



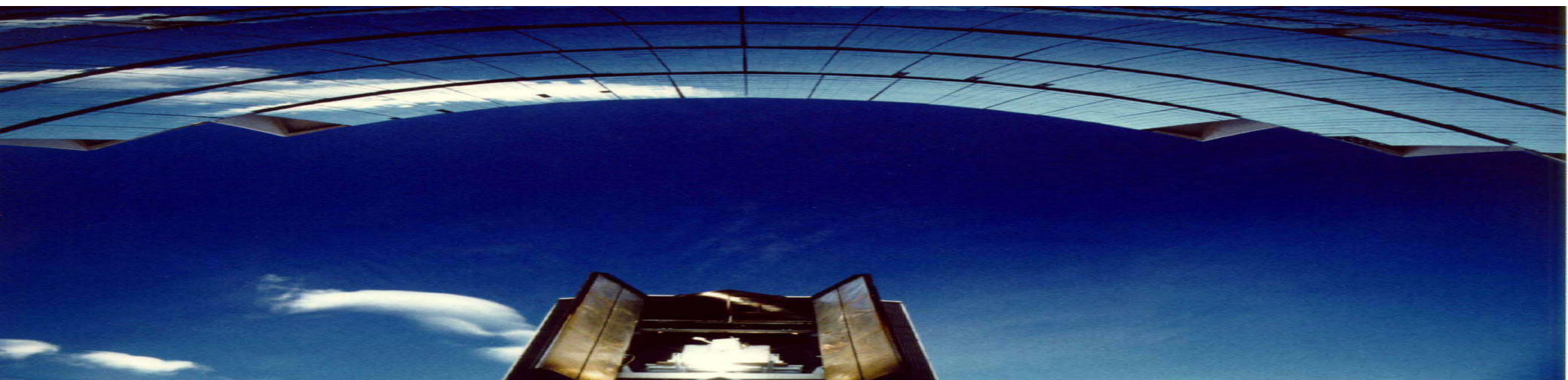
Production d'hydrogène par cycles thermo-chimiques solaires à base d'oxydes mixtes

PE3.1-1 (CYCLHYSOL)

PROMES - Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (UPR 8521)
S. Abanades, A. Cordier, G. Peraudeau, E. Beche, G. Flamant



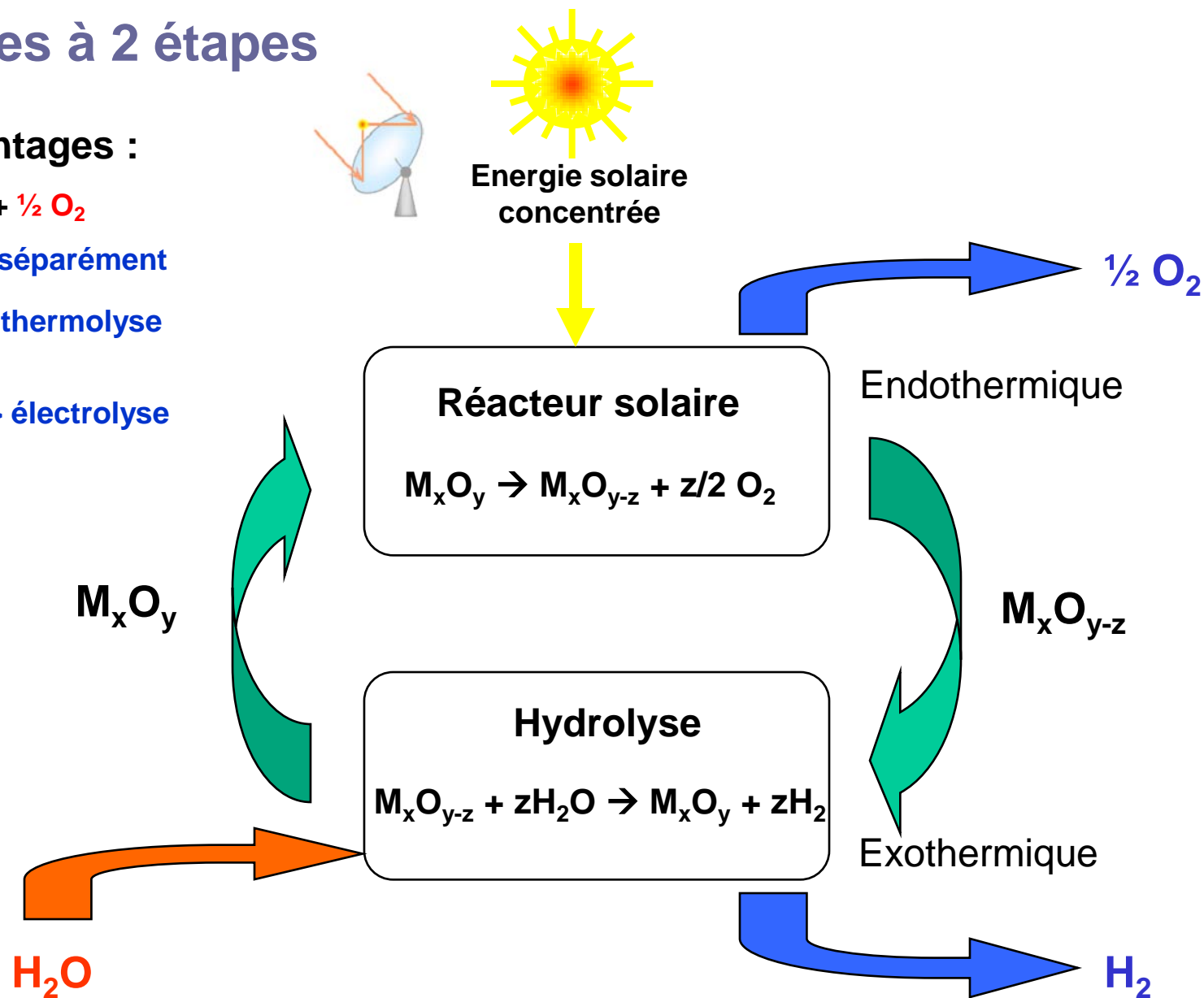
IEM - Institut Européen des Membranes (UMR 5635)
A. Ayral, A. Julbe, E. Gérardin



Cycles oxydes à 2 étapes

Principaux avantages :

- Bilan : $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- H_2 et O_2 produits séparément
- $T (< 1800 \text{ K})$ p/r thermolyse directe ($> 3000 \text{ K}$)
- $\eta_{\text{énergie}} \sim 30\text{-}50\% > \text{électrolyse}$



Cycles $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ et $\text{CeO}_2/\text{Ce}_2\text{O}_3$



- Caractéristiques similaires pour la réduction de Fe_3O_4 et CeO_2 :
 $T_{\text{red}}=1600-2000^\circ\text{C}$ (fusion), mais sublimation partielle et broyage nécessaire
- Bonne réactivité de l'espèce réduite avec H_2O (réaction totale pour Ce_2O_3)

Objectifs :

- $\searrow T_{\text{red}} (<1500^\circ\text{C})$ par la présence de dopant
- Synthèse de composés mixtes réactifs ($\text{M}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)
- Microstructure limitant le frittage \rightarrow stabilisation sur support céramique (imprégnation dans des monolithes poreux)

Objectifs des synthèses :

- Synthèse de nanoparticules (favoriser réduction de surface)
- Synthèse permettant le dopage de la cérine pour augmenter les lacunes $M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ (\nearrow diffusion volumique de O^{2-})
- Synthèse permettant l'imprégnation ou l'enrobage de support (voie humide)

⇒ Méthodes de synthèse par chimie douce :

PROMES : Co-précipitation des hydroxydes, complexation des citrates, Pechini EG, Pechini HMTA, voie hydrothermale

IEM : Sol gel à partir de sels métalliques ou Pechini EG

I. Influence de la méthode de synthèse

Morphologie des poudres

II. Influence de la nature du dopant

Elément cationique M^{y+}
de moindre ou de même
valence que Ce^{4+}

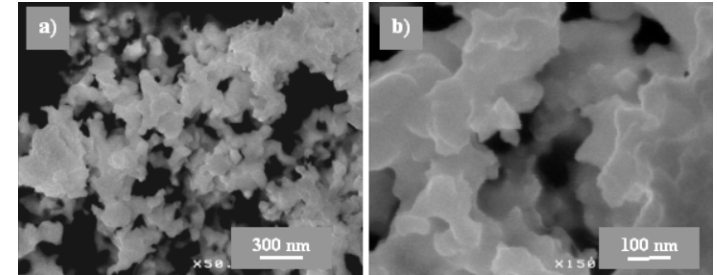
III. Influence de la quantité de dopant

0 à 50% at.

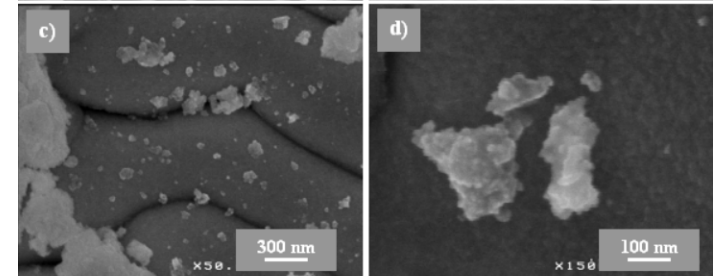
Comparaison des méthodes de synthèse à partir des caractérisations de poudres (DRX, MEB-FEG)

Méthode	Rendement (%)	Taille (nm)
Péchini EG	92	38
Péchini HMTA	87	19
Hydroxyde	64	23
Citrate	60	33

