



HAL
open science

MODELISATION DU TRANSPORT DE L'OXYGENE A TRAVERS UN OXYDE CONDUCTEUR MIXTE

Camille Gazeau, Eric Blond, Mickaël Reichmann, Pierre-Marie Geffroy,
Thierry Chartier, Nicolas Richet

► **To cite this version:**

Camille Gazeau, Eric Blond, Mickaël Reichmann, Pierre-Marie Geffroy, Thierry Chartier, et al..
MODELISATION DU TRANSPORT DE L'OXYGENE A TRAVERS UN OXYDE CONDUCTEUR
MIXTE. Colloque national MECAMAT - Aussois 2013 Effets d'environnement sur le comportement
mécanique et la dégradation des matériaux, Jan 2013, Aussois, France. pp.Gazeau. hal-00787104

HAL Id: hal-00787104

<https://hal.science/hal-00787104v1>

Submitted on 11 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MODELISATION DU TRANSPORT DE L'OXYGENE A TRAVERS UN OXYDE CONDUCTEUR MIXTE

C. Gazeau, E. Blond

Laboratoire PRISME, EA 4229 Université d'Orléans, 8 rue Léonard de Vinci
45072 Orléans cedex 2.

Téléphone : 02 38 49 24 39

camille.gazeau@univ-orleans.fr, eric.blond@univ-orleans.fr

M. Reichmann, P. M. Geffroy, T. Chartier

Laboratoire SPCTS-CNRS UMR7315, 12 Rue Atlantis, 87068 Limoges

mickael.reichmann@unilim.fr, pierre-marie.geffroy@unilim.fr, thierry.chartier@unilim.fr

N. Richet

Air Liquide CRCD, BP126 78354 Jouy en Josas

Nicolas.RICHET@AirLiquide.com

Mots clés : Semi-perméation, Echange de Surface, Diffusion d'oxygène, Conducteur mixte, Membrane céramique

1. INTRODUCTION

La production actuelle d'oxygène pure est réalisée essentiellement par cryogénie (-180 °C). Or de nombreux procédés industriels, comme le reformage du méthane, utilisent ce gaz à haute température (entre 650 et 1000 °C suivant le procédé). Il en résulte une perte énergétique importante. Une des solutions envisagées est la séparation de l'oxygène contenu dans l'air à haute température via une membrane céramique dense présentant des propriétés de conduction mixte. Ces membranes ont une structure pérovskite sous-stoechiométrique, qui induit la formation de lacune d'oxygène favorisant une conduction ionique d'oxygène. De plus, la structure pérovskite implique un nombre important de cations favorisant une conduction électrique. À haute température, lorsque la membrane est soumise à un gradient de pression partielle d'oxygène, les anions d'oxygène diffusent à travers celle-ci. Les électrons diffusent dans le sens opposé, afin d'assurer l'électroneutralité. Cela est dû à la propriété de semi-perméation de l'oxygène qui correspond à l'ensemble des mécanismes de transport à travers la membrane (en surface et en volume). La structure cristalline n'est toutefois pas modifiée par cette migration d'espèces. Pour la majorité des conducteurs mixtes, la semi-perméation induit des déformations dites chimiques du même ordre de grandeur que la dilatation thermique. Ainsi pour évaluer les contraintes que subit la membrane au sein d'un réacteur en fonctionnement, un modèle thermo-chimio-mécanique contenant une modélisation complète de la semi-perméation est indispensable. Après avoir décrit les phénomènes de la semi-perméation mis en jeu, plusieurs modèles d'échanges ioniques en surfaces seront étudiés. Finalement, un nouveau modèle sera proposé.

2. DESCRIPTION GÉNÉRALE DE LA SEMI-PERMEATION DE L'OXYGÈNE

Le transport de l'oxygène à travers la membrane conductrice mixte, comme représenté sur la figure 1, implique une transformation du dioxygène gazeux en anions d'oxygène pour intégrer le réseau cristallin.

