nie, H. Zhang, G. Yu, N. Yang, *Separation/Purification Technology* 25, (2001), 415-418
- HUV96 : M. Huvé, R.-N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, G. Van Tendeloo, *J. Mater. Chem.* 6(8), (1996), 1339-1345
- IHA91 : T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, *Solid State Ionics* 48, (1991), 257-265
- KHA02 : V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.P. Viskup, M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, F. M. Figueiredo, A. L. Shaulo, E.N. Naumovich, F. M. B. Marques, *Journal of Electrochemical Society* 149 (4), (2002), E125-E135
- KHA95 : V.V. Kharton, A.V. Nikolaev, E.N. Naumovich, A.A. Vechev, *Solid State Ionics* 81, (1995), 201-209
- KRU92 : H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, K. J. de Vries, P.J. Gellings, A.J. Burggraaf, *Solid State Ionics* 50, (1992) 181-186
- LAZ95 : S. Lazure, thèse de troisième cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1995

- LEE00 : T. H. Lee, Y. L. Yang, A. J. Jacobson, *Solid State Ionics* 134, (2000), 331-339
- MA98 : B. Ma, J.P. Hodges, J.D. Jorgensen, D.J. Miller, J.W. Richardson, Jr. and U. Balachandran, *Journal of Solid State Chemistry* 141, (1998), 576-586
- MAZ92 : T.J. Mazanec, T.L. Cable, J.G. Frye, *Solid State Ionics* 53-56, (1992), 111-118
- PET96 : F. Petitbon, thèse de troisième cycle, INP Grenoble, 1996
- PIR00 : C. Pirovano, thèse de troisième cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2000
- QIU97 : L. Qiu, Y.L. Yang and A.J. Jacobson, *J. Mater. Chem.* 7(2), (1997), 243-248 (part 1) and 249-253 (part 2)
- SHA01 : Z. Shao, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, L. Lin, *Separation/Purification Technology* 25, (2001), 97-116
- SHE94 : Y.S. Shen, M. Liu, D. Taylor, S. Bolagopal, A. Joshi, K. Krist, 2nd Int. Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, Pennington, 94-12, (1994), 574-597
- STE86 : B.C.H. Steele, John Kilner, P.F. Denis and A.E. Mc Hale, *Solid State Ionics* 19, (1986), 1038-1044
- STE95 : B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 75, (1995), 157-165
- SUB84 : E.C. Subbarao et H.S. Maiti, *Solid State Ionics* 11, (1984), 317-338
- TEN95a : J.E. Ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Solid State Ionics* 81, (1995), 97-109
- TEN95b : J.E. Ten Elshof, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, *Appl. Catal. A : General* 130, (1995), 195-212
- TER85 : Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, (1985) 1743-1746
- TER88 : Y. Teraoka, T. Nobunaga, N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, (1988), 503-506
- TON02 : J. Tong, W. Yang, R. Cai, B. Zhu, L. Lin, *Mat. Lett.* 3708, (2002) (sous presse)
- VAN02a : R.-N. Vannier, *Solid State Ionics*, (2002), soumis SIMS
- VAN02b : R.-N. Vannier, E. Pernot, M. Anne O. Isnard, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *Solid State Ionics*, 8374, (2002), sous presse

- VAN95 : R.H.E. Van Doorn, H. Kruidhof, H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Solid State Ionics IV, Pittsburgh, 369, (1995), 377-382
- VER80 : M. J. Verkerk, K. Keizer, A; J; Burggraaf, Journal of Applied Electrochemistry 10, (1980), 81-90
- VER97 : C. Vernochet, thèse de troisième cycle, Université des Sciences et Technologies de Lille, 1997
- VIN89 : I.C. Vinke, K. Seshan, B.A. Boukamp, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, Solid State Ionics 34, (1989), 235-242
- WAT01 : A. Watanabe, J. Solid state Chem.161, (2001), 410-415
- WAT96 : A. Watanabe, J. Solid state Chem.124, (1996), 287-291
- WEB95 : W.J. Weber, J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, Material research society symposium proceeding, vol 369, Solid state Ionics IV, édité par G.-A. Nazri, J.-M. Tarascon, M.S. Schreiber, Materials research society, Pittsburgh, 1995, 395-400
- WU01 : K. Wu, S. Xie, G. S. Jiang, W. Liu, C. S. Chen, Journal of Membrane Science, 188, (2001), 189-193
- WU97 : Z. Wu, M. Liu, Solid State Ionics 93, (1997), 65-84
- XIA00 : Y. Xia, T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram, Solid State Ionics 130, (2000), 81-90
- YAN97 : Y.L. Yang, L. Qiu, A.J. Jacobson, J. Mater. Chem. 7(6), (1997), 937-941