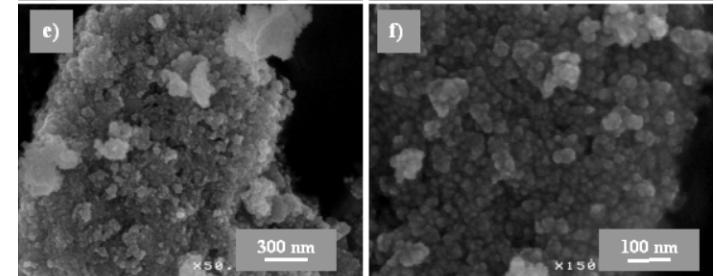
Pechini EG



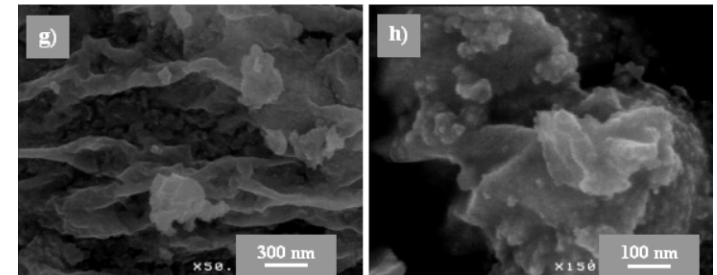
Citrate



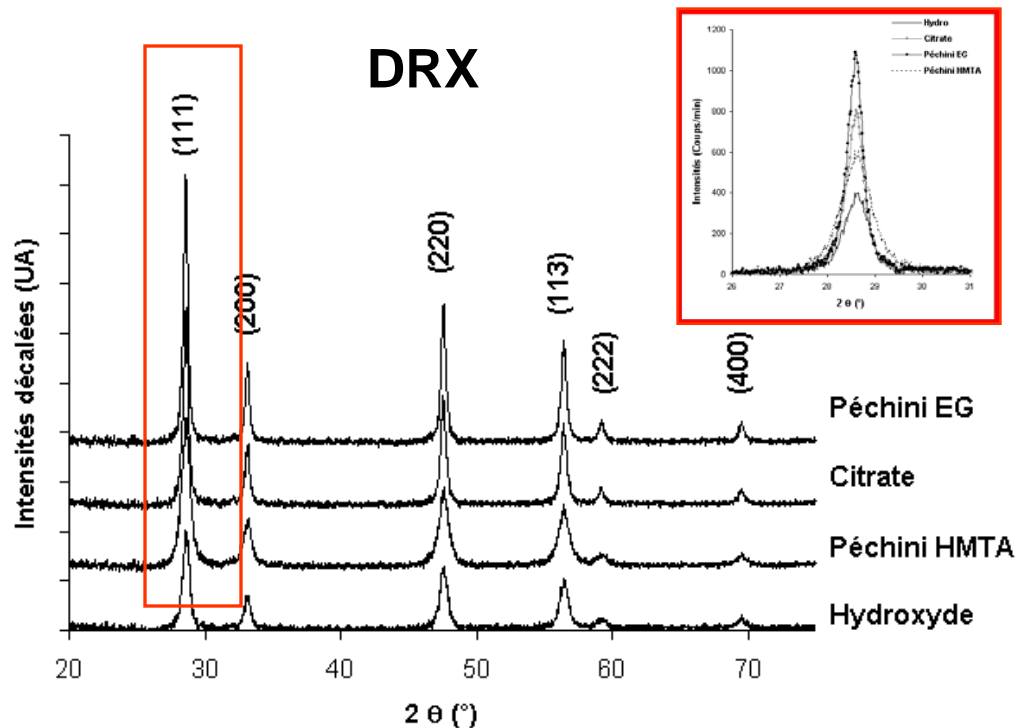
Hydroxyde



Pechini HMTA



Images MEB-FEG (IEM)



Dopage de CeO₂ par : Al, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Zr₃Y, Zr₈Y (25% at.)

M	Valence(s) de M	Proportion cationique de M (%)
Zn	2 ⁺	25
Mn	2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁺	25
Fe	2 ⁺ , 3 ⁺	25
Al	3 ⁺	25
Cu	2 ⁺	12.5-25-37.5-50
Co	2 ⁺ , 3 ⁺	12.5-25-37.5-50
Zr	4 ⁺	12.5-25-37.5-50
Zr ₃ Y	4 ⁺	25
Zr ₈ Y	4 ⁺	25
Cérite pure	4 ⁺	0

Objectif : créer des défauts

→ Diminuer le paramètre de maille (M⁴⁺)

→ Solution solide avec M³⁺, M²⁺ pour créer des lacunes

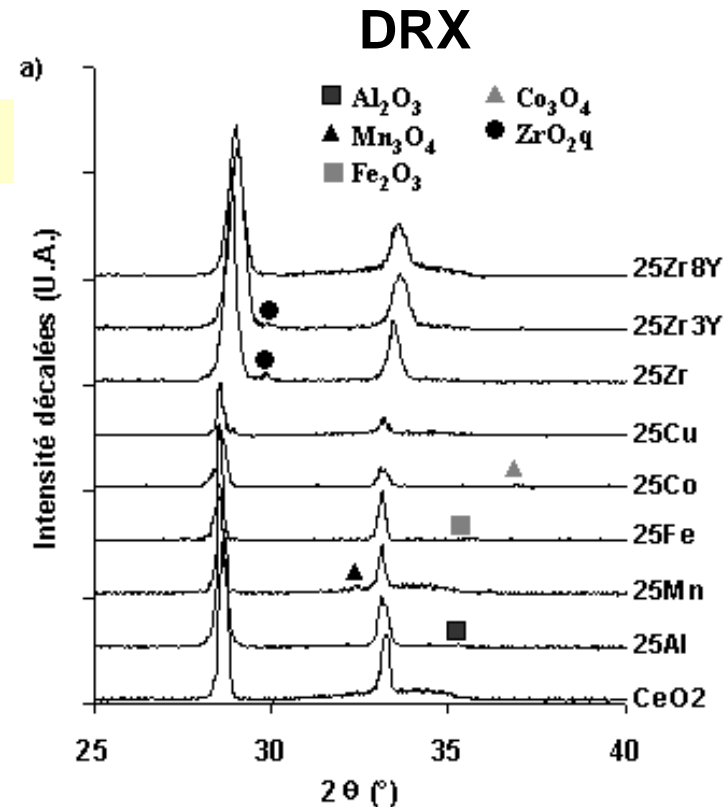
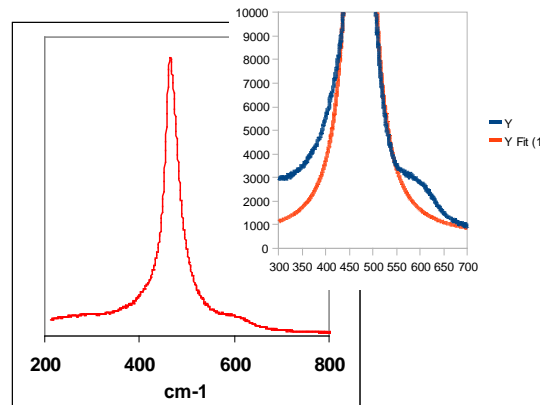
Réduction (ATG) des poudres d'oxydes mixtes

→ Pertes de masse dans le cas de Cu, Co, Zr, Zr₃Y, Zr₈Y

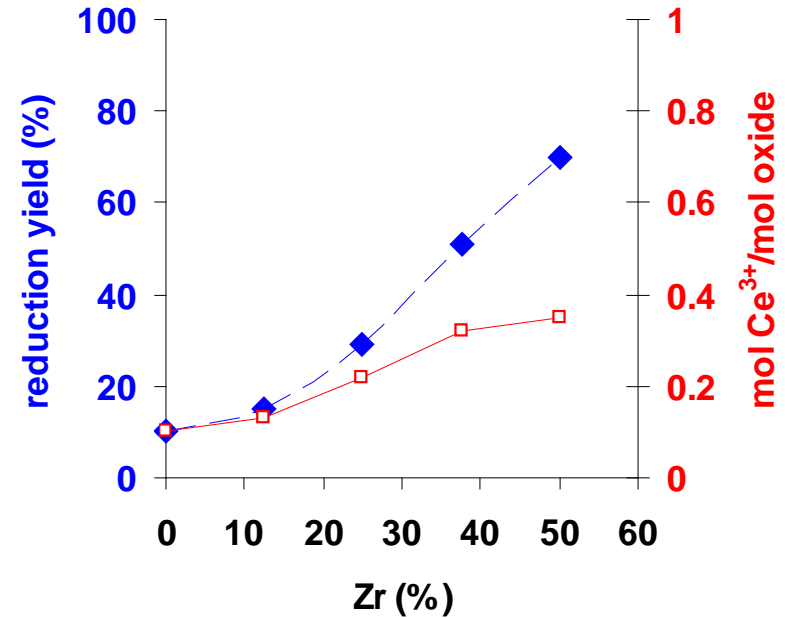
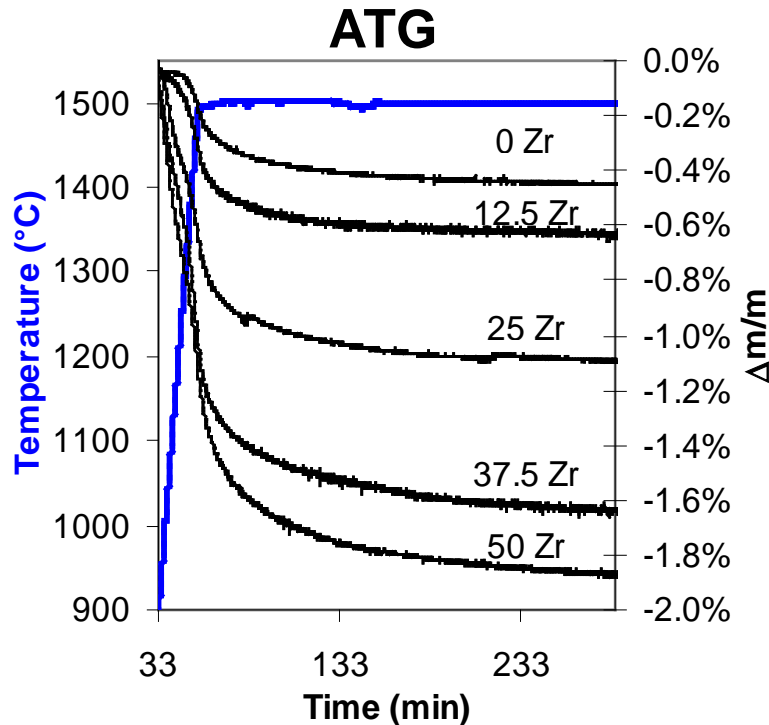
→ Formation de Ce³⁺ dans le cas de Zr, Zr₃Y, Zr₈Y

Caractérisation Raman (IEM) :

25Zr : Présence de 2 épaulements caractéristiques de Ce(III)



Réduction et hydrolyse de $Zr_xCe_{1-x}O_2$ (PROMES)



- ➔ Zr permet de diminuer la température de réduction de Ce^{4+}
- ➔ Taux de réduction ↗ (jusqu'à 70 %) quand Zr ↗
- ➔ Hydrolyse de $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_{2-\delta}$: production H_2 ↗ avec T

▪ Augmentation de la surface spécifique (mesures IEM)

Composition (calcination à 800°C)	S _{BET} (m ² /g)
0 Zr	14
50 Zr	23
50 Zr3Y	26
50 Zr3La	31



Le dopage de CeO₂ par un autre métal (Y, La,...) augmente la surface réactive du matériau

▪ Imprégnation sur support céramique (PROMES, IEM)



Tests sur mousses SiC ou supports en cordiérite type nid d'abeille

Objectifs :

- Augmenter les transferts solide-gaz
- Optimiser la quantité de dépôt sur les parois des mousses
- Améliorer l'adhérence des sols sur les supports (four micro-onde à l'IEM)

