



« **SUPLHYME** » PE 2007-2009

Développement d'assemblages MEmbrane/SUpport Plans à gradient radial de porosité, adaptés à des cycles de mesures de perméation de l'HYdrogène jusqu'à 500°C

Vincent Rouessac¹, Wassim Kafrouni¹, Anne Julbe¹, Claude Estournès², Geoffroy Chevallier²

vincent.rouessac@iemm.univ-montp2.fr

¹ Institut Européen des Membranes

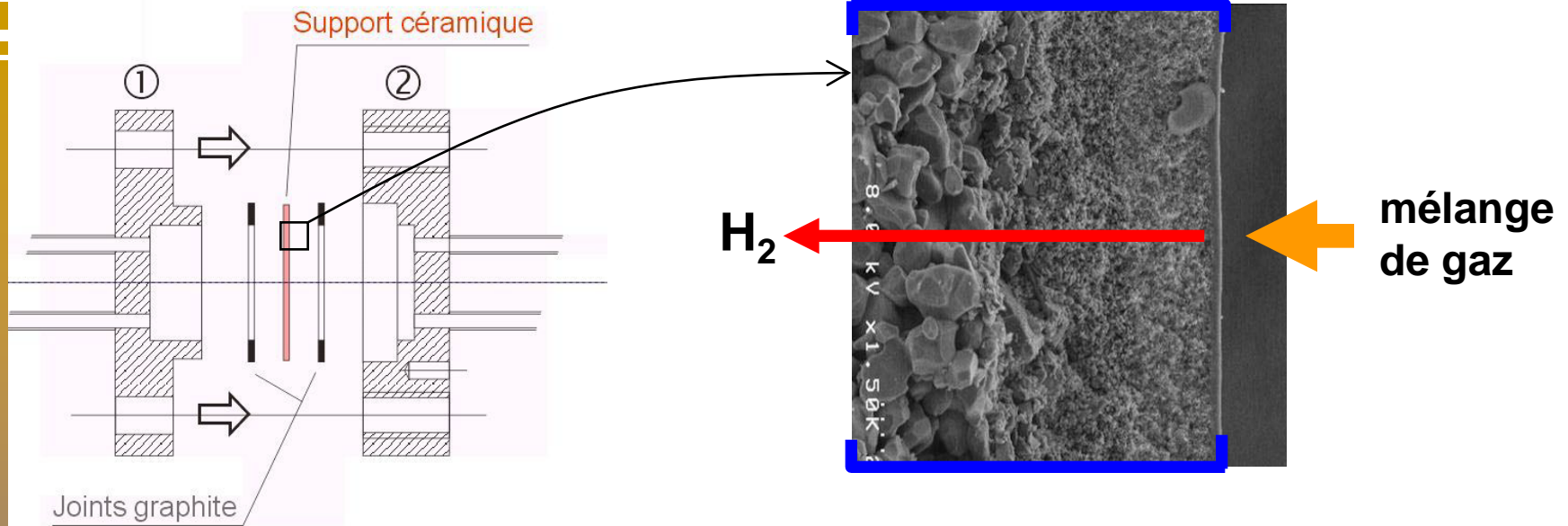
ENSCM/UM2/CNRS, Université Montpellier 2 - CC047, place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER cedex 5.

² Institut Carnot, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux

Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE.

Répondre à 2 problématiques :

- Technologique : concevoir un assemblage simple et démontable pour la perméation gazeuse à 500°C
- Évaluer les performances des membranes PECVD pour la séparation de H₂

