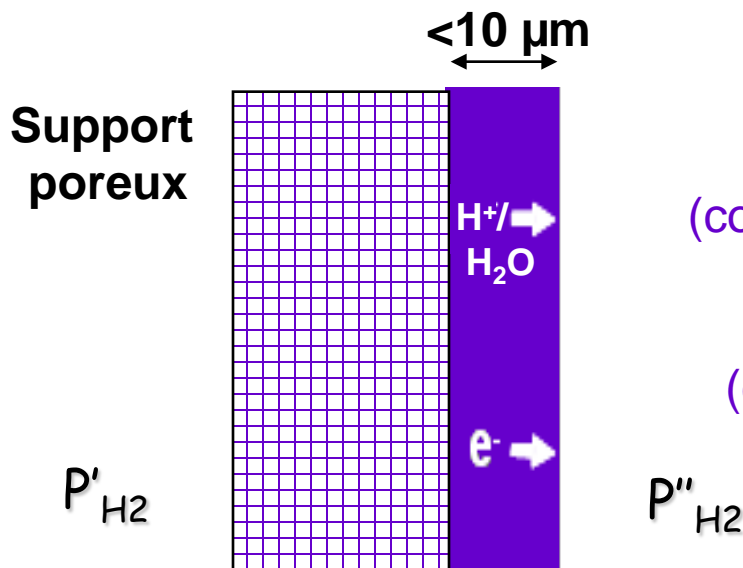


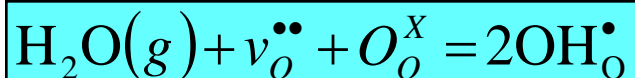


MEM-sTiMULHY (coordinatrice Anne JULBE)

MEMbranes **Tubulaires** et **MULT**icanaux :
nouveaux matériaux céramiques et architectures
fonctionnelles pour la purification de l'**HY**drogène.



MEMBRANE DENSE
monophasique
(conducteur mixte ionique/électronique)
ou
bi-phasique
(cond. ionique + cond. électronique)



PARTENARIAT

Céramiques Techniques & Industrielles

JOULIN J.-P.
LOURADOUR E.
DEL BIANCO N.

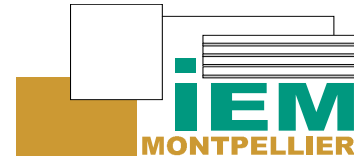


**Production de supports
tubulaires céramiques
poreux adaptés**

TechnoMembranes

- * Conception et mise en oeuvre d'un pilote de séparation de gaz
- * Vieillessement des membranes

LASSERE J.-C.
TROQUET J.

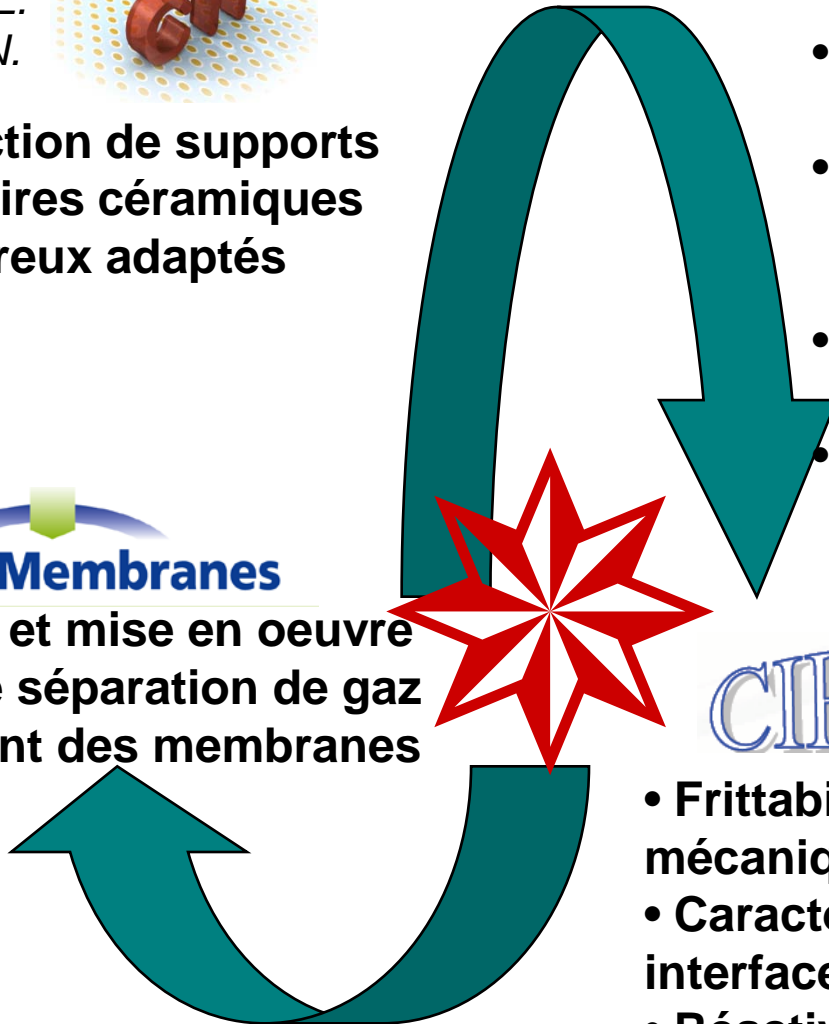


JULBE A.
MOTUZAS J.
AYRAL A.