Conclusion

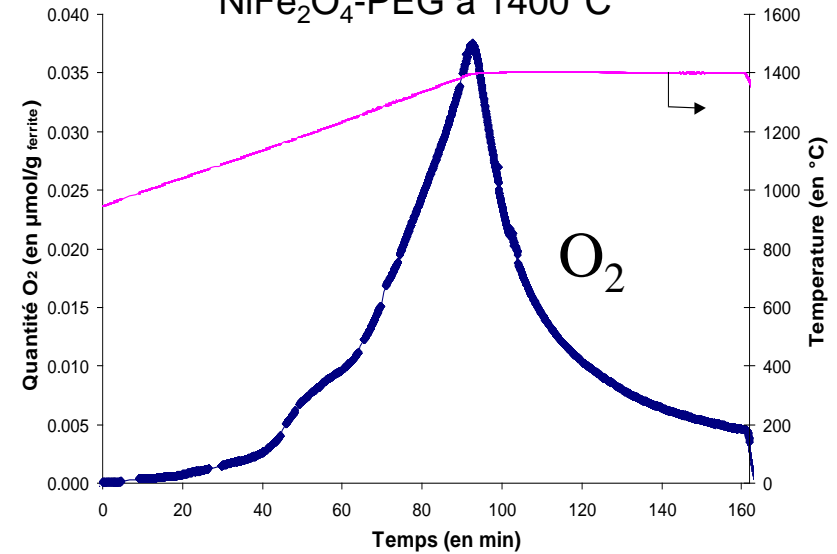
- Synthèse de poudres dont la taille des cristallites est de l'ordre de 20 nm par différentes méthodes
- Etude de 9 dopants différents : Al, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Zr₃Y, Zr₈Y
- Réduction de Ce(IV) en Ce(III) sous N₂ dans le domaine 900°C-1500°C dans le cas de Zr, Zr₃Y, Zr₈Y
- Réactivité avec H₂O démontrée à T < 900°C

Travaux en cours - perspectives

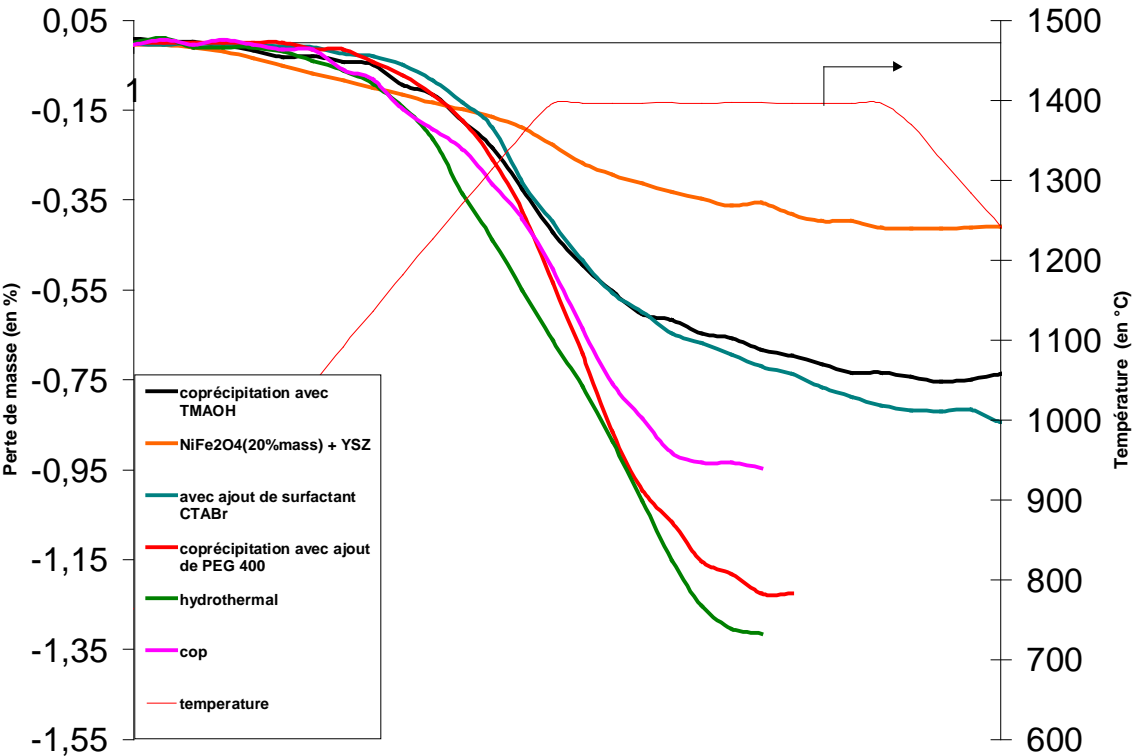
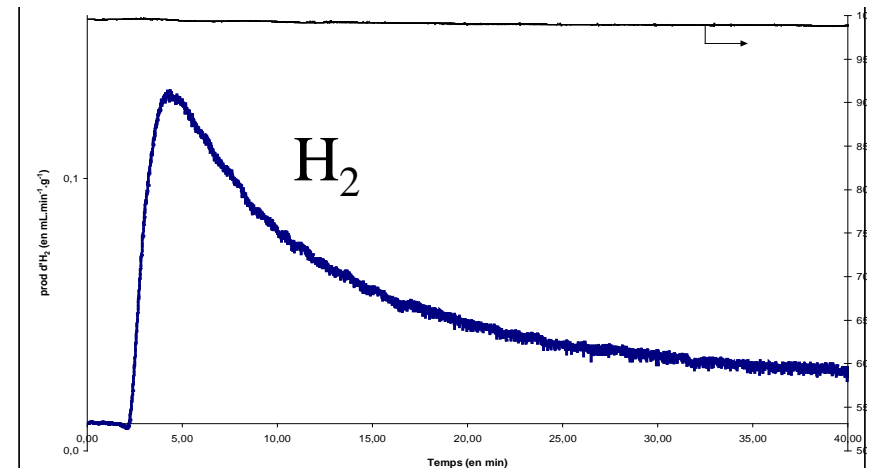
- Etude de l'influence des méthodes de synthèse (précipitation des hydroxydes, voie hydrothermale) sur le taux de réduction
- Etude en cours sur des cérites dopées avec Cr, Si, Ta, V
- Caractérisations en TG-MS avec vapeur d'eau en 2010

Synthèse de Ni-ferrites ($Ni_xFe_{3-x}O_4$) et étude de réactivité (PROMES)

Mesure d'oxygène lors de la réduction de $NiFe_2O_4$ -PEG à 1400°C



Mesure de H_2 lors de l'hydrolyse de $NiFe_2O_4$ -PEG à 1000°C



ATG de $NiFe_2O_4$ synthétisé par différents procédés

- Dopage par : Al, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Zr₃Y, Zr₈Y (25% at.)

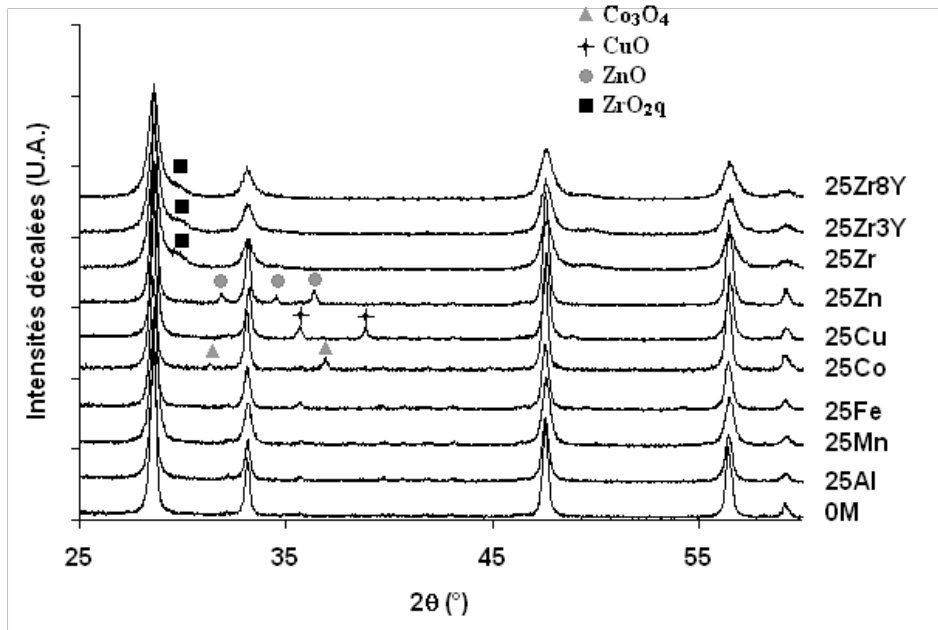
M	Valence(s) de M	Proportion cationique de M (%)
Zn	2 ⁺	25
Mn	2 ⁺ , 3 ⁺ , 4 ⁺	25
Fe	2 ⁺ , 3 ⁺	25
Al	3 ⁺	25
Cu	2 ⁺	12.5-25-37.5-50
Co	2 ⁺ , 3 ⁺	12.5-25-37.5-50
Zr	4 ⁺	12.5-25-37.5-50
Zr ₃ Y	4 ⁺	25
Zr ₈ Y	4 ⁺	25
Cérine pure	4 ⁺	0

Objectif : créer des défauts

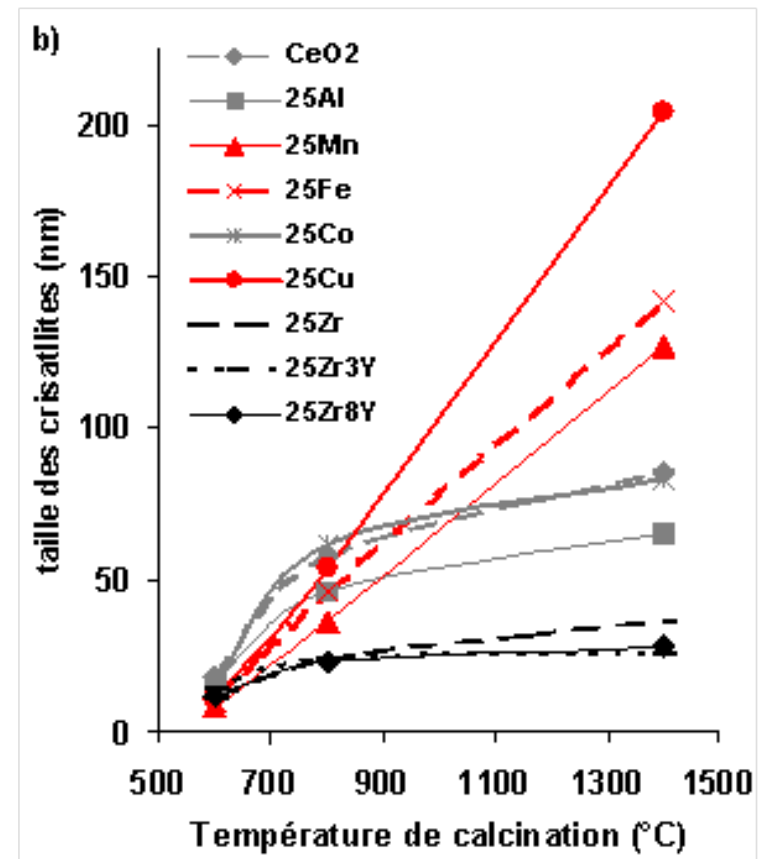
→ Diminuer le paramètre de maille (M⁴⁺)