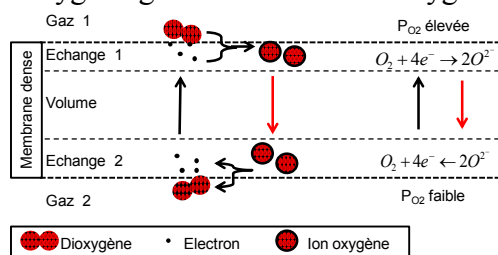


Figure 1 : Schéma des mécanismes de transport à travers une membrane

Le gaz 1 est généralement de l'air, au sein duquel l'oxygène est sous forme de dioxygène gazeux. Le gaz 2 est pauvre en oxygène afin de créer un gradient de pression partielle d'oxygène entre les deux

faces de la membrane. Globalement, lorsque les molécules de dioxygène entrent en contact avec la surface côté gaz 1, elles sont adsorbées puis dissociées en deux atomes d'oxygène et finalement ionisées. En raison du gradient d'activité d'anions d'oxygène à travers la membrane, les anions vont diffuser à travers le volume pour atteindre la surface opposée côté gaz 2. Sur la seconde surface, les anions perdent leur charge électronique, puis se réassocient pour former du dioxygène et se désorbent devenant ainsi du gaz dioxygène. D'autres mécanismes proposant des niveaux de raffinement plus important sont présentés dans la review de Gellings et al (2000).

L'ensemble des différentes étapes est regroupé généralement en deux parties : la diffusion volumique des anions d'oxygène et les échanges de surface. Les échanges de surface correspondent à l'adsorption dissociative et l'incorporation de l'oxygène pour une face et aux phénomènes inverses d'expulsion et désorption associative pour l'autre face.

3. MODÉLISATION DU TRANSPORT DE L'OXYGÈNE

Le flux d'oxygène en volume suit la loi de diffusion de Wagner (1975) définie par :

$$J = \frac{D_b}{RT} \times grad_T(\mu_{O^{2-}}) \quad (2)$$

Avec μ_{O_2} le potentiel chimique des anions d'oxygène, D_b le coefficient de diffusion, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. L'activation thermique de la diffusion est prise en compte par le coefficient de diffusion qui respecte une loi d'Arrhenius.

Pour modéliser les échanges de surface, Bouwmeester et al. (1994) ont étendu la théorie de Wagner (1975), aux surfaces. La force motrice de diffusion volumique est supposée égale à la moitié de celle des échanges de surface et les forces motrices sur les deux surfaces sont supposées égales entre elles, ce qui s'exprime par :

$$\Delta\mu_{O_2}^b = \Delta\mu_{O_2}^{s1} + \Delta\mu_{O_2}^{s2} = 2\Delta\mu_{O_2}^s \quad (3)$$

Avec $\Delta\mu_{O_2}^b$ la force motrice de diffusion en volume, $\Delta\mu_{O_2}^s = \Delta\mu_{O_2}^{s1} = \Delta\mu_{O_2}^{s2}$ la force motrice de surface. En régime permanent, le flux de dioxygène est conservé et supposé de même forme en surface, d'un point de vue mathématique, que le flux de dioxygène en volume, c'est-à-dire :

$$J_{O_2}^S = -\frac{k_S}{RT} \Delta\mu_{O_2}^S \quad (4)$$

Avec k_S un paramètre d'échange, et $\Delta\mu_{O_2}^S$ la différence de potentiel chimique à travers l'interface. Cependant, l'hypothèse d'égalité des forces motrices sur les deux faces n'est pas en accord avec les sauts de potentiel chimique mesurés par (Geffroy *et al.* 2011) qui sont très différents sur chaque face.

D'autres modèles utilisent une approche de cinétique chimique. Ainsi, Xu et Thomson (1999) et Kim *et al.* (1999) proposent une réaction globale en surface :



Avec V_O représentant les lacunes d'oxygène. En supposant que la réaction globale est d'ordre 1, la vitesse de réaction s'écrit (Prigogine 1968) :

$$r_{S1} = k_{S1}^{ex} \left(1 - \exp\left(\frac{A_{S1}}{RT}\right) \right) \quad (6)$$

Avec r_{S1} le taux de réaction (5) en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, k_{S1}^{ex} la constante cinétique de la réaction et A_{S1} l'affinité chimique de la réaction. Pour des réactions proches de l'équilibre, alors l'affinité chimique de réaction est très petite devant le produit RT . Un développement limité de l'exponentielle est alors utilisé pour obtenir une relation linéaire entre la vitesse de réaction et l'affinité chimique. La relation obtenue est finalement équivalente à une extension de la théorie de Wagner en surface, car l'affinité chimique est la

somme des potentiels chimiques pondérée par les coefficients stoechiométriques des espèces, ce qui ramène à une expression du flux de la même forme que l'équation (4). La différence essentielle est alors l'hypothèse de pondération des potentiels.

