

Electrolyse du CO2 en milieu carbonates fondus. Etudes fondamentales et optimisation des performances électrochimiques. Fabrication d'une cellule d'électrolyse

Ahmed Haïtam Meskine

▶ **To cite this version:**

Ahmed Haïtam Meskine. Electrolyse du CO2 en milieu carbonates fondus. Etudes fondamentales et optimisation des performances électrochimiques. Fabrication d'une cellule d'électrolyse. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLC027 . tel-03557719

HAL Id: tel-03557719
https://pastel.hal.science/tel-03557719

Submitted on 4 Feb 2022

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Electrolyse du CO_2 en milieu carbonates fondus. Etudes fondamentales et optimisation des performances électrochimiques. Fabrication d'une cellule d'électrolyse

Soutenue par

Ahmed Haïtam MESKINE

Le 03 décembre 2020

Ecole doctorale n° 388

Chimie physique et chimie analytique de Paris centre

Spécialité

Physico-chimie

Composition du jury :

Marian, CHATENET Professeur, Grenoble INP	*Rapporteur*
Laurent, MASSOT Maître de conférences, Université de Toulouse	*Rapporteur*
François, LAPICQUE Directeur de recherche, Université de Lorraine	*Examinateur*
Florence, LEFEBVRE-JOUD Cadre, CEA Grenoble	*Présidente de jury*
Fabrice, MAUVY Professeur, Université de BORDEAUX	*Examinateur*
Virginie, LAIR Maître de conférences, ENSCP Chimie Paris-Tech	*Directrice de thèse*
Armelle, RINGUEDÉ Directrice de recherche, ENSCP Chimie Paris-Tech	*Co-encadrante*

Chimie Paris ParisTech | PSL

A l'âme de ma grand-mère,

A mes parents,

A mes frères,

A ma petite sœur,

A ma femme.

Je remercie Michel MORTIER, directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire durant ces 3 années de thèse.

Ce fut un grand honneur d'avoir eu Florence LEFEBVRE-JOUD comme présidente de jury. J'exprime ma vive reconnaissance à Marian CHATENET d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit au jury ainsi qu'à Laurent MASSOT, non seulement d'avoir accepté d'être rapporteur, mais aussi de m'avoir initié à l'électrochimie dans les sels fondus.

Je remercie Fabrice MAUVY et François LAPICQUE d'avoir accepté d'être les examinateurs de cette thèse.

Un immense merci à Virginie LAIR, Directrice de thèse, pour sa confiance, pour le temps qu'elle m'a consacré et pour toutes les discussions scientifiques (ou pas) qui m'ont permis de réaliser ce travail tout en prenant du plaisir. Je ne pourrais jamais oublier sa disponibilité et son aide lors de la rédaction de ce manuscrit. Sa bonne humeur permanente et sa gentillesse ont fait que cette thèse s'est déroulée dans les meilleures conditions. Enfin, je suis fier d'être ton premier thésard officiel.

Ces trois années n'auraient pas eu la même saveur sans le co-encadrement de cette thèse par Armelle RINGUEDÉ. En plus de ses compétences scientifiques irréprochables et de ses qualités humaines, son écoute et sa présence permanente au laboratoire crée une atmosphère chaleureuse au sein de l'équipe. Merci pour la grande participation à la réalisation de ce travail tout au long de ces années de thèse.

Je souhaite également remercier mon co-encadrant, Michel CASSIR, de m'avoir offert la chance de contribuer aux travaux l'ANR-MCEC et de participer aux différentes réunions de ce projet. Merci aussi pour les conseils et les discussions scientifiques.

Merci Valérie ALBIN pour les analyses DSC et les manips que tu as réalisé lors de mon absence. Je n'oublierai pas tes nombreuses relectures de mon manuscrit de thèse. Je remercie également Marie-Hélène CHAVANNE pour les milliers de joints d'étanchéité qu'elle m'a préparé et pour son humour.