→ Solution solide avec M³⁺, M²⁺ pour créer des lacunes

Méthode
Pechini
HMTA



**DRX des poudres post-synthèse
(calciniées sous air à 800°C)**



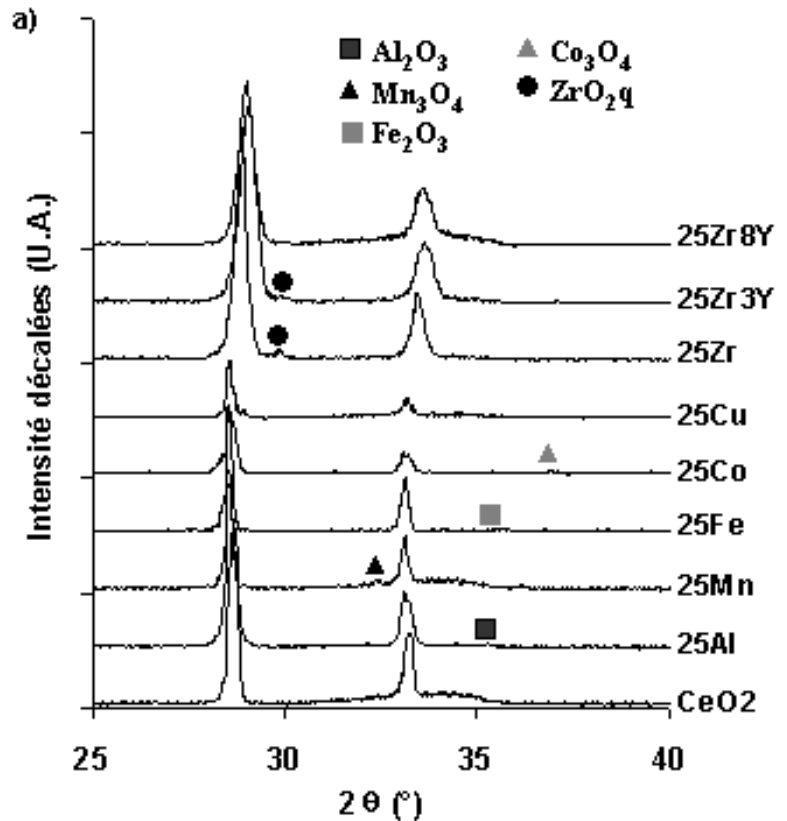
↘ valence du cation ⇒ ↗ taille cristallites

ATG des poudres à 1400°C sous air statique

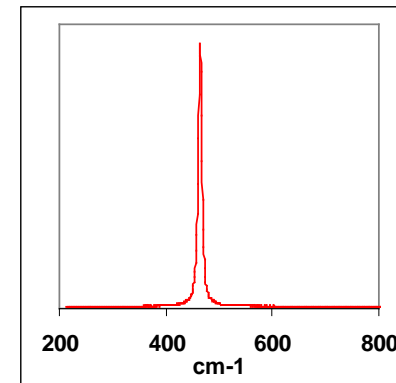
- Pertes de masse dans le cas de Cu et Co
- Formation de solutions solides dans le cas de Zr, Zr₃Y, Zr₈Y (↘ paramètre de maille car décalage des pics DRX vers les grands angles)

ATG des poudres à 1400°C sous N₂

- Pertes de masse dans le cas de Cu, Co, Zr, Zr₃Y, Zr₈Y
- Formation de Ce³⁺ dans le cas de Zr, Zr₃Y, Zr₈Y

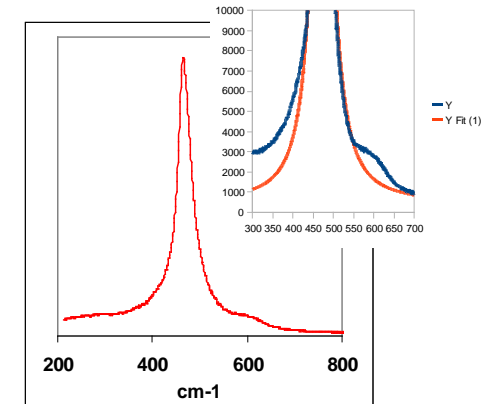


Caractérisation Raman des oxydes (IEM) :



25Cu et 25Co

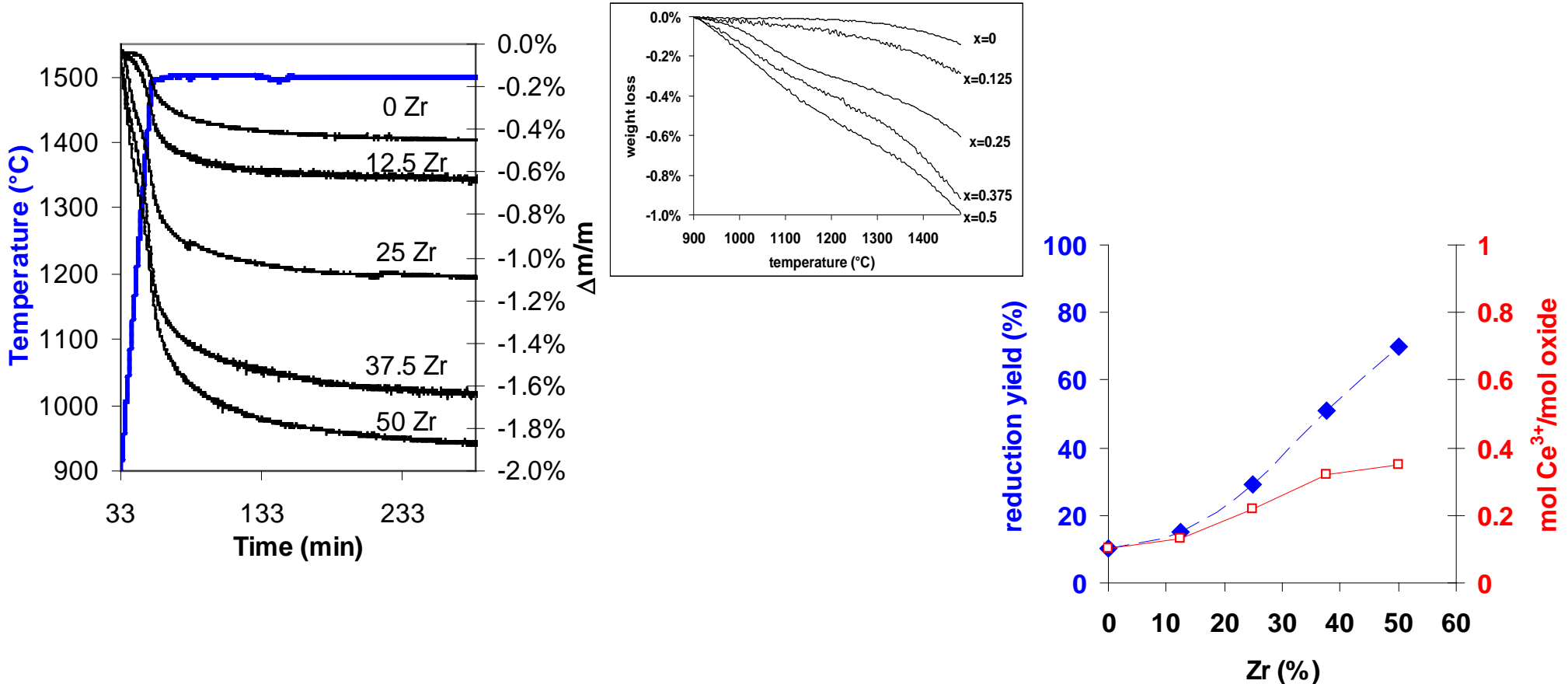
- Bande caractéristique de Ce(IV)
- Présence de Cu₂O et Co₃O₄
- Pas de réactivité avec H₂O



25Zr

- Présence de 2 épaulements caractéristiques de Ce(III)

Réduction (ATG) de $Zr_xCe_{1-x}O_2$ sous N_2 (PROMES)



Zr permet de diminuer la température de réduction de Ce^{4+}



↗ Taux de réduction jusqu'à 70 % quand Zr ↗

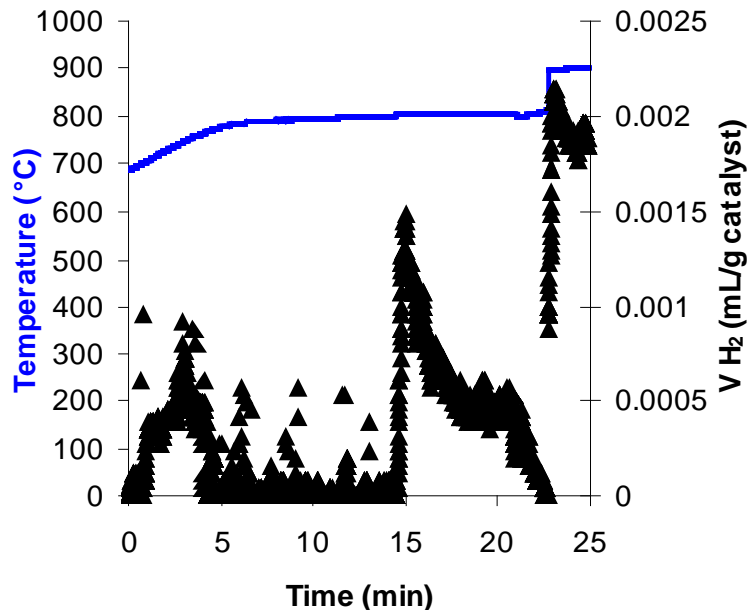
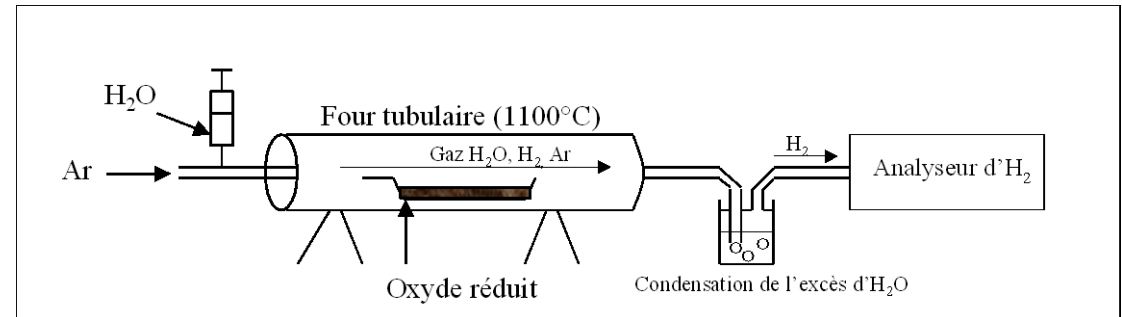
Hydrolyse de $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_{2-\delta}$ (PROMES)

Limitation :
(exemple ATG)



Réaction uniquement en surface
Mauvaises conditions d'échange solide-gaz

Dispositif d'hydrolyse :