- Synthèse & caractérisation de nanopoudres
- Frittabilité classique (CL) et micro-ondes (MW)
- Mise forme et densification des films supportés
- Semi-perméabilité H₂

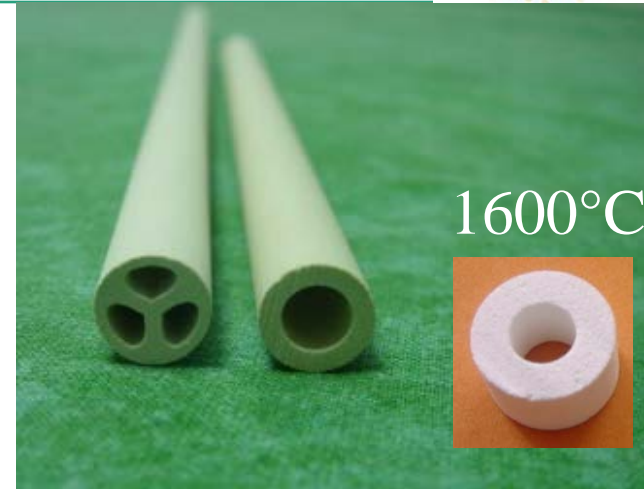
CIRIMAT ESTOURNES C.

- Frittabilité SPS & propriétés mécaniques
- Caractérisation microstructure & interfaces
- Réactivité membrane/support

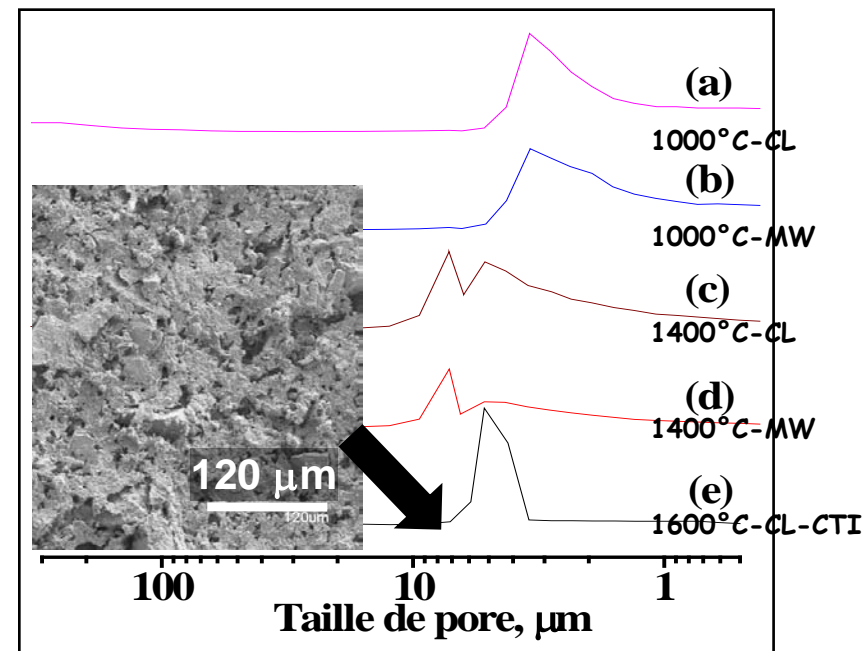
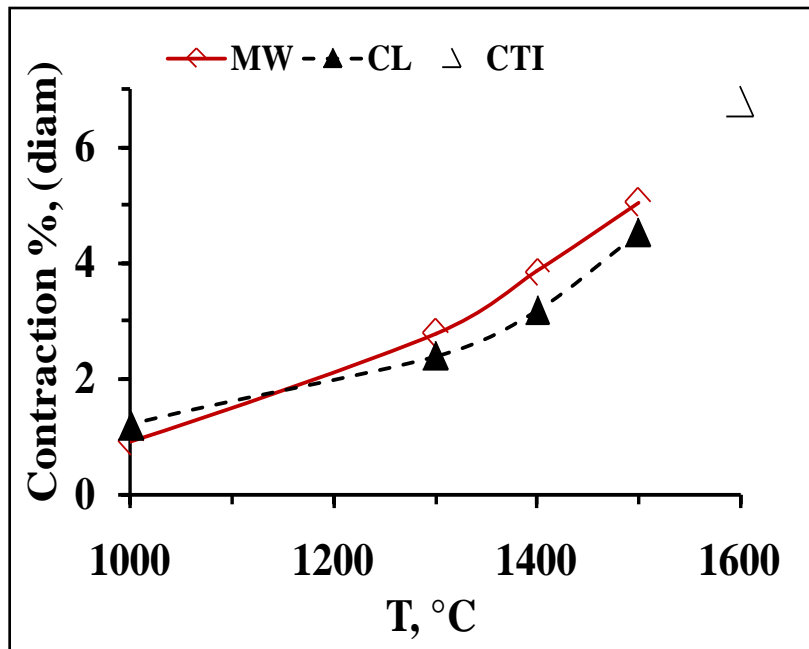