Merci Arturo de m'avoir transmis ton savoir-faire sur l'assemblage de la cellule complète et sur la GC. Merci également à André de m'avoir formé au montage SOFC.

Je remercie Simon pour sa grande contribution à la réalisation des différents travaux du chapitre 5. Ancien stagiaire et nouveau thésard à qui je souhaite une belle réussite. Merci aussi à Nicolas pour sa contribution aux différentes synthèses et caractérisations.

Merci à toi Ersan pour ton aide pour mon deuxième article ainsi que pour les bons moments aux JE de Toulouse et MS11 d'Orléans.

Merci à tous les permanents de l'équipe I2E : Polina, Kévin, Bob, Dung, Abdelhafed. Merci également à tous les doctorants et post-doctorants pour leur sympathie et leur bonne humeur, d'abord du bureau 027 : Aurélie, Mélisande, Djannet, Junso, Diego, Ludo, Borha. Puis, du bureau 021 : Perrine, Alina, Thomas, Florian, Xujie, Dmitry, Cyril. Enfin, de bureau de Bob : Meriem, Moussa, Simone, Annand.

Je tiens à remercie Antoine MERCIER de la direction des relations internationales pour m'avoir aidé à monter le dossier de la Bourse de mobilité internationale.

Je remercie aussi l'académie française pour la bourse Jean Walter Zellidja qui m'a permis de financer mon séjour à Stockholm-Suède.

Ensuite, je souhaite remercier Carina LAGERGREN et Göran LINDBERGH pour leur accueil au sein de la DIVISION of APPLIED ELECTROCHEMISTRY. Merci aussi à Andries Krüger, post-doctorant avec qui le travail était agréable. Merci aux deux équipes Fuel Cell Lab et Batterie Lab pour les bons moments passés à vos côtés au grand nord, *Tack så mycket !*

Je remercie également Alexa COURTY et Anh-Tu NGO de m'avoir autorisé et aidé à réaliser certaines analyses MEB-EDX au sein de son laboratoire MONARIS.

Merci à Fan SUN et à Philippe VERMAUT pour la formation et pour les longues journées d'observation au MEB/MET ainsi que leur aide et contributions aux différentes analyses et observations microscopiques.

Je tiens encore à remercie du fond du cœur tous mes amis pour leur soutien et leur présence tout au long de cette thèse.

Après tout, je remercie infiniment mes parents pour leur sacrifice inconditionnel et leur confiance. Merci à mes frères et à ma sœur pour leur soutien. Tout mon amour va à Loubna MESKINE, ma femme, qui m'a toujours soutenu, encouragé et épousé.