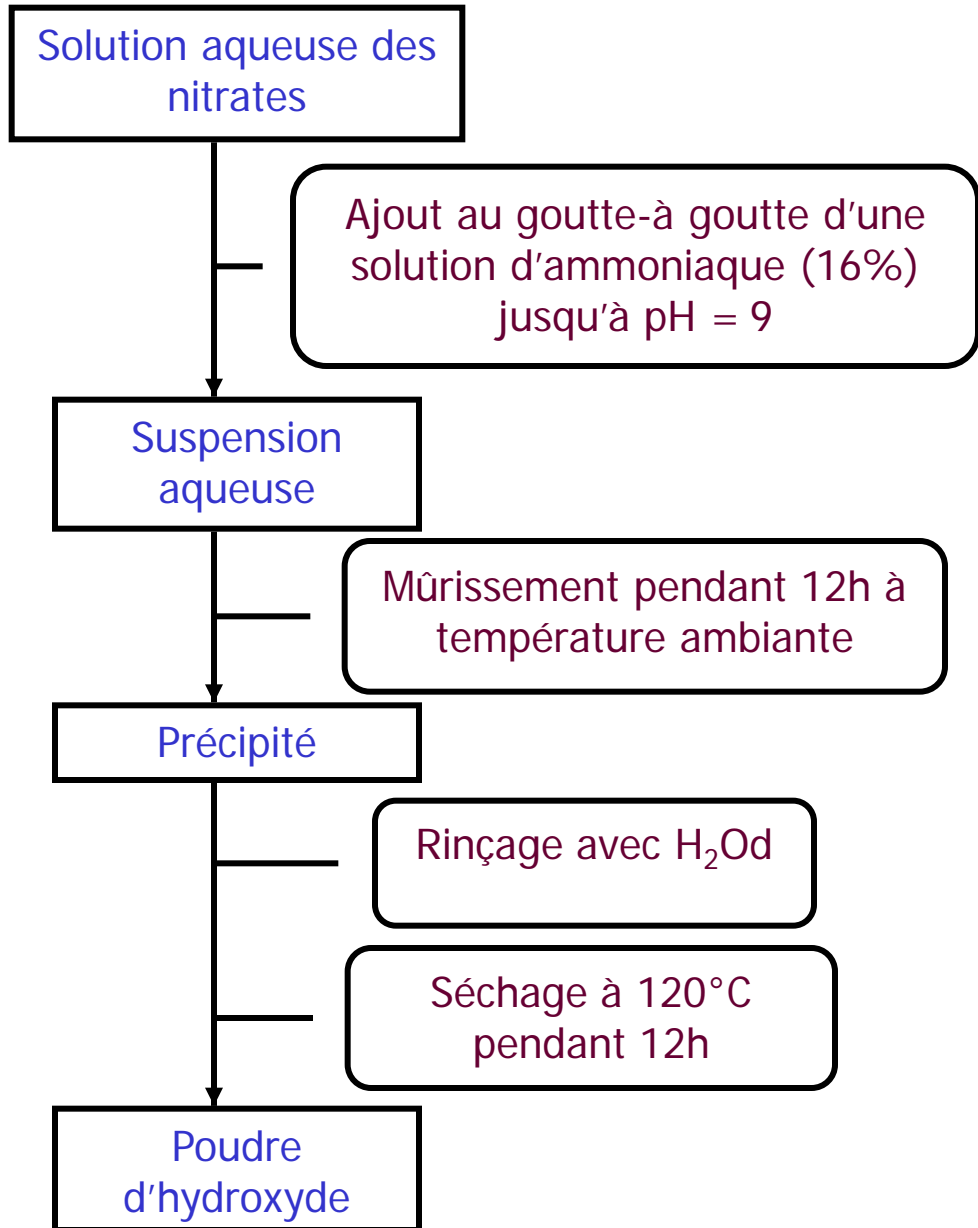


$H_2 = 1.2 \text{ mL/g oxide}$

Influence importante de T

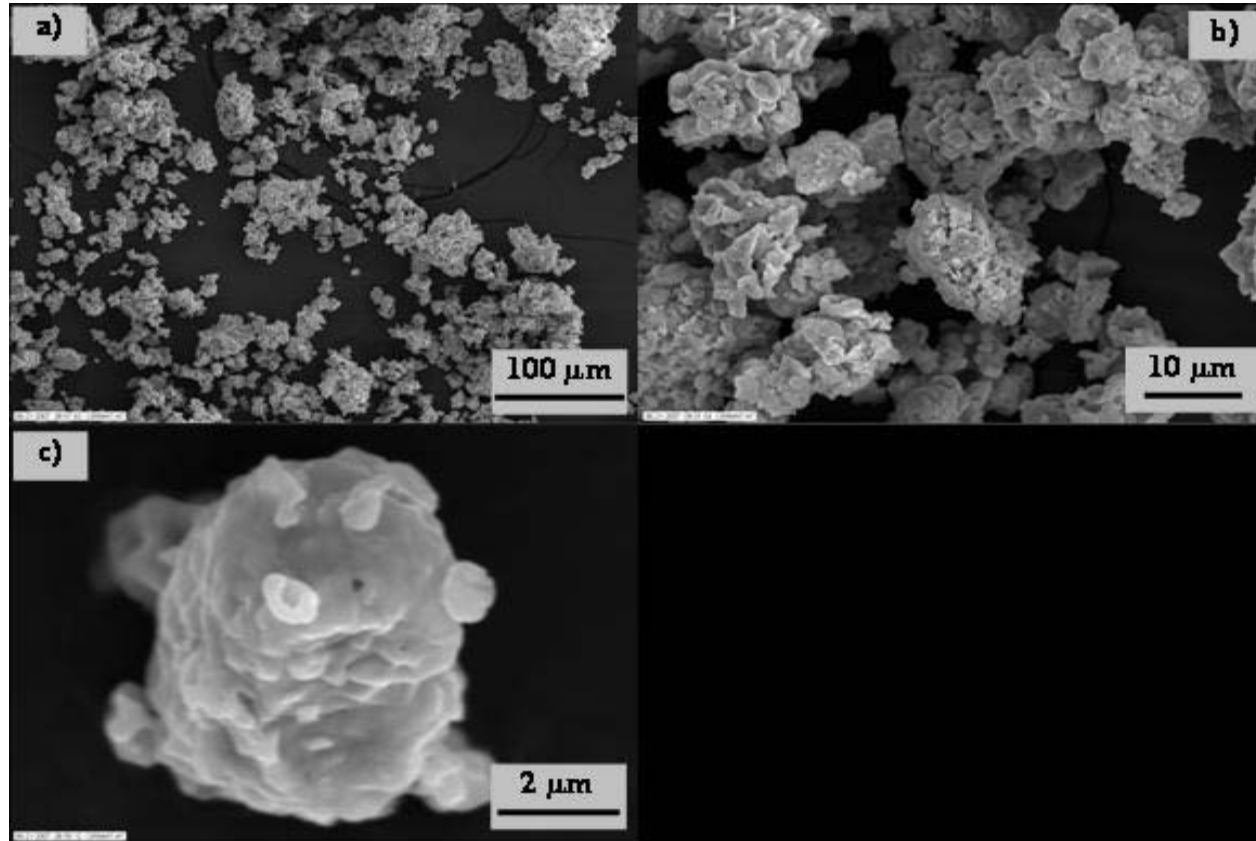
Nécessité d'hydrolyser à $T > 900^\circ\text{C}$

Coprécipitation des hydroxydes



- Inconvénients de la méthode
 - Faible rendement
 - Ammoniaque
 - Durée de synthèse importante
- Avantages de la méthode
 - Petite taille de particule
 - Homogénéité
 - Simple

Coprécipitation des hydroxydes



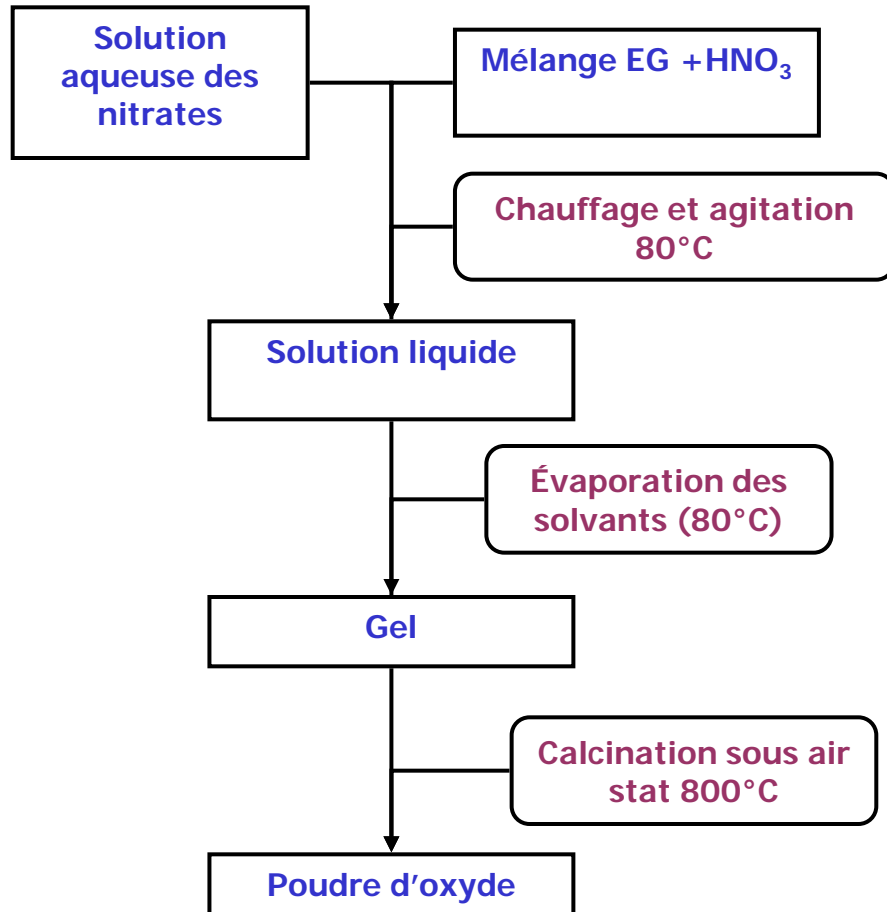
Agglomérats:

- taille entre 20 et 100μm
- composés de grains primaires, compacts et difficilement cassables

Grains primaires :