Formulation sélectionnée:
 ZrO_2 -8% mol Y_2O_3
 Structure cubique-tétragonale

Géométries réalisées:
 Tubulaire monocanal ou trilobé

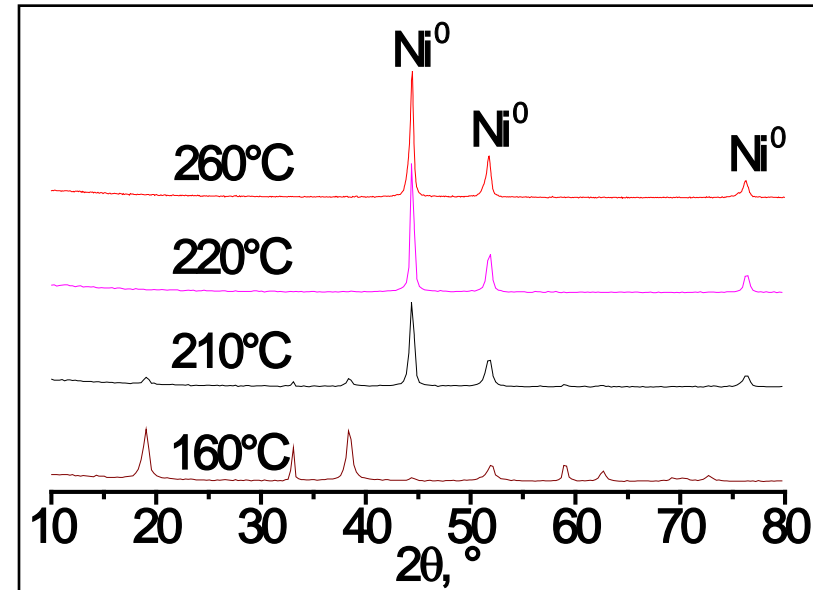
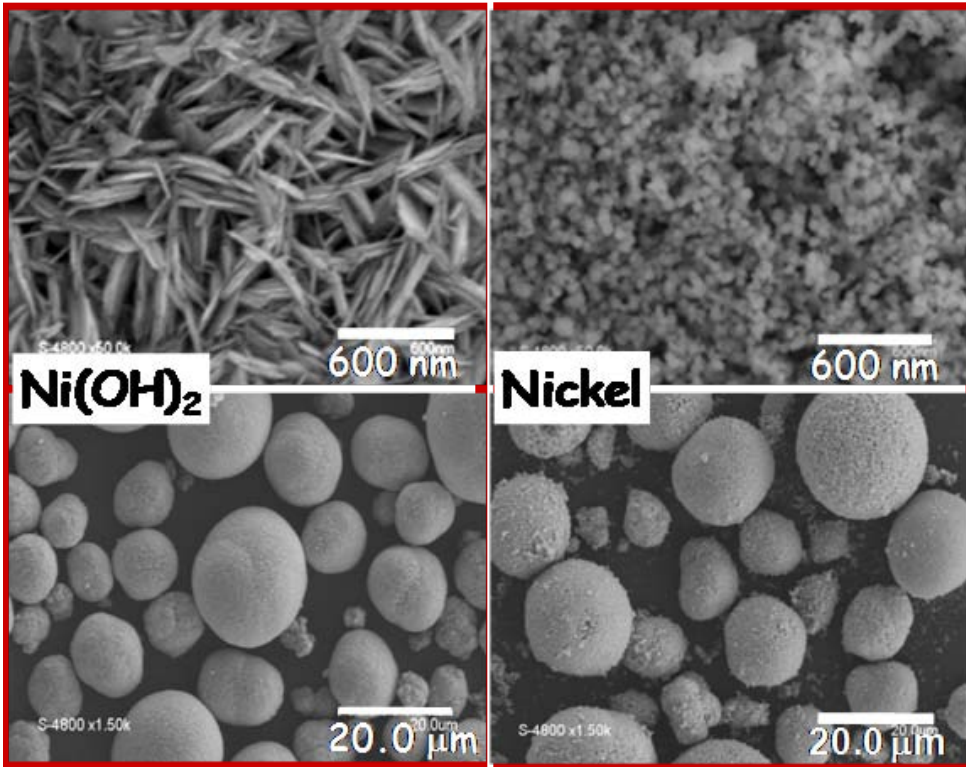


Influence des conditions de frittage (durée 3h) sur le retrait des supports YSZ et sur la taille des pores

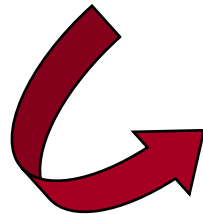
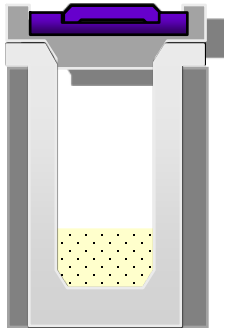


➤ Frittage sensiblement accéléré par MW

Suspension de nanoparticules de Ni⁰



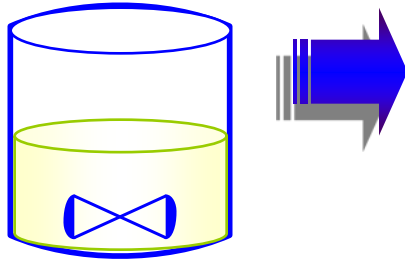
- Réduction totale du précurseur $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en Ni^0 par l'éthylène glycol sous irradiation MW (10-60 min à 220-260°C & 400W)
- Suspension de nano-particules de 20-150 nm