# Annexe 1

## Flux d'oxygène à travers une membrane d'épaisseur L d'après la théorie de Wagner

Le flux d'oxygène à travers une membrane d'épaisseur L est donné par la théorie de Wagner :

$$J_{O_2} = \frac{RT}{(4F)^2 L} \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \ln \frac{pO_2(h)}{pO_2(b)}$$

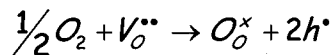
où  $pO_2(h)$  et  $pO_2(b)$  sont respectivement les pressions partielles d'oxygène haute et basse,  $\sigma_e$  et  $\sigma_i$  sont respectivement les conductivités électronique et ionique.

Cette expression se démontre aisément. En effet dans le cas d'un système isotherme, sachant que la pression totale n'a que peu d'influence sur l'écart en stœchiométrie d'un solide, en supposant donc un écart en stœchiométrie très faible, que la charge des porteurs ioniques, ici les ions  $O^{2-}$  reste identique dans tout le domaine de composition et qu'un état stationnaire est atteint, on peut considérer que le courant total traversant l'électrolyte est nul et donc que :  $i_e = -i_{ion}$ .

Sachant que 
$$i_e = -\frac{\sigma_e}{F} \text{grad} \tilde{\mu}_e \quad (1)$$

$$i_{ion} = -\frac{\sigma_{ion}}{2F} \text{grad} \tilde{\mu}_{ion} \quad (2)$$

Wagner suppose que l'équilibre thermodynamique local n'est pas perturbé par le passage du courant, et que par conséquent la réaction suivante est équilibrée :



L'activité de  $O_o^x$  étant égale à 1, le solide étant considéré comme un solvant, il ressort :

$$\tilde{\mu}_{V_o^{\bullet\bullet}} + \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O_2} = 2\tilde{\mu}_{h^{\bullet}}$$

$$\text{d'où } \tilde{\mu}_{V_o^{\bullet\bullet}} = 2\tilde{\mu}_{h^{\bullet}} - \frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O_2}$$

$$\text{or } \text{grad} \tilde{\mu}_{ion} = \text{grad} \tilde{\mu}_{V_o^{\bullet\bullet}}$$

$$\text{d'où } \text{grad} \tilde{\mu}_{ion} = 2 \text{grad} \tilde{\mu}_h - \frac{1}{2} \text{grad} \tilde{\mu}_{O_2}$$

$$i_{ion} = -\frac{\sigma_{ion}}{2F} \text{grad} \tilde{\mu}_{ion} = -\frac{\sigma_{ion}}{2F} (2 \text{grad} \tilde{\mu}_h - \frac{1}{2} \text{grad} \tilde{\mu}_{O_2}) \quad (3)$$

$$\text{or } i_e = -i_{ion} = -\frac{\sigma_e}{F} \text{grad} \tilde{\mu}_h$$

$$\text{donc } \text{grad} \tilde{\mu}_h = \frac{i_{ion} F}{\sigma_e} \quad (4)$$

en remplaçant (4) dans (3), on en déduit :

$$i_{ion} = -\frac{\sigma_{ion}}{2F} (2 \frac{i_{ion} F}{\sigma_e} - \frac{1}{2} \text{grad} \tilde{\mu}_{O_2})$$

$$i_{ion} = -\frac{\sigma_{ion}}{\sigma_e} i_{ion} + \frac{\sigma_{ion}}{4F} \text{grad} \tilde{\mu}_{O_2}$$