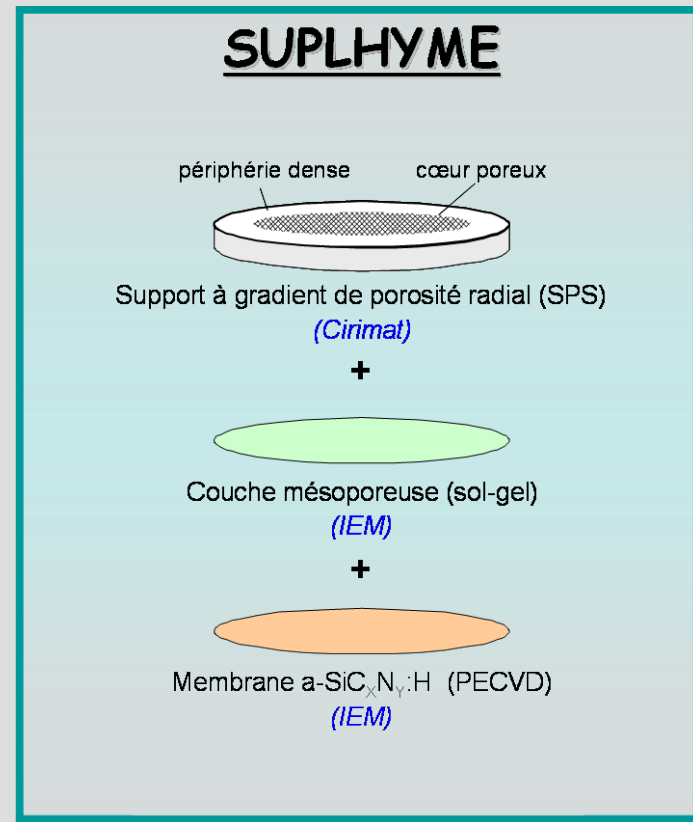
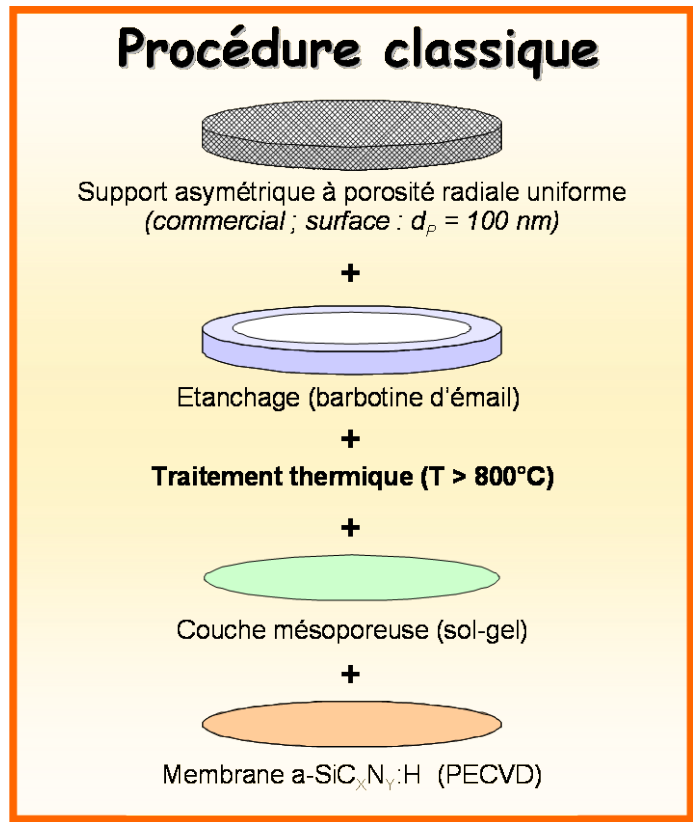


1) Contraintes dues à la membrane de séparation :

- technique PECVD → choix : **géométrie plane**
→ **rugosité de surface faible**
- séparation thermiquement activée
→ support = **fritté poreux**