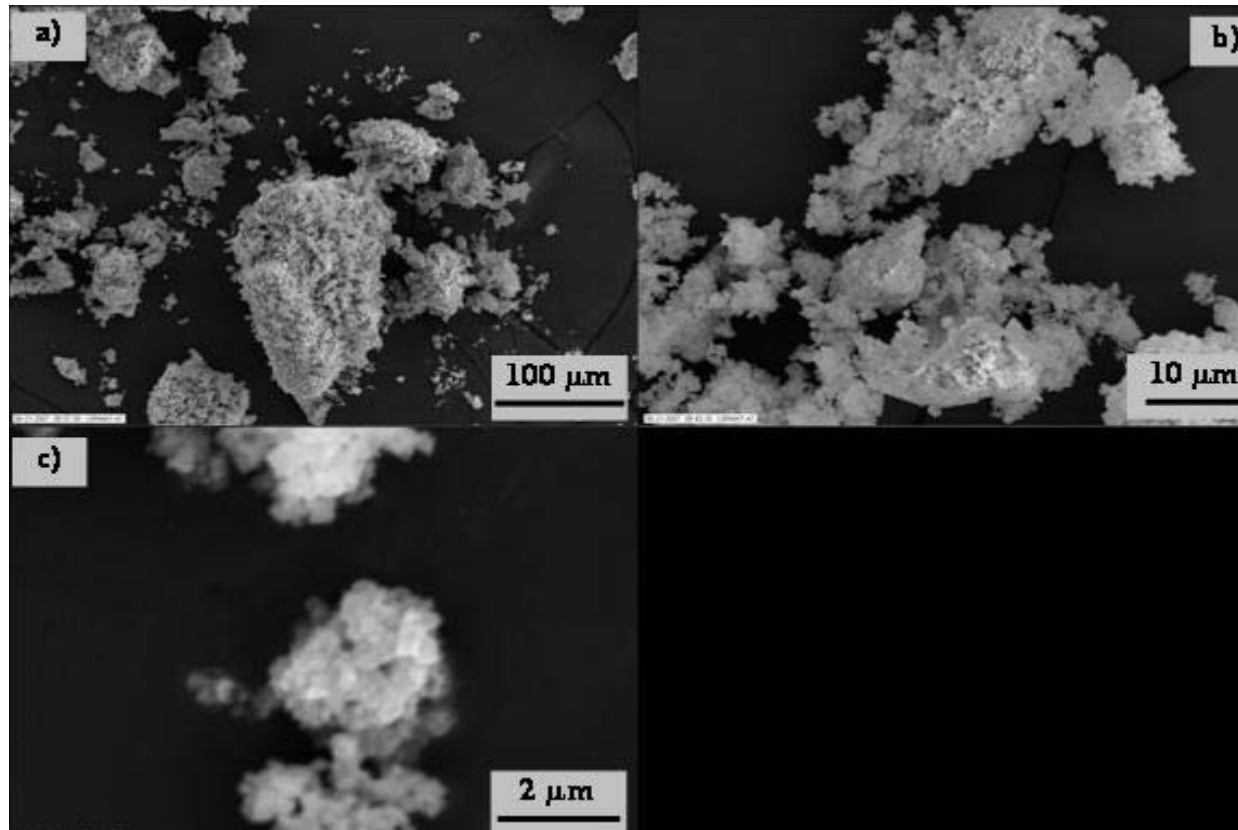
- taille d'environ 5μm
- denses, forme ronde et surface rugueuse

Sol gel EG



- Inconvénients de la méthode
 - Fours sous hotte
 - Acide nitrique
- Avantages de la méthode
 - Petite taille de particules
 - Homogénéité
 - Particules monodisperses
 - Particules monocristallines

Sol gel EG



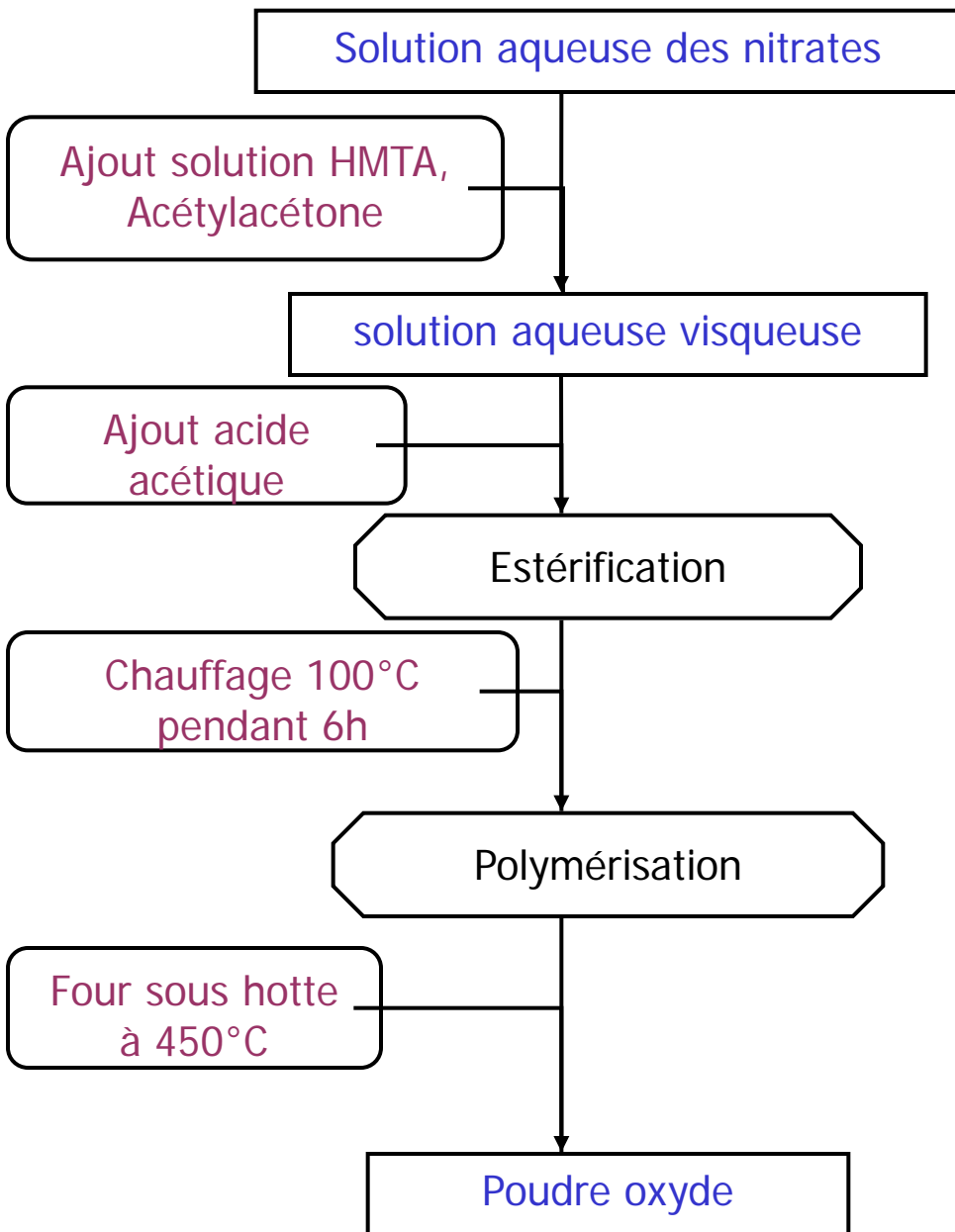
Agglomérats:

- taille entre 10 et 150 μm
- morphologie = « coton »

Grains primaires :

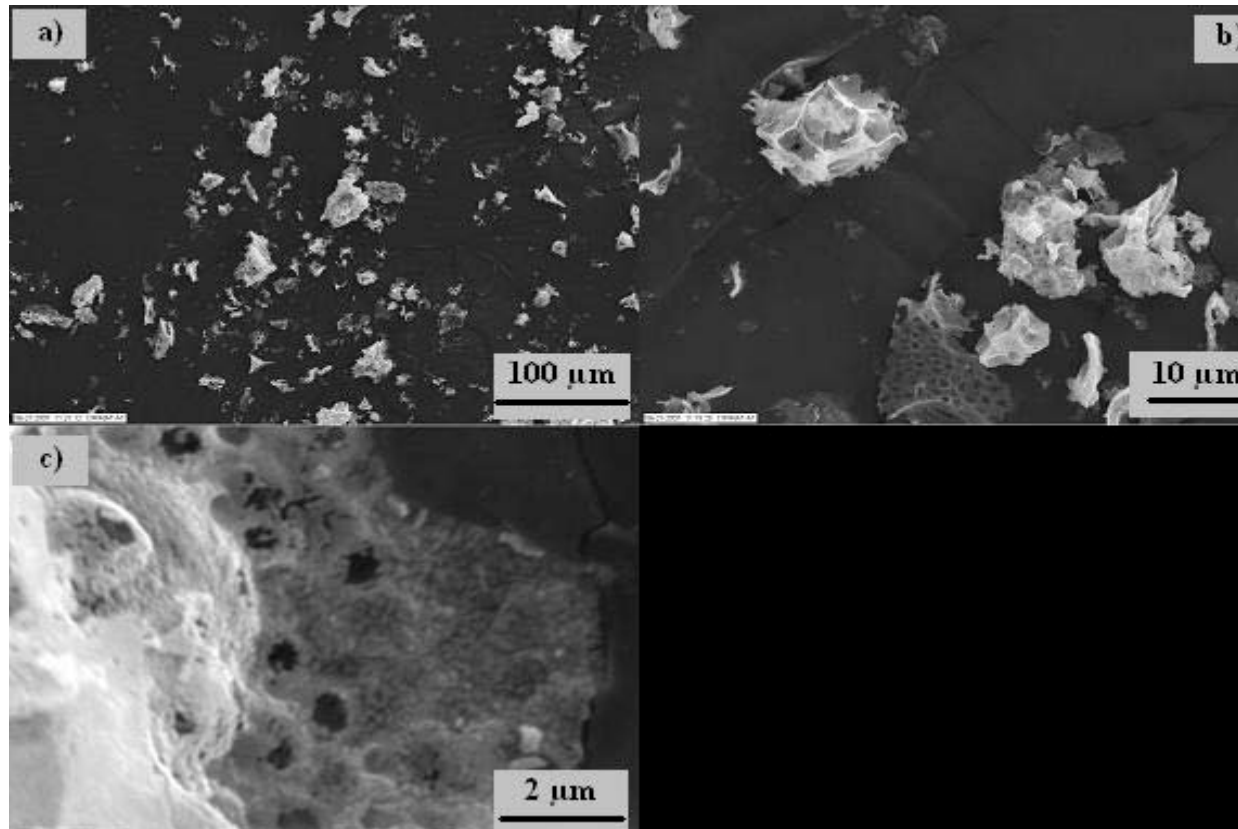
- taille < 500 nm
- forme ronde ; non frittés

Péchini HMTA



- Inconvénients de la méthode
 - Fours sous hotte
 - Durée de synthèse importante
- Avantages de la méthode
 - Petite taille de particules
 - Homogénéité
 - Particules monodisperses
 - Particules monocristallines

Péchini HMTA



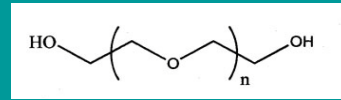
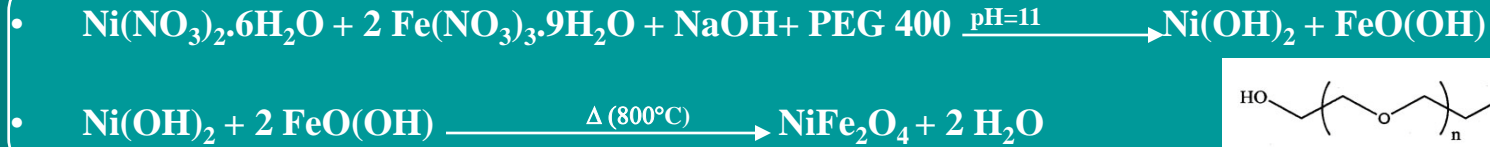
Agglomérats:

- taille entre 10 et 80 μm
- « éponges » à porosité ouverte : épaisseur parois < 1 μm
- aisément friables