Enfin, tout mon indulgence au SARS-COVID-19 …

Table des matières

GLOSSAIRE 13

INTRODUCTION GENERALE 17

INTRODUCTION GENERALE 19

REFERENCES 22

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART 23

INTRODUCTION 25

I. TECHNOLOGIE DES CELLULES DE TYPE OXYDE SOLIDE 27

1. Généralités sur les piles 27

2. Pile à combustible à oxyde solide « SOFC » 28

3. Cellule d'électrolyse à oxyde solide « SOEC » 30

II. TECHNOLOGIE DES CELLULES DE TYPE CARBONATES FONDUS 35

1. Électro-réduction du CO_2 en milieu carbonates fondus 35

2. Piles à combustible à carbonates fondus « MCFC » 37

3. Réversibilité des MCFC pour l'électrolyse MCEC 40

III. CELLULE DE TYPE HYBRIDE OXYDE/CARBONATE 43

CONCLUSION 51

REFERENCES 52

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES 65

I. ÉTUDES DES MECANISMES DE REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU CO_2 67

1. Dispositifs expérimentaux 67

2. Méthodes électrochimiques 70

II. BANCS DE TEST ELECTROCHIMIQUE EN CELLULE COMPLETE (MCFC/MCEC) ET ANALYSE DES GAZ EN LIGNE 73

1. Montage utilisé au sein de I2E / IRCP 73

2. Montage utilisé dans le laboratoire suédois « KTH » 80

3. Méthodes électrochimiques 84

III. FABRICATION DE LA CELLULE HYBRIDE AVEC DES NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODES 88

1. Synthèse des poudres de cermet par combustion 88

2. Fabrication de la cellule à partir de la poudre de cermet 90

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS ET D'ANALYSES 90

1. Diffraction des rayons X 91

2. Microscopie électronique à balayage (MEB) 92

3. Microscopie électronique en transmission (MET) 93

4. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC) 94

REFERENCES 95

CHAPITRE 3 : ETUDE DES MECANISMES DE REDUCTION DU CO_2 DANS LE MELANGE EUTECTIQUE Li_2CO_3-K_2CO_3 97

INTRODUCTION 99

I. PREDICTIONS THERMODYNAMIQUES DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE CO_2 DANS LI-K 62-38 %MOL 100

II. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DE CO_2 DANS LI-K 62-38 %MOL 104

1. Choix de l'électrode de travail 104

2. Identification des pics de réduction et d'oxydation relatifs au CO_2 107

3. Détermination du nombre d'électrons échangés 111

CONCLUSION 119

REFERENCES 120

CHAPITRE 4 : ÉTUDE DES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES D'UNE CELLULE DE PILE, MCFC ET D'ELECTROLYSE, MCEC. ANALYSE *OPERANDO* DES GAZ PRODUITS. 123

INTRODUCTION 125

I. ASSEMBLAGE ET MISE EN PLACE DE LA CELLULE D'ELECTROLYSE 125

1. Assemblage de la cellule 127

2. Mise au point de la cellule complète 127

3. Performances électrochimiques en mode pile (MCFC) 131

4. Réversibilité et durabilité de la cellule 134

5. Analyse de sensibilité aux gaz réactifs 138

II. ELECTROLYSE ET ANALYSE DES GAZ 145

1. Point de vue thermodynamique 145

2. Analyse des gaz par spectrométrie de masse 149

3. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse 157

CONCLUSION 163

REFERENCES 165

CHAPITRE 5 : NOUVEAUX MATERIAUX D'ELECTRODE POUR LES PILES A CARBONATES FONDUS ET LES PILES HYBRIDES, MCFCS/HFCS. 167

INTRODUCTION 169

I. SYNTHESE DE POUDRE DE CERMET A BASE DE NICKEL ET MISE EN FORME 170

1. Synthèse de matériaux par combustion de l'urée 170

2. Synthèse de matériaux par combustion de la glycine 172

II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES POUDRES SYNTHETISEES 173

1. Diffraction des rayons X 173

2. Microscopie électronique en transmission (MET) 179

3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 183

4. Analyses thermiques (DSC couplée ATG) ... *188*
III. PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES EN CELLULE COMPLETE HFC ... 191
1. Mise en forme des matériaux ... *191*
2. Montage du banc d'essai en cellule complète HFC ... *193*
3. Performances électrochimiques en cellule complète HFC ... *194*
CONCLUSION ... 197
RÉFÉRENCES ... 199
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ... 201
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES ... 203
ANNEXES ... 207
ANNEXE A ... 208
ANNEXE B ... 210
LISTES DES FIGURES ET DES TABLES ... 231
LISTE DES FIGURES ... 235
LISTE DES TABLEAUX ... 242