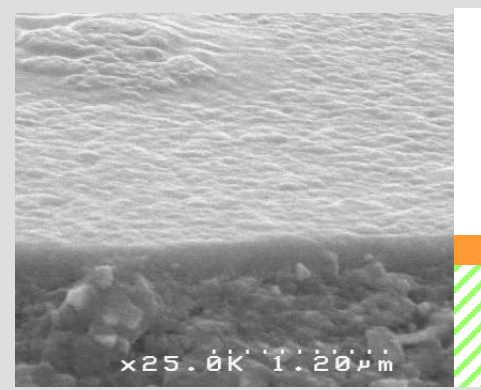
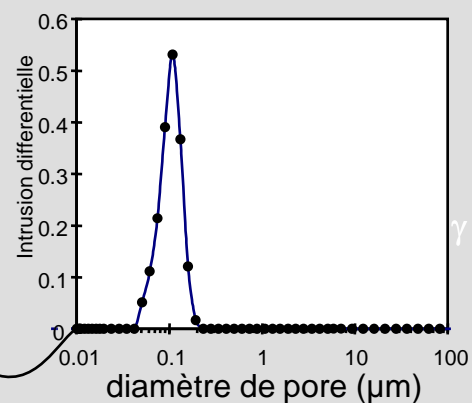
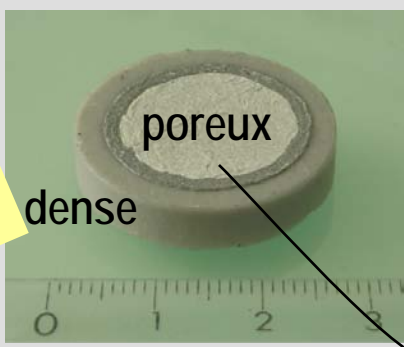
2) Contraintes due aux support poreux :

- faible perte de charge : support macroporeux
→ dépôt d'une **surcouche mésoporeuse** pour diminuer Ra
- P ~ 40% → fragile
- sous la porté de joint → **étanchage du bord** aux gaz



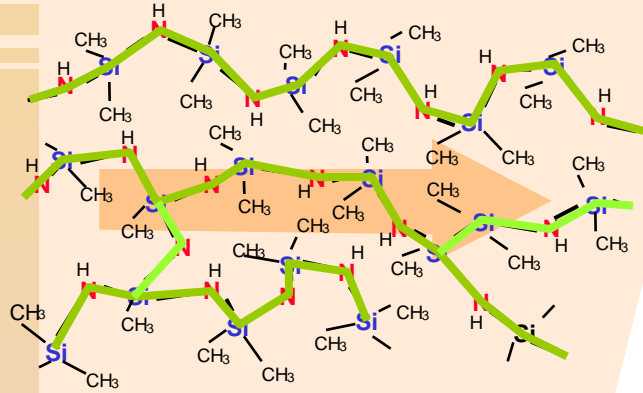
Colloque du PIÉ2 – 16/18 novembre 2009, Nantes