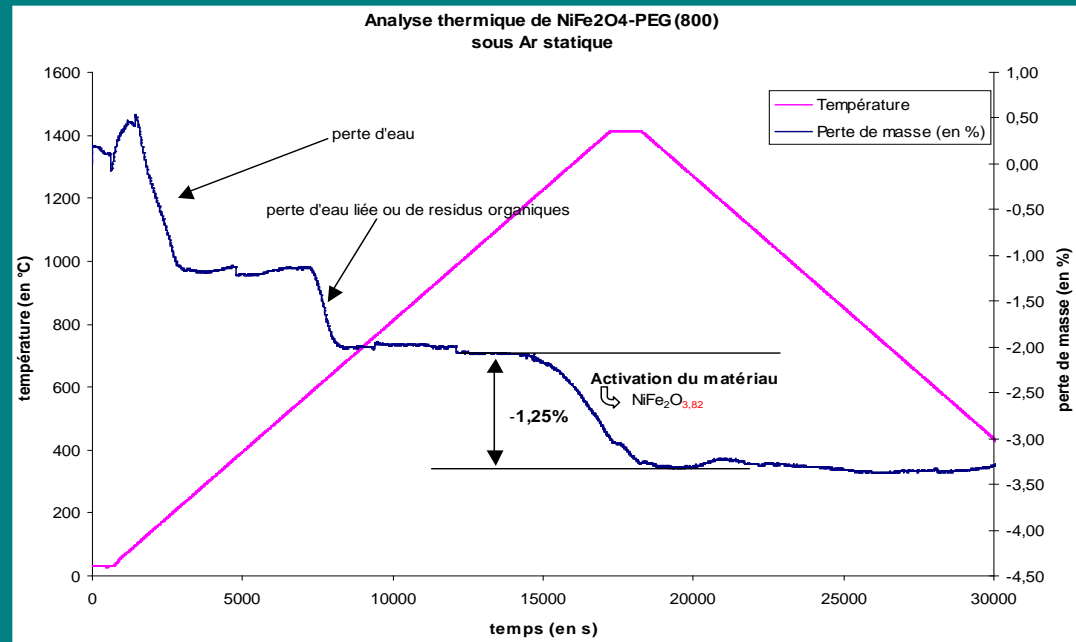
Grains primaires :

- Taille < 250 nm ; distribution fine

Coprécipitation + PEG 400

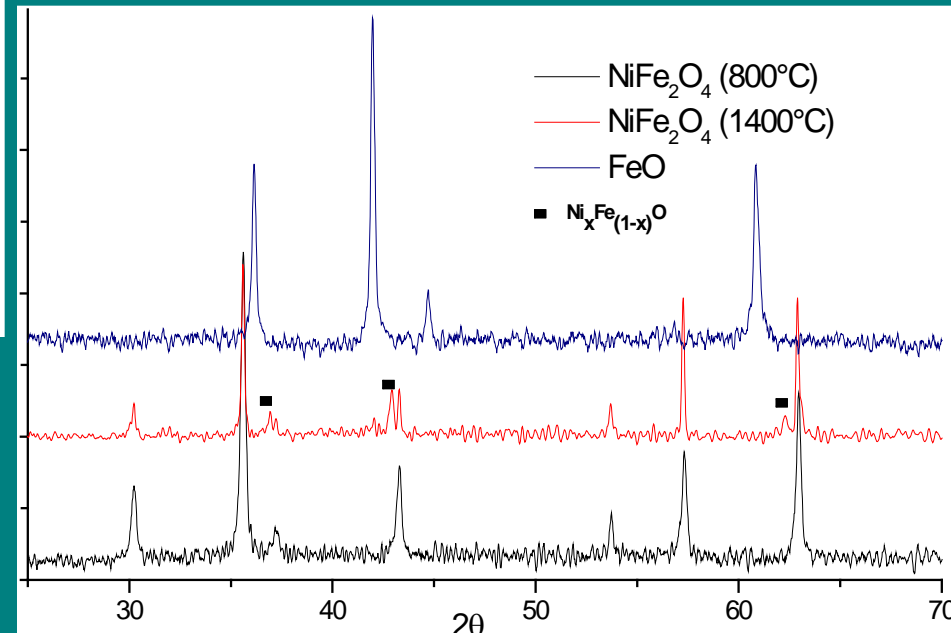


Rôle de PEG: s'adsorber en surface des oxydes colloïdaux pour inhiber leur croissance et ainsi permettre l'obtention de nanoparticules monodisperses en taille



Perte de masse de 1.25% à partir de 1150°C

18.4% de réduction du matériau
 (0.39 mmolO₂/g ferrite)



Résultats:

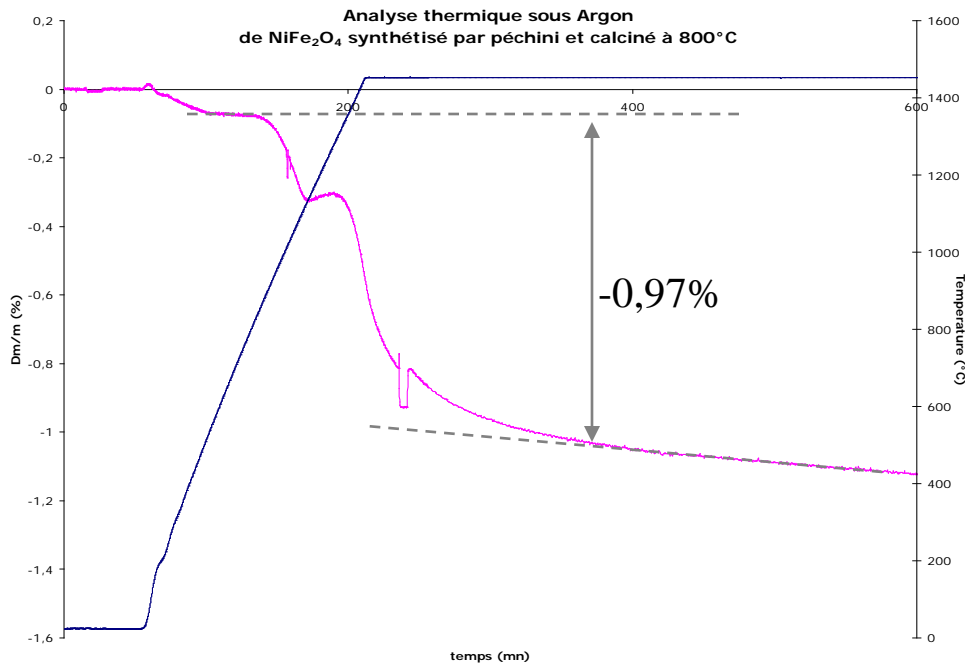
Activation à partir de 1150°C

Formation d'une phase Wüstite dopée lors de l'activation

réduction du Fe^{III} en Fe^{II}

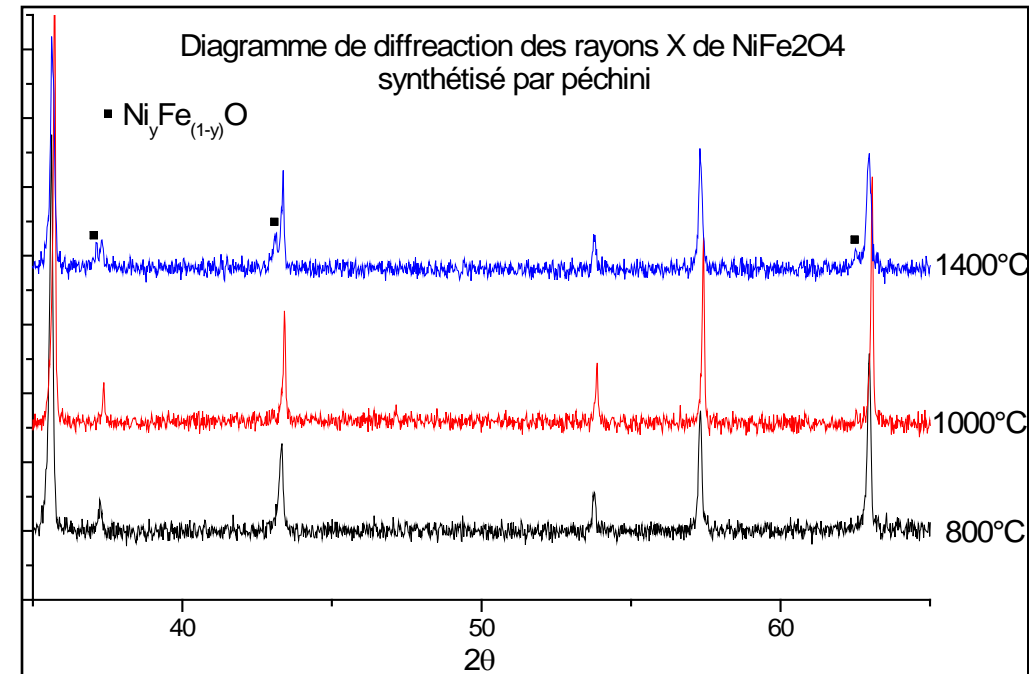
Procédé Péchini

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Acide citrique} \xrightarrow{\Delta (80^\circ\text{C})}$ effet chélate (sol marron)
- Ajout d'éthylène Glycol $\xrightarrow{\Delta (200^\circ\text{C})}$ polyesterification (gel marron foncé)
- Calcination à 550°C pdt 2H pour éliminer les composés organiques (poudre noir après broyage)



Perte de masse de 0.97%

14% de réduction du matériau
($0.24 \text{ mmolO}_2/\text{g}$ ferrite)



Résultats:

Activation en 2 étapes a partir de 900°C

Formation d'une phase Wüstite dopée lors de l'activation

réduction du Fe^{III} en Fe^{II}

Test de la Réduction

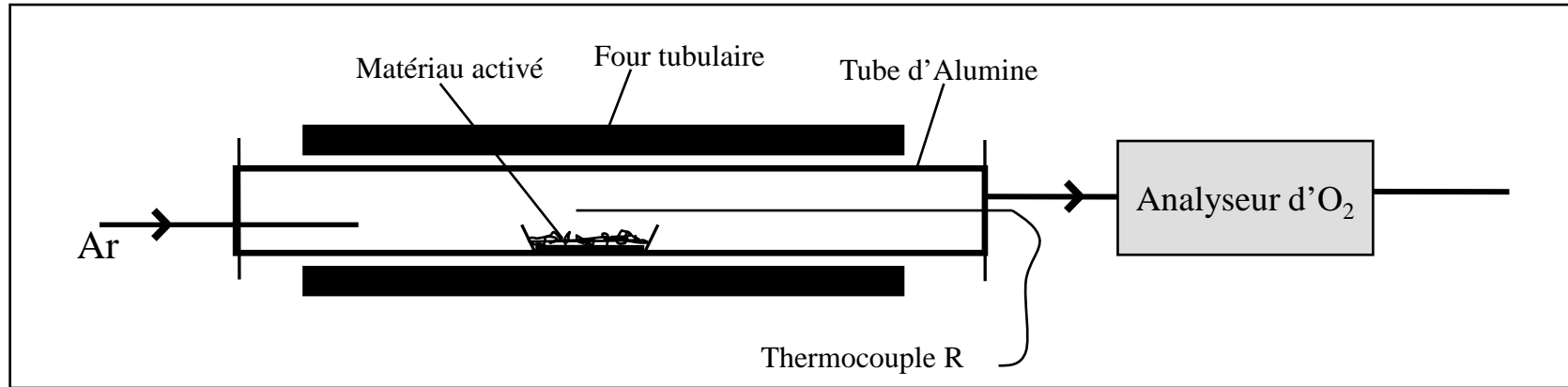
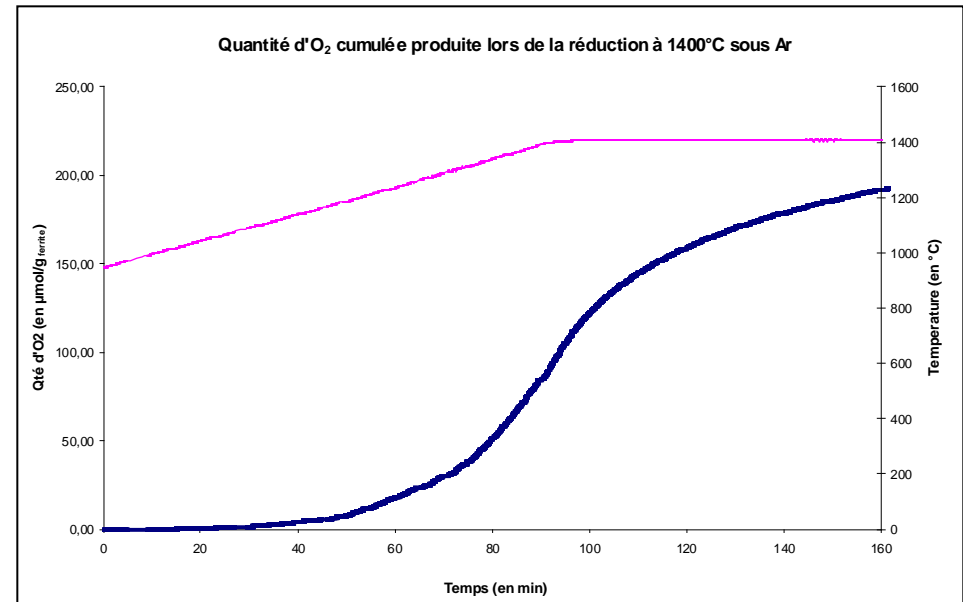
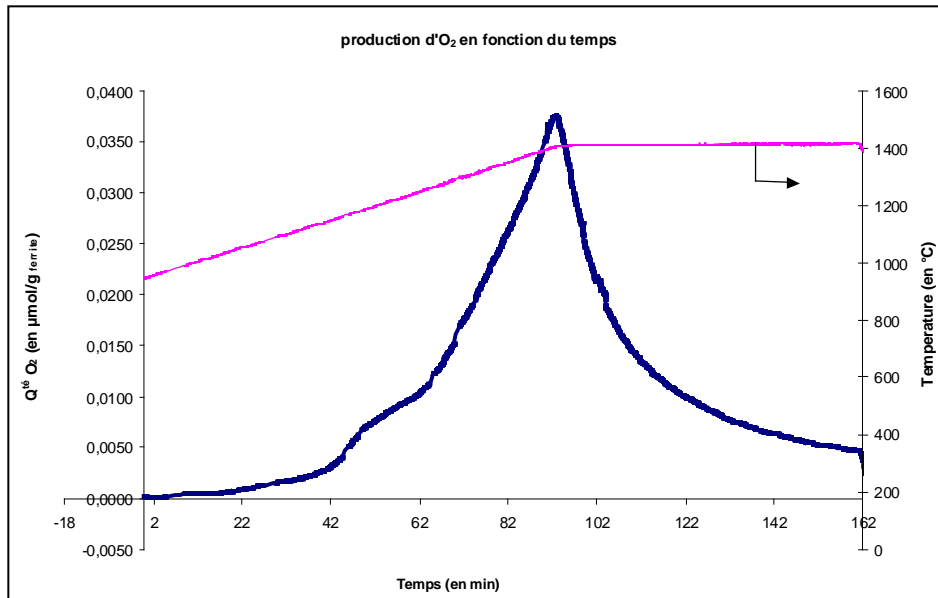


Schéma expérimental de test de l'étape de réduction dans un four électrique



Mesure d'oxygène lors de la réduction de NiFe₂O₄-PEG à 1400°C

Test de l'Hydrolyse

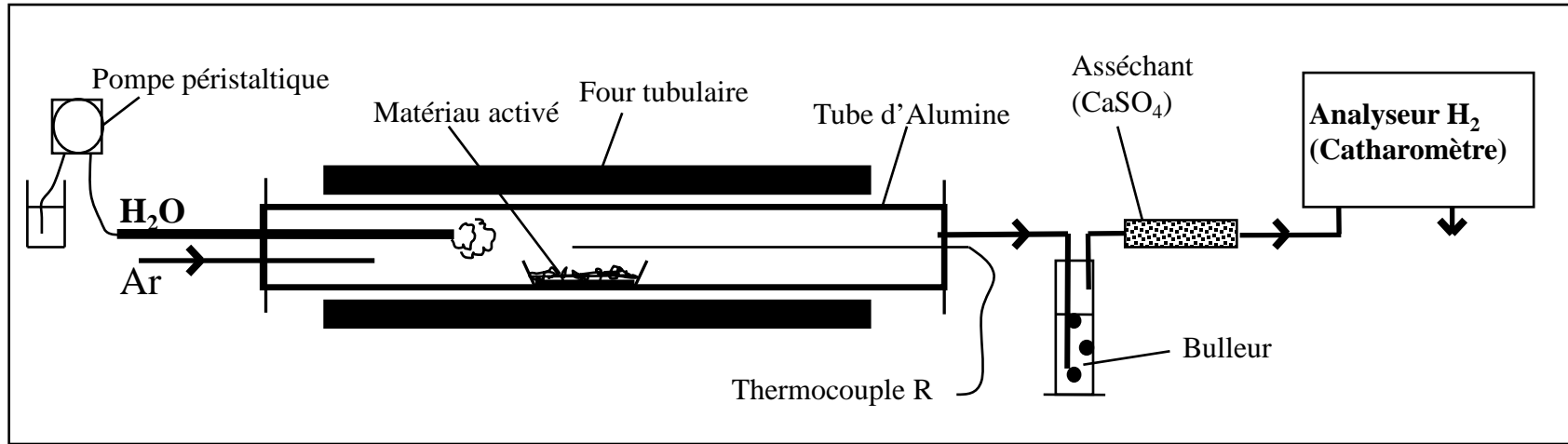
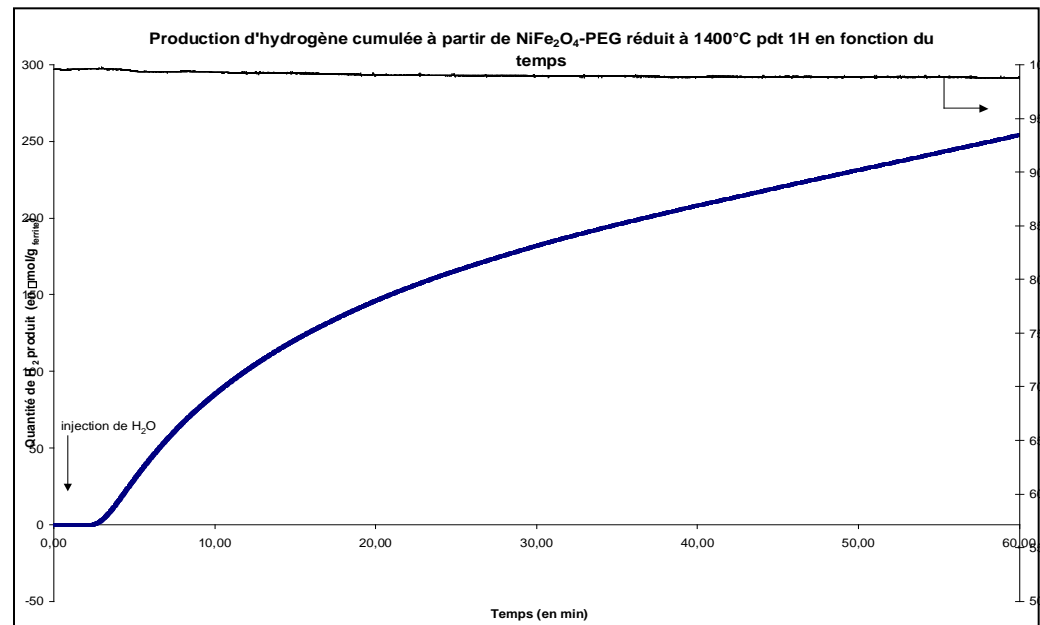
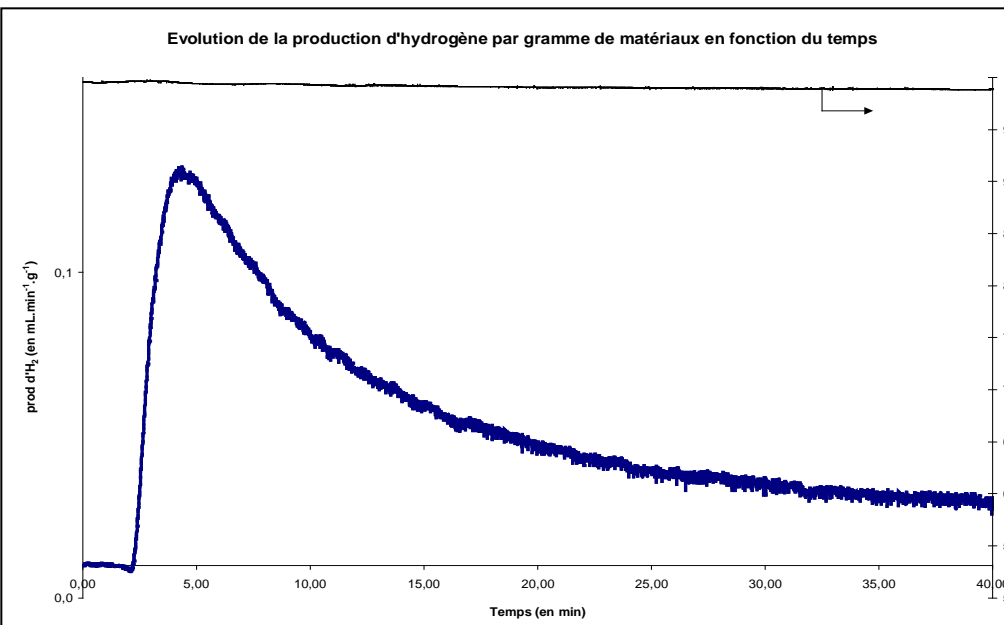


Schéma expérimental de test de l'étape d'hydrolyse dans un four électrique



Mesure d' H_2 lors de l'hydrolyse de $NiFe_2O_4$ -PEG à $1000^\circ C$