Glossaire

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie

AFC : *Alkaline Fuel Cell*

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

BOP : *Balance Of Plant*

°C : Degré Celsius

CCS : *Carbone Capture and Storage*

CCUS : *Carbone Capture Utilization and Storage*

CCUV : *Carbon Capture Utilization and Valorization*

CC-MS : Cellule complète couplée à un spectromètre de masse

CC-GC : Cellule complète couplée à un appareil de chromatographie gazeuse

D : Coefficient de diffusion en $cm^2.s^{-1}$

DSC : *Differential Scanning Calorimetry*

DRX : Diffraction des Rayons X

GDC: *Gadolinium Doped Ceria*

E: Potentiel en V ou mV / référence

emf : Force électromotrice

emf° : Force électromotrice standard

EDS : *Energy Dispersive Spectroscopy*

EIS : *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

F: Constante de Faraday d'une valeur de 96485 $C.mol^{-1}$

HFC : *Hybrid Fuel Cell*

HEC : *Hybrid Electrolysis Cell*

I-V : Courbe de polarisation ou intensité potentiel

J : Densité de courant en $A.cm^{-2}$ ou en $mA.cm^{-2}$

K: Degré Kelvin

K^* : Constante d'équilibre

LSCF: *Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite*

LSCM : *Lanthanum Strontium Chromium Manganite*

LSM : *Lanthanum Strontium Manganite*

MCFC *: Molten Carbonate Fuel Cell*

MCEC *: Molten Carbonate Electrolysis Cell*

MSCC-ET : *Molten salt CO_2 capture and electro-transformation*

NASA: *National Aeronautics and Space Administration*

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MET : Microscope Electronique en Transmission

n : Nombre d'électrons échangés

OCP : Potentiel à circuit ouvert

P: Pression en bar, Pa, atm ou Torr

PAFC : *Phosphoric Acid Fuel Cell*

PCFC : *Proton Ceramic Fuel Cell*

PEMFC : *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell ,*

R : Constante des gaz parfaits d'une valeur de 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ou la résistance en ohm

R^2 : Coefficient de corrélation

RMCFC : *Reversible Molten Carbonate Fuel Cell*)

Ref : Référence

SOFC : *Solid Oxide Fuel Cell*

SOEC *: Solid Oxide Electrolysis Cell*

SDC : *Samarium Doped Ceria*

ScSZ : *Scandium-Stabilized Zirconia*

STEP: *Solar Thermal Electrochemical Production*

T: Température en °C ou en K

U : Taux d'utilisation ou taux de conversion en %

V: Volt

v: vitesse de balayage en $V.s^{-1}$ ou en $mV.s^{-1}$

W : largeur du pic à mi-intensité en V

YSZ : *Yttrium Stabilized Zirconia*

ΔG: Variation d'enthalpie libre ou énergie de Gibbs en $kJ.mol^{-1}$

ΔH: Variation d'enthalpie en $kJ.mol^{-1}$

Introduction générale

Introduction générale

Pendant le vingtième siècle, l'homme a connu une augmentation de sa qualité de vie grâce à l'accès à l'énergie. Cette demande en énergie ne cesse d'augmenter, tout comme les émissions de gaz à effet de serre accompagnant sa génération et, en particulier celles de dioxyde de carbone, CO_2. En effet, la grande majorité des émissions mondiales de CO_2 provient du secteur de l'énergie qui repose principalement sur les trois grands marchés mondiaux d'énergies fossiles : charbon, pétrole et gaz naturel. Ceci représente environ 70% de la demande d'énergie mondiale [1]. En 2017, plus de 36,8 gigatonnes de CO_2 ont été émises dans l'atmosphère. Cela représenterait une émission de plus de 1100 tonnes par seconde, soit une concentration de 405,5 ppm dans l'atmosphère, 46% plus élevée qu'à l'époque préindustrielle (1750) [2]. Cette augmentation de CO_2 anthropogénique engendre un déséquilibre dans le cycle naturel du carbone et certains dérèglements climatiques lui sont attribués (réchauffement climatique, acidification des océans, …).

Pour faire face à ce problème crucial et diminuer l'émission anthropogénique de ce gaz, tout en satisfaisant les besoins énergétiques, la communauté scientifique a envisagé plusieurs stratégies : développer l'efficacité énergétique (dans les bâtiments, les industries, le transport), augmenter l'utilisation des énergies propres et renouvelables mais intermittentes telles que l'énergie de l'eau, solaire, ou éolienne [3]. Une solution est aussi de pouvoir capter le surplus de CO_2 notamment là où il est le plus concentré (comme aux sorties de cheminées d'industries les plus émettrices qui actuellement ont peu de solutions pour réduire leurs émissions de CO_2 (cimenterie, pétrochimie, sidérurgie, …). Nous entrons donc dans une nouvelle ère, celle de la transition énergétique.