Dépôt d'un brevet en cours



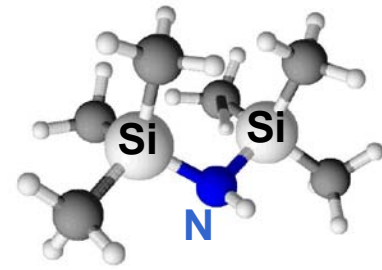
< 100 nm

Matériaux PECVD a-SiN_xC_y:H : membranes pour séparation de gaz



Poly(1,1-dimethylsilazane) "PDMZ"
chaînes peu réticulées

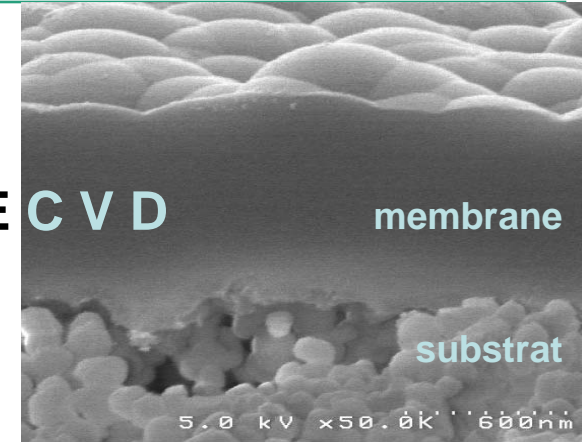
Réseau flexible



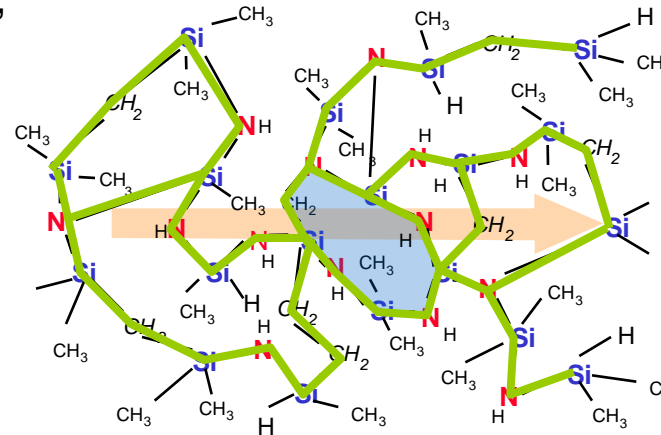
HMDSN + NH₃

PECVD

membrane



substrat



PP a-SiN_xC_y:H

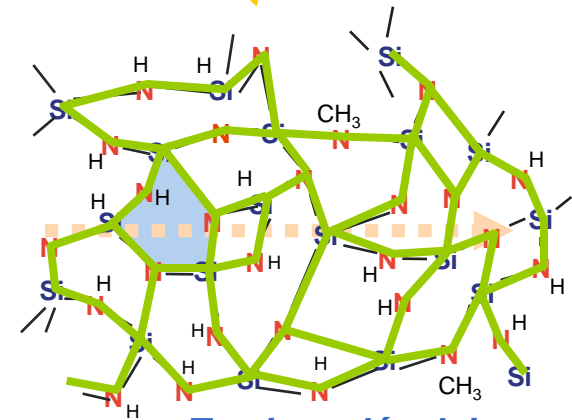
Réseau 3D réticulé moins flexible

"conditions plasma douces"

conditions énergétiques

Amorphe 3D & rigide

a-SiN_xC_z:H



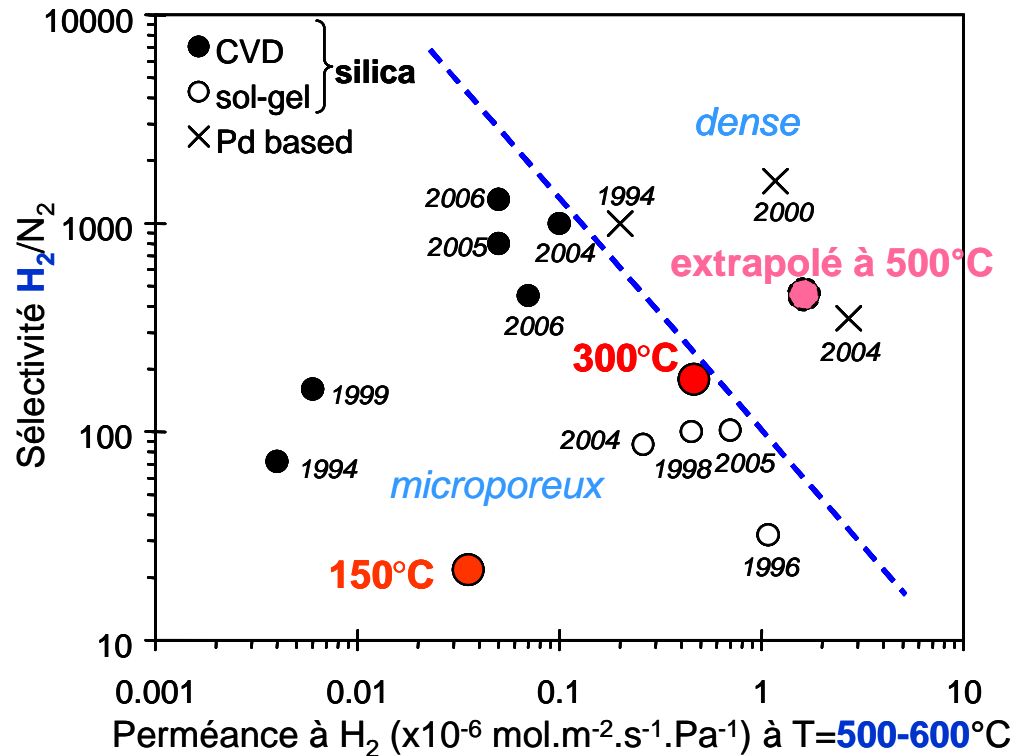
*Tamis moléculaire
sélectif aux petits gaz*

polymerisation conventionnelle

faible sélectivité

**Membranes permsélectives
en contrôlant la microporosité**

A. Ayrat, A. Julbe, V. Rouessac, S. Roualdes, J. Durand, in *Inorganic Membranes: Synthesis, Characterisation and Applications*, R. Malada and M. Menendez (Eds), Elsevier, Amsterdam, 2008, Vol 13, Chap 2, pp 33-79



Bilan :

1) Synthesis of PECVD a-SiC_xN_y:H membranes for small gas separation

W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, *J. Membr. Sci.* 329 (2009) 130-137.