Cependant, le saut de potentiel chimique mesuré est nettement plus important côté réducteur (Geffroy *et al.* 2011). Par conséquent, l'affinité chimique de la réaction globale est grande. Ainsi, l'hypothèse des réactions proches de l'équilibre n'est pas satisfaite. Par conséquent, la vitesse de réaction globale ne peut être exprimée par une cinétique d'ordre 1. Afin de retrouver le cadre classique de la thermochimie, il convient alors de décomposer la réaction en réactions élémentaires présentant chacune une affinité suffisamment petite pour justifier l'application de lois phénoménologiques linéaires (Prigogine 1968). Dans la littérature, différents mécanismes réactionnels sont proposés. Ils comprennent tous au moins une étape de catalyse et une étape de transfert de charge. Suivant le mécanisme utilisé, l'étape limitante est soit le transfert de charge (Ishihara *et al.* (1998)), soit les phénomènes de catalyse (Adler *et al.* (2007)). Finalement, les différents modèles ne reproduisent convenablement que les cas particuliers où il est possible d'identifier un mécanisme limitant (flux/cinétique). De plus, les modèles d'échange de surface ont été établis en régime permanent et ne peuvent être étendus au régime transitoire qui est un régime mixte par définition. Or les contraintes mécaniques maximum sont atteintes lors du régime transitoire.

4. PROPOSITION D'UN NOUVEAU MODÈLE D'ÉCHANGE DE SURFACE

Les mesures de saut de potentiel chimique plus important côté réducteur que côté oxydant (Geffroy *et al.* 2011) s'expliqueraient par un stockage d'oxygène en surface dû aux différences des échanges.

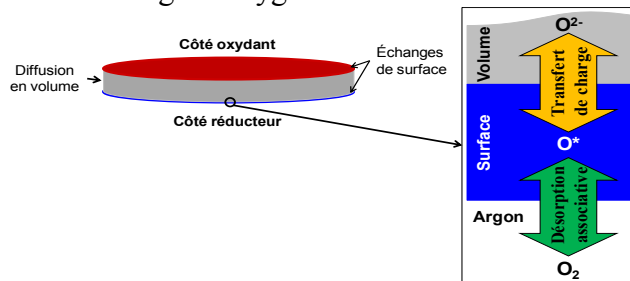


Figure 2 : Schématisation de la modélisation du transport de l'oxygène à travers une membrane

Pour modéliser ces échanges, une espèce chimique correspondant à un état transitoire des atomes présente uniquement en surface, appelée O^* , est introduite, comme schématisée en figure 2. Cette espèce est considérée électriquement neutre et adsorbée en surface. Par conséquent, côté réducteur, la création de cette espèce est supposée s'effectuer pendant une étape de transfert de charge où les anions d'oxygène sont réduits et quittent le volume. Pour que cette espèce quitte la surface, une désorption associative de deux O^* doit avoir lieu. Côté oxydant, la formation d' O^* s'effectue pendant l'adsorption dissociative. L'espèce O^* quitte la surface oxydante et intègre le volume lors d'une étape de transfert de charge. Ce mécanisme a l'avantage de séparer les phénomènes d'association et de dissociation qui induit une notion de sites actifs en surface et les phénomènes de réductions ou d'oxydations de l'oxygène qui sont énergétiquement coûteux.

Dans un premier temps, la surface est considérée homogène, ainsi aucun flux d'autodiffusion n'est considéré. La loi de conservation locale de l'espèce O^* sur la surface s'écrit alors :

$$\frac{da_{O^*}}{dt} = r_{TC} - r_{DA} \quad (9)$$

Avec a_{O^*} l'activité de l'espèce O^* en surface, r_{TC} un terme source représentant l'étape de transferts de charges et r_{DA} un terme source représentant l'étape de catalyse : adsorption dissociative/désorption associative.