- Suspensions concentrées (1,2M) homogènes
- Réaction catalysée par Pt ou Ni
- Pas d'autres additifs (Na, S, ou organiques)
- Recyclage possible de EG (≥ 3 fois)

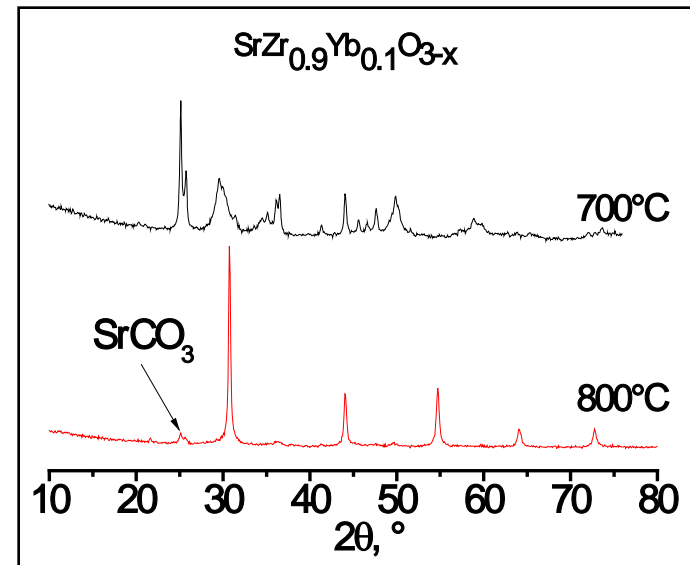
Nanoparticules de conducteur protonique

Nitrates métalliques, H_2O ,
acide citrique & EG



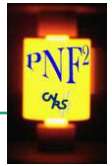
Méthode Pechini
(complexation & polymérisation)

Traitement thermique CL
800°C - 3 h - Air



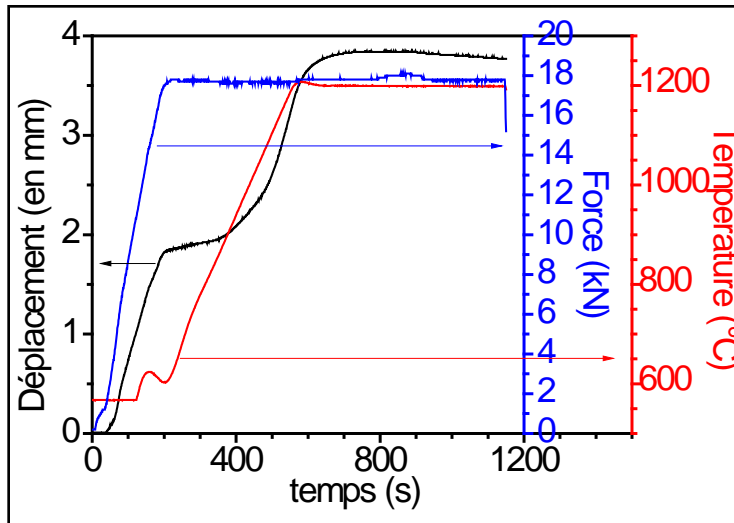
- Les nanoparticules de $SrZr_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-x}$ de 5 à 10 nm se forment entre 700°C et 800°C à partir du gel Pechini. Peu de carbonates.

Frittage des CerMets par Spark Plasma Sintering (SPS)