2) Membranes a-SiC_xN_y:H déposées par CVD-plasma. Tamis moléculaire pour la perméation de l'hélium
Wassim Kafrouni, doctorat de l'Université Montpellier 2 soutenue le 12 juin 2009, Montpellier.

3) 1 brevet en cours de dépôt IEM+CIRIMAT

4) PRC MENOXYHY « Dév. de membranes céramiques et hybrides de non-oxydes pour la séparation de H₂ »
IEM Montpellier + LMI Villeurbanne + CTI SA Salindres

Venez discuter !



Développement d'assemblages Membrane/Support Plans à gradient radial de porosité, adaptés à des cycles de mesures de perméation de l'HYdrogène jusqu'à 500°C « SUPHYME » PE 2007-2009

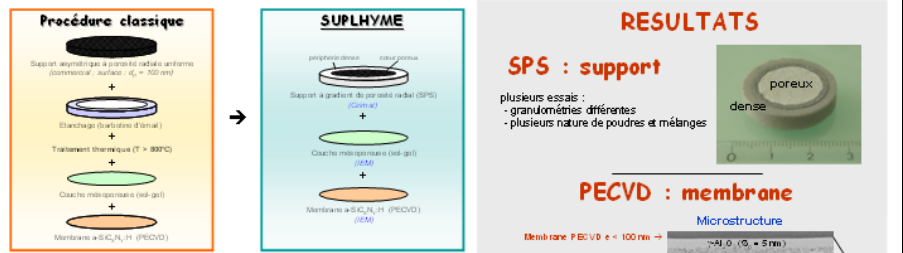
Vincent Rouessac^{1,2}, Wassim Kafrouni¹, Anne Julbe¹, Claude Estournès², Geoffroy Chevallier²
¹ Institut Européen des Membranes, ENSCM/UMI2/CNRS, Université Montpellier 2 - CC047, place Eugène Bataillon, 34095 MONTPELLIER cedex 5.
² Institut Carnot, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 TOULOUSE.

L'objectif est de pouvoir caractériser les performances de transport aux gaz jusqu'à 500°C de membranes fines déposées sur supports plans de céramique poreuse très fragiles ($\Pi < 40\%$).

- la périphérie du support poreux doit être étanche sinon les mesures de perméation membranaire sont faussées.
- Problématique 1 :** Le serrage nécessaire à l'étanchéité de la membrane dans le carter de mesure n'est pas compatible avec la porosité et la fragilité du support membranaire. Un émaillage périphérique doit être réalisé avant le dépôt de la membrane perméselective.
- l'épaisseur de la membrane de séparation étant faible, la rugosité du support doit être faible.
- Problématique 2 :** La température nécessaire à l'émaillage du support nécessaire à l'étanchéité de sa périphérie, n'est pas compatible avec la stabilité de la couche terminale mésoporeuse (alumine- γ).

Finalement la membrane perméselective est déposée par-dessus.

Le projet SUPHYME avait donc deux objectifs :
 - synthétiser un support plan à gradient de porosité radial permettant de supprimer l'étape d'émaillage
 - évaluer les performances des membranes PECVD α -SiC_xN_y:H pour la séparation de l'hydrogène jusqu'à 500°C.