Pour le côté réducteur, le transfert de charge est représenté de façon simplifié par :



Avec $*$ un site actif libre en surface. Cette réaction de transfert de charge est modélisée par une cinétique d'ordre 1.

Puis, il est supposé que l'espèce O^* va se désorber instantanément de la surface s'il peut s'associer avec un autre O^* . Il est donc introduit la probabilité que deux O^* soient voisins. La vitesse de désorption associative s'écrit alors :

$$r_{DA} = a_{O^*} * P_r(a_{O^*}) \quad (9)$$

Avec r_{DA} le flux d'oxygène désorbé, a_{O^*} l'activité de l'espèce transitoire O^* et $P_r(a_{O^*})$ la probabilité que deux atomes O^* soient sur deux sites voisins. Sachant que la densité de sites actifs totale Γ est supérieure ou égale à a_{O^*} , dans une première approximation, la forme de la loi de probabilité choisie est une sigmoïde, centrée en $\Gamma/2$.

Pour le côté oxydant, les termes sources correspondent à l'opposé de ceux du côté réducteur. Pour l'adsorption dissociative, la loi complémentaire de probabilité de la désorption associative est utilisée.

Enfin, une condition d'échange entre le volume et la surface est écrite afin que le flux volumique corresponde à l'opposé du taux de formation de l'oxygène lors de l'étape du transfert de charge (r_{TC}).

Ce modèle a été implémenté dans le logiciel COMSOL Multiphysics. Les premiers résultats sont en concordance avec les mesures expérimentales du laboratoire SPCTS.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Il n'existe pas, à notre connaissance, de modèle complet de la semi-perméation à l'oxygène en régime transitoire qui fasse consensus. Pour la diffusion en volume des anions d'oxygène, la théorie de Wagner a été mainte fois validée. Pour les échanges de surface, de nombreux modèles empiriques ont été construits, ils se divisent en deux familles : ceux correspondant à une extension de la théorie de Wagner en surface et ceux correspondant à une étude de cinétique chimique. Une analyse critique de ces modèles a mis en évidence leurs limites et les notions importantes à prendre en compte pour l'établissement d'un nouveau modèle.

Un nouveau modèle de transport est proposé. Une espèce chimique transitoire est introduite en surface afin de prendre en compte les phénomènes de transfert de charge et de catalyse. Les premières simulations donnent des résultats en concordance avec les mesures expérimentales du laboratoire SPCTS. Ces résultats encourageants doivent être confirmés par la simulation de nouveaux essais en cours au SPCTS.

RÉFÉRENCES

- Adler S. B., Chen X. Y. et Wilson J. R., "Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces". *J. Catal.*, **245**, (2007), pp 91-109.
- Bouwmeester H.J.M., Kruidhof H. et Burggraaf A. J., "Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides", *Solid States Ionics*, **72**, (1994), pp. 185-194.
- Geffroy P.M., Vivet A., Fouletier J., Richet N., Del Gallo P. et Chartier T., "Influence of oxygen surface exchanges on oxygen semi-permeation through $La(1-x)Sr_xFe(1-y)Ga_yO_{3-\delta}$ dense membrane", *J. Electrochem. Soc.*, **158**, (2011), pp. 1-9.
- Gellings P.J. et Bouwmeester H.J.M., "Solid state aspects of oxidation catalysis", *Catal. Today*, **58**, (2000), pp. 1-53.
- Ishihara T., Kilner J. A., Honda M., Sakai N., Yokokawa H. et Takita Y., "Oxygen surface exchange and diffusion in $LaGaO_3$ based perovskite type oxides", *Solid States Ionics*, **113-115**, (1998), pp. 593-600.
- Kim S. Yang Y. L., Jacobson A. J., et Abeles B., "Oxygen surface exchange in mixed ionic electronic conductor membranes", *Solid State Ionics*, **121**, (1999), pp. 31-36.
- Prigogine I., "Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles", Dunod, Paris, 1968.
- Xu S. J. et Thomson W.J., "Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes", *Chem. Eng. Sci.*, **54**, (1999), pp. 3839-3850.
- Wagner C., "Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals", *Prog Solid State Ch*, **10**, (1975), pp. 3-16.