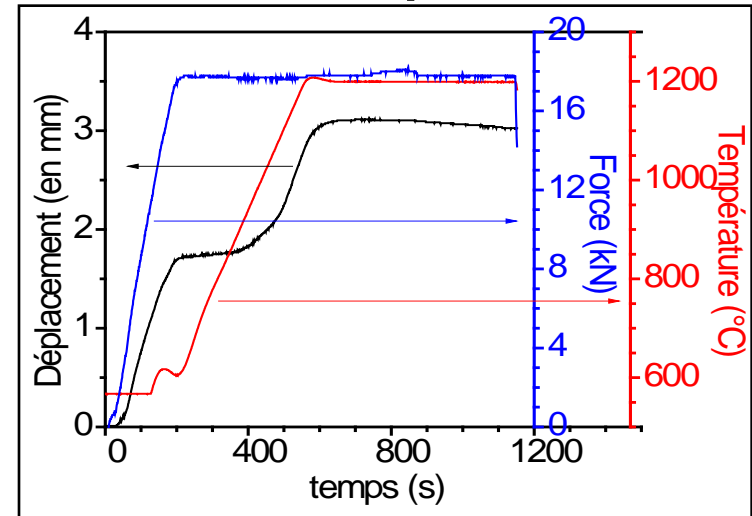


CIRIMAT

SZYb-0Ni $\rho = 5.07 \text{ g/cm}^3$

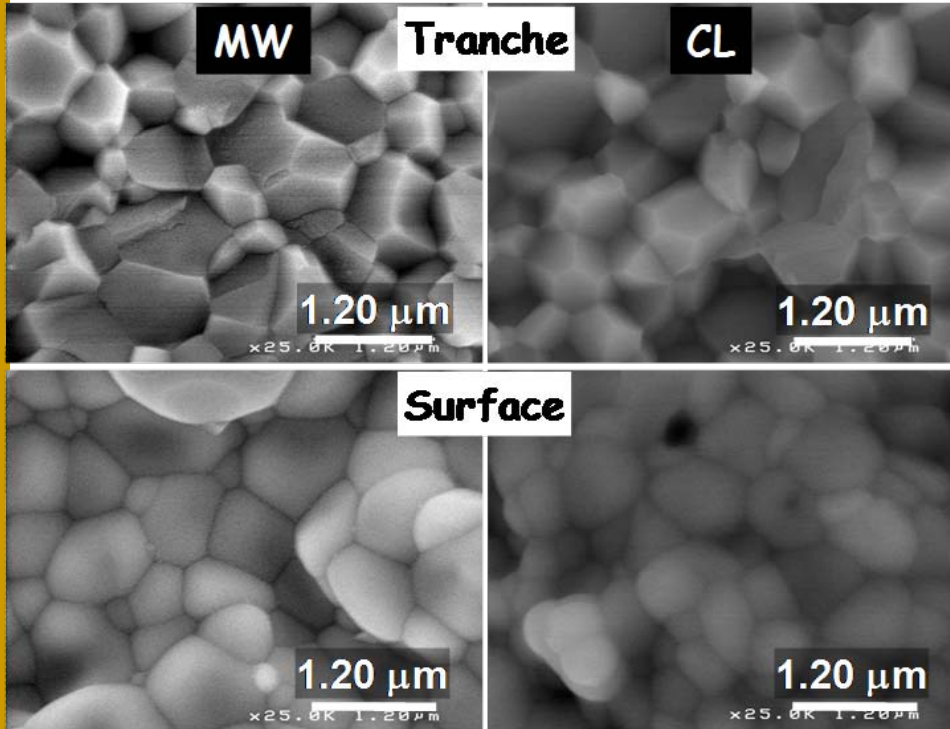


SZYb-10Ni $\rho = 5.15 \text{ g/cm}^3$

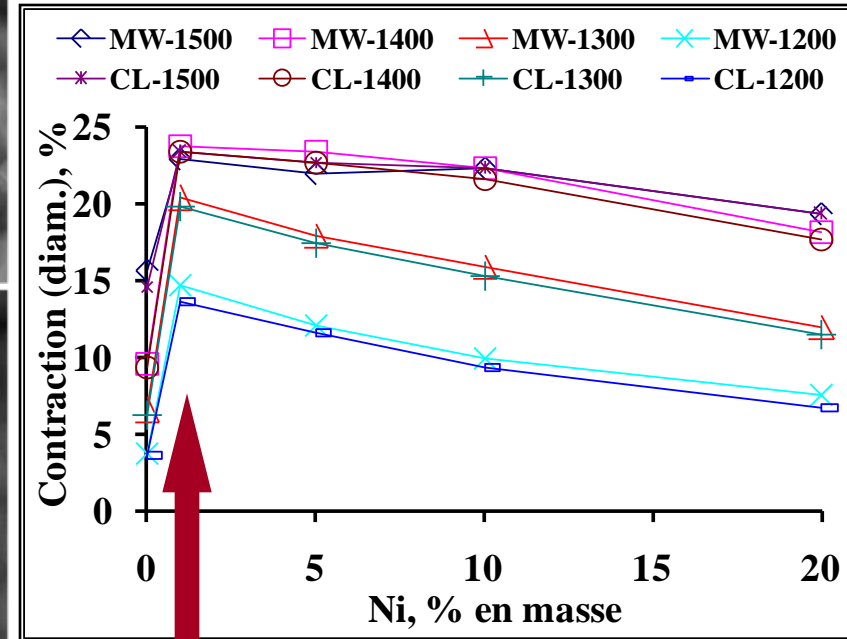


- Démarrage du frittage dès **850°C** avec Ni.
- Frittage terminé dès qu'on atteint **1200°C** pour **SZYb-10Ni** (palier à 1200°C nécessaire pour SZYb pur).
- Retrait total plus important pour SZYb pur mais taux de densification du CerMet **SZYb-10Ni** plus élevé.

SZYb-10Ni A 1400°C- 3h



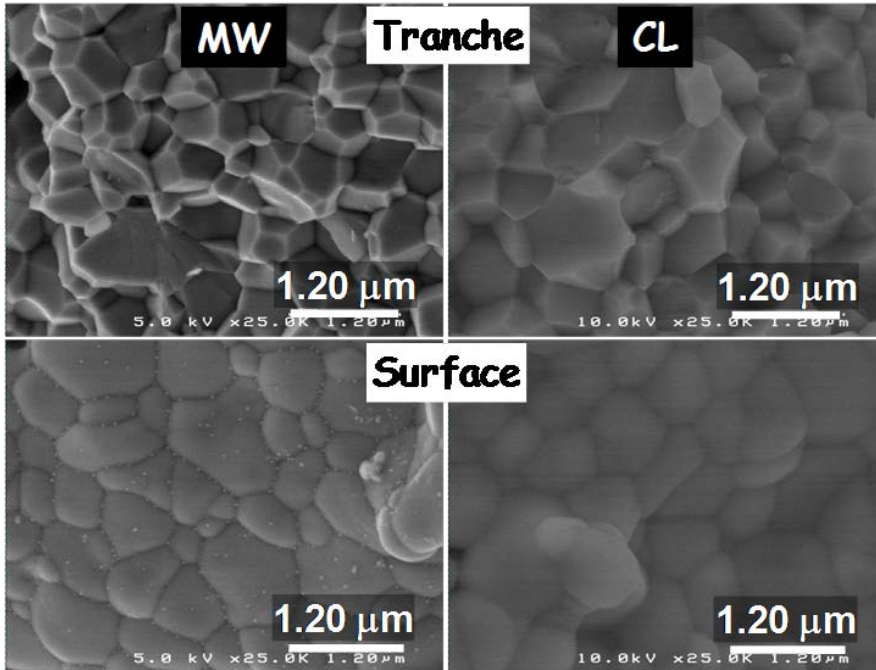
Evolution du taux de retrait en fonction de la teneur en Ni