$$\text{d'ou } i_{ion} = \frac{\sigma_e \sigma_{ion}}{(\sigma_e + \sigma_{ion}) 4F} \text{grad} \tilde{\mu}_{O_2} = \frac{\sigma_{amb}}{4F} \text{grad} \tilde{\mu}_{O_2}$$

$$\text{et sachant que } \tilde{\mu}_{O_2} = \tilde{\mu}_{O_2}^0 + RT \ln p_{O_2}$$

$$\text{Il ressort } i_{ion} = \frac{\sigma_{amb}}{(4F)} \frac{RT}{L} \ln \frac{p_{O_2}(h)}{p_{O_2}(b)}$$

$$\text{Sachant que } J_{O_2} = \frac{i_{ion}}{4F}$$

Le flux théorique défini dans les conditions de la théorie de Wagner est donc relié à l'épaisseur de la membrane et au différentiel de pression partielle d'oxygène entre les deux compartiments par la relation :

$$J_{O_2} = \frac{RT \times \sigma_{amb}}{(4F)^2 L} \ln \frac{p_{O_2}(h)}{p_{O_2}(b)}$$

## Annexe 2

### Epaisseur critique en dessous de laquelle le transfert de l'oxygène est limité en surface

B. Steele démontre que l'épaisseur critique en dessous de laquelle le transfert en surface devient limitant est égale à  $L_c = D/k$  où  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) est le coefficient de diffusion dans la membrane et  $k$  ( $\text{cm}/\text{s}$ ) est le coefficient d'échange de surface de la membrane.

Si  $R_0$  est la résistance au transfert de l'oxygène à travers la membrane,  $R_E$  la résistance au transfert à la surface, l'échange de surface sera négligeable lorsque  $R_E \ll R_0$ , il deviendra critique pour  $R_E = R_0$ .

La résistance au transfert à travers la membrane est donnée par  $R_0 = \frac{L}{\sigma}$ .

D'après la relation de Nernst Einstein  $\sigma = nq\mu = \frac{nq^2D}{k_bT} = \frac{[O]q^2D}{R}$

Où  $n$  est le nombre de porteur par fraction de volume ( $\text{atm}/\text{cm}^3$ )

$[O]$  la concentration en porteur ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

$k_b$  : la constante de Boltzman ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$R$  la constante des gaz parfait ( $8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$q$  la charge du porteur ( $2 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$ )

$D$  le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$T$  la température (K)

Il en ressort  $R_0 = \frac{LRT}{[O]q^2D}$

La résistance au transfert en surface est donnée par l'équation suivante :

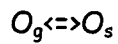
$$R_E = \frac{RT}{qi_0} \quad (1) \text{ [STE95]}$$

où  $i_0$  est le courant d'échange de surface.

L'expression du flux d'oxygène à la surface de la membrane est la suivante :

$$J = -k(C_g - C_s)$$

Où  $C_g$  est la concentration en atome d'oxygène dans la phase gazeuse,  $C_s$  est la concentration en atome d'oxygène dans la phase solide.  $k$  est la constante cinétique associée à la réaction d'échange de surface



La concentration  $C_g$  dans le gaz ( $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>) peut être considérée comme négligeable devant celle dans le solide ( $10^{22}$  atomes/cm<sup>3</sup>). L'expression du flux peut donc être simplifiée :  $J = kC_s$ .

Le courant d'échange de surface  $i_0$  associé s'en déduit :

$$i_0 = qJ = qkC_s$$

En remplaçant  $i_0$  dans (1) il en ressort

$$R_E = \frac{RT}{q^2 k C_s}$$

L'épaisseur en dessous de laquelle le transfert de surface devient dominant dans

le phénomène de transport est déduit en posant  $R_E = R_0$  soit  $\frac{RT}{q^2 k C_s} = \frac{L_\tau RT}{[O] q^2 D}$

En considérant  $[O]$  équivalent à  $C_s$ , il ressort :  $L_\tau = \frac{D}{k}$