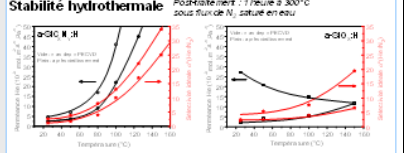
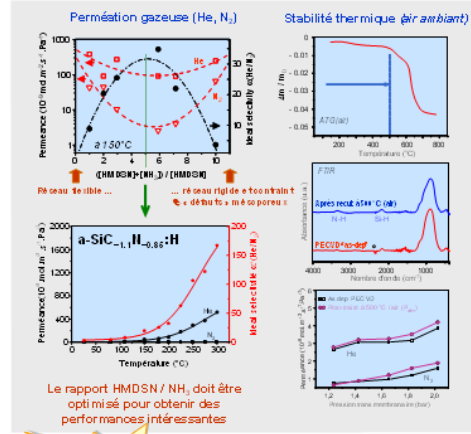


RESULTATS

SPS : support
 plusieurs essais :
 - granulométries différentes
 - plusieurs nature de poudres et mélanges

PECVD : membrane

Microstructure
 Membrane PECVD $e = 100 \text{ nm}$
 $\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\phi = 5 \text{ nm})$
 $\text{e-Al}_2\text{O}_3 (\phi = 100 \text{ nm})$
 $\text{e-Al}_2\text{O}_3 (\phi = 1.2 \mu\text{m})$
 Asymétrique capotant



$\alpha(\text{He/N}_2) = 170$
à 300°C



DEVELOPMENT OF NEW NON OXIDE HYBRID AND CERAMIC MEMBRANES FOR HYDROGEN SEPARATION

L. Chaireyre¹, V. Rouessac¹, A. Julbe¹, E. Louradour¹, N. Delbianco¹, P. Miele², D. Cornu³

PRC MENOXYHY 2008-2011
¹ IEM - Institut Européen des Membranes - ENSCM/UMI2/CNRS UMR6535
² LMI - Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces - 22 av Gaston Berger, 69622 Villeurbanne
³ CTI SA - Céramiques Techniques et Industrielles - 382 av du Moulinas, 30340 Salindres

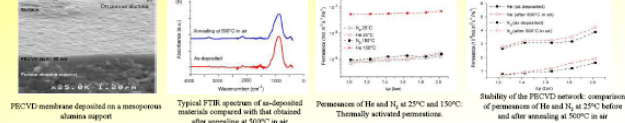
Introduction :

The aim of this project is to develop new membranes for hydrogen separation beyond 250°C. On the basis of previous results of IEM¹, we will make and investigate the potential of non oxide membranes in the system α -Si-M-C-N with M : a transition metal or metalloïd. The objective is to work with porous supports provided by C.T.I. and to obtain quasi-dense active coatings. To achieve these membranes, several deposition techniques will be used : first PECVD, secondly liquid approach using spin coating, dip coating and electro spray coating.

* W. Kafrouni, V. Rouessac, A. Julbe, J. Durand, "Synthesis of PECVD α -SiC_xN_y:H membranes as molecular sieves for small gas separation", *Journal of Membrane Science* 329 (2009) 130-137.

Promising PECVD α -SiC_xN_y:H membranes : $\Pi_{\text{H}_2} = 5.5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ et $\alpha(\text{He/N}_2) = 170$ à 300°C.

- 1) W. Kafrouni, thesis, University Montpellier 2, June 12, 2009
- 2) Project CNRS PE 2007-2009 « SUPHYME »



Aim : Enhancing these performances with the addition of a transition metal or metalloïd

1) Porous supports of hydrogen permselective membranes
 One of the key technological parameters for the realization of H₂ permselective membranes is the development of porous supports adapted to different materials (nature, forme) and different technologies for processing these materials.

2) Synthesis of molecular and polymer precursors in the quaternary system α -Si-M-C-N
 IEM is already preparing hybrid membranes with an helium/nitrogen selectivity reaching 200 at 300°C. These membranes α -SiC_xN_y:H quasi-dense are obtained through PECVD. Our aim is to add a transition metal or metalloïd to the Si-C-N ternary to increase the performance (thermal stability, perméance and hydrogen selectivity) of these membranes.

3) Hybrid and ceramic membranes by PECVD
 Homogeneous coatings
 Controlled thin film
 Keypoint: vapor precursor, ...

4) Hybrid and ceramic membranes by spin, dip and spray-coating
 Spin-coating
 Dip-coating
 Electro spray-coating
 Keypoint: thermal treatment, ...