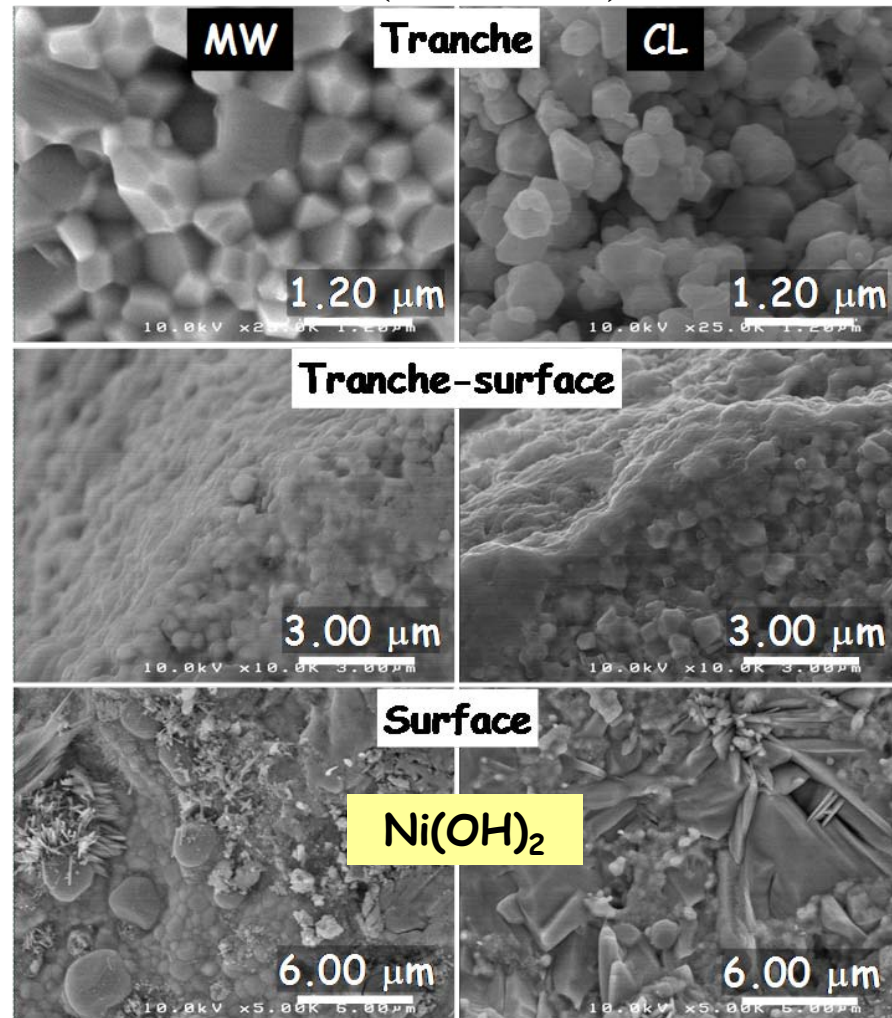
- * retrait & taille des grains max. pour 1% pds Ni
- * pastilles consolidées étanches à partir de 1400°C
- * la vitesse de croissance des grains dépend de T et de la méthode de chauffage (CL ou MW).
- * à 1500°C, le frittage MW limite le grossissement des grains.

Ni(O) est un bon additif de frittage de la céramique ...
Effet optimal pour 1%pds Ni

REDUCTION SOUS 4% H_2 (900°C-1h)



TRAITEMENT HYDROTHERMAL (200°C-48h)

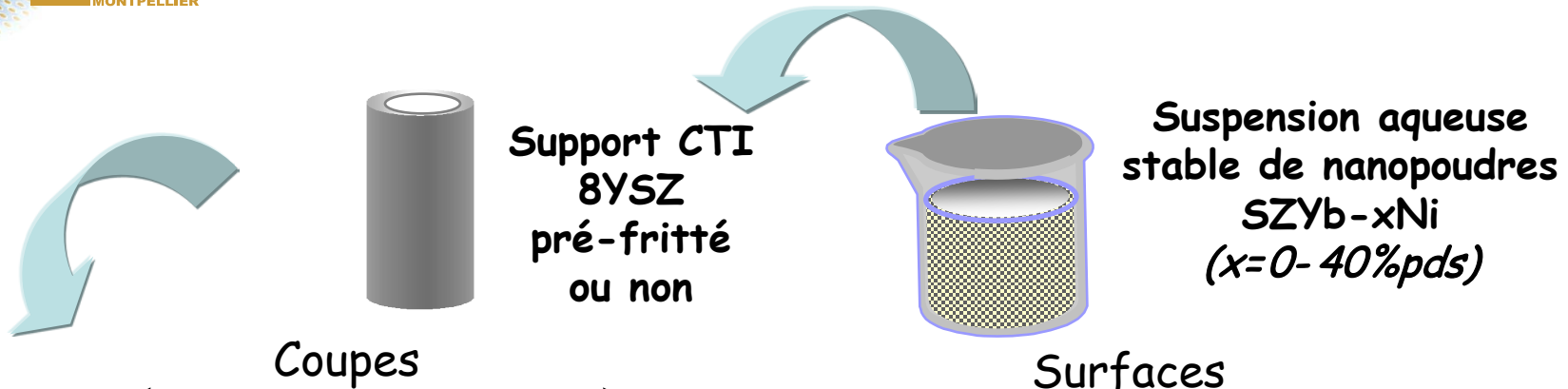


- Agrégats de Ni^0 observés en surface et aux joints de grains.
- Aucun trou/défaut observé dans la tranche des pastilles après réduction.
- Seulement Ni^0 et $SrZr_{0,9}Yb_{0,1}O_{3-\alpha}$ détectés par DRX.

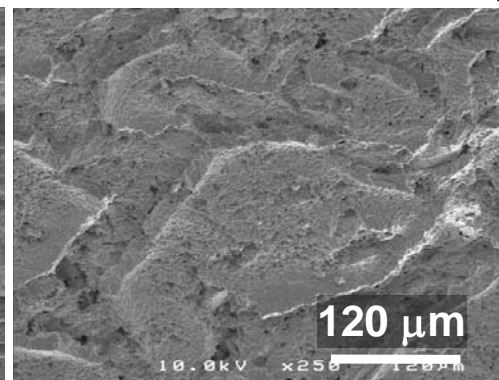
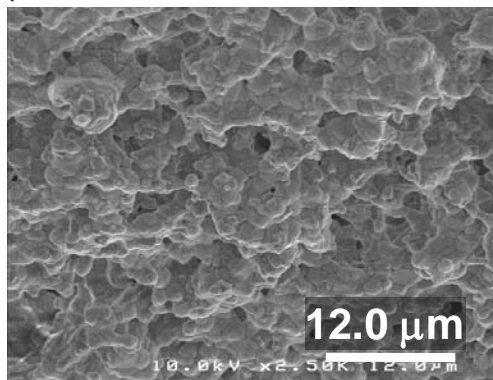
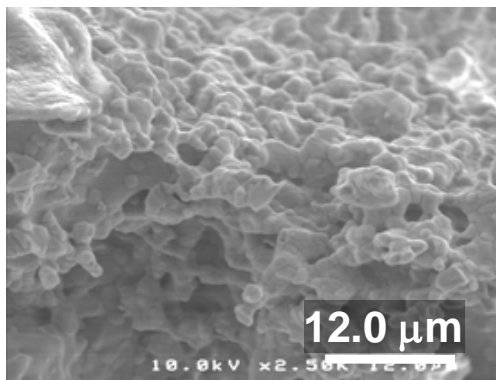


Seule la pastille MW conserve son intégrité après traitement !

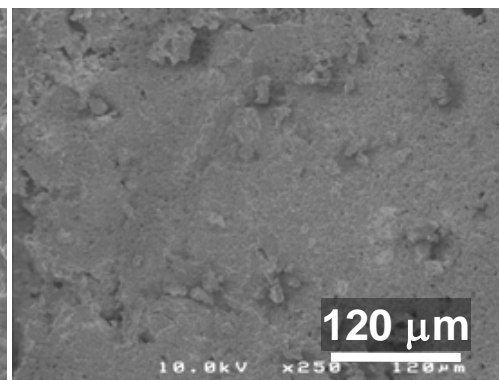
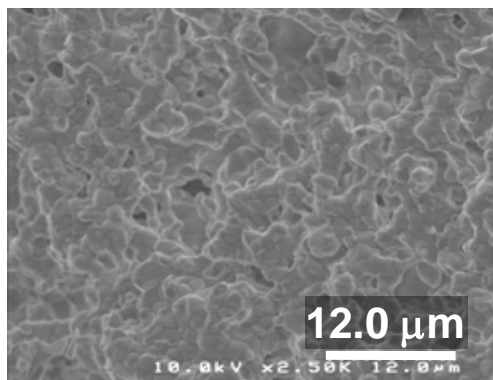
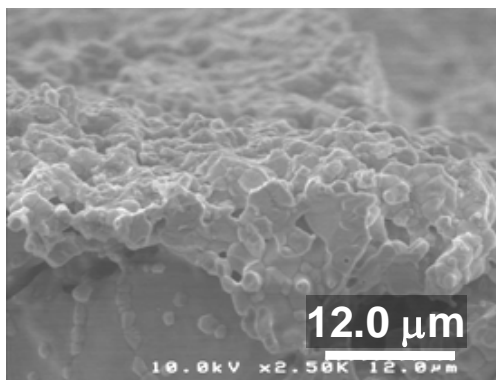
Mise en forme & frittage des couches minces denses SZYb-xNi sur YSZ-CTI



Frittage
CL
1400°C
3h

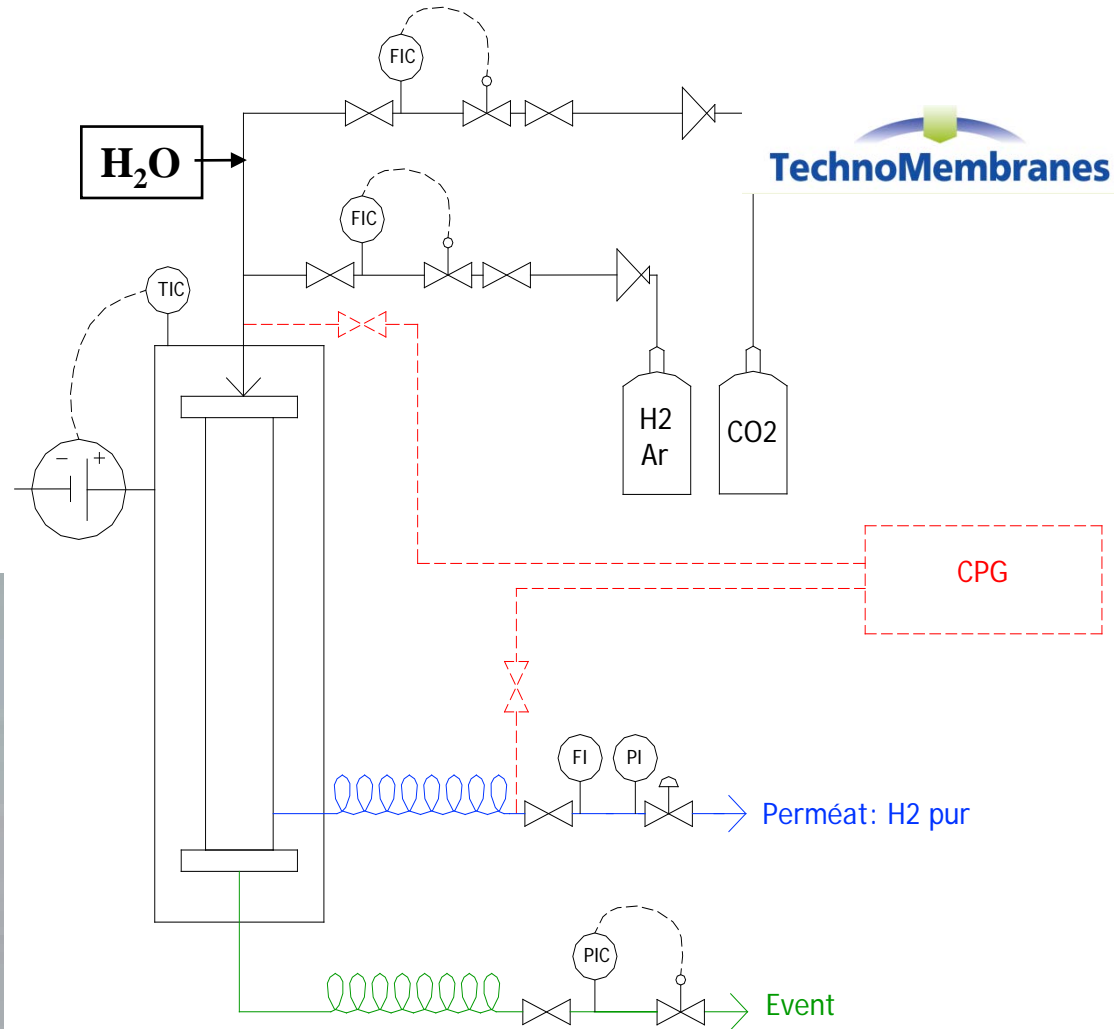


Frittage
MW
1400°C
3h



SZYb-20Ni

Cellule de mesure de semi-perméabilité H₂ & pilote de séparation de gaz



- ☞ Suspensions **aqueuses de nanoparticules** de Ni et de conducteur ionique ($\text{SrZr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$) préparées.
- ☞ Etude de la densification des poudres CerMets par voie CL, MW, SPS :
 - * **Effet d'aide au frittage du Ni** démontré avec seulement 1% pds de Ni
 - * **Intérêt du frittage micro-ondes** pour la réalisation de CerMet frittés qui restent intègres après traitement hydrothermal des pastilles
- ☞ **Réalisation de couches denses sur les supports CTI tubulaires (8YSZ).**



- ☞ **Mesures de semi-perméabilité** à partir de mélanges humides types $\text{H}_2/\text{N}_2\dots$
- ☞ Etude des interactions entre $\text{SrZr}_{0,9}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ et Ni(O)-(OH) sur **propriétés de conduction** (collaboration en cours avec le LEPMI à Grenoble).
- ☞ Optimisation **qualité de surface des supports** et homogénéité de **l'épaisseur des couches** CerMets,
 - ☞ Mise en œuvre de **phases conductrices** mixtes ionique/électroniques (type $\text{LnW}_{1/6}\text{O}_2$ éventuellement dopées).

MERCI POUR VOTRE ATTENTION