Les technologies de capture et stockage du CO_2 (CCS, Carbon Capture and Storage) sont donc au cœur des préoccupations des industriels. Si les trois grands procédés de capture (par post-combustion, oxycombustion ou précombustion) sont plus ou moins maitrisés, il n'en reste pas moins une étape très, voire trop coûteuse pour une viabilité économique. De plus, le stockage actuel envisagé (en sous terrain, dans des aquifères salins ou des anciens gisements d'énergie fossiles) nécessite souvent un transport du CO_2 capté, avec un bilan carbone global pas toujours favorable. Aussi pour contribuer à la réduction des émissions de gaz à effet de serre, les industries et les recherches s'intéressent de plus en plus aux voies de valorisation du CO_2, le CCUV (Carbon Capture Utilization and Valorization). En effet, le CO_2 pourrait être ré-utilisé

directement par les industries agroalimentaires par exemple, mais il pourrait également être transformé en produit d'intérêt, soit par voie biologique, soit par voie chimique. Dans ce dernier cas, il s'agit de le convertir en un autre produit chimique (polymère, composé organique...) ou en produit à valeur énergétique par hydrogénation, reformage à sec ou électrolyse par exemple.

L'idée est donc de pouvoir utiliser le surplus d'énergie produite par intermittence pour faire fonctionner des électrolyseurs, permettant par exemple de convertir le CO_2, comme cela est envisagé pour l'eau (transformée en dioxygène (O_2) et en dihydrogène (H_2) -ce dernier, vecteur énergétique à fort potentiel, peut être stocké et transporté plus facilement). Les dispositifs d'électrolyse actuellement envisagés pour ce type d'application reposent sur l'utilisation en mode inverse des piles à combustible. Ces dernières connaissent un nouvel essor dans le mix énergétique actuel. En effet, elles permettent de convertir en continu l'énergie chimique en énergie (électrique et thermique) *via* une réaction électrochimique ne produisant que de l'eau si elle est alimentée par le dihydrogène comme combustible. De plus, les dispositifs actuels présentent des rendements de l'ordre de 50%, ce qui reste élevé comparé aux autres systèmes de conversion d'énergie (moteur à explosion, panneaux photovoltaïques ...)

L'idée serait donc de développer des électrolyseurs permettant de convertir aussi du CO_2 préalablement capté, en se basant sur des systèmes de piles à combustible existants. Ainsi, une pile à combustible déjà commercialisée apparaît très attrayante pour la valorisation du CO_2 : la pile à combustible à carbonates fondus, MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell). Cette pile, ayant atteint un niveau de maturité et de durée de vie importante - plusieurs dizaines d'unités ont été installées à travers le monde, notamment une centrale de cogénération de chaleur et d'électricité de 59 MW [4] – nécessite l'utilisation de CO_2 pour son fonctionnement. De plus, un système de type MCFC peut permettre aussi de concentrer et purifier le CO_2 capté. Ainsi, en 2018, « *FuelCell Energy* » et « *ExxonMobil* » ont annoncé le test d'un pilote, en Alabama, visant à capturer 90% de CO_2 en plus d'alimenter 3700 foyers en électricité (14,9 MW) [4].

L'objectif de ce travail est donc d'envisager l'utilisation de dispositifs haute température, à base de carbonates fondus, permettant la solubilisation du CO_2, pour réaliser la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en produit à forte valeur ajoutée. Dans ce cas, les combustibles sont produits à partir des molécules d'eau et/ou du CO_2 et sont assurés sans émission de gaz à effet de serre, dès lors que l'électricité est elle-même issue d'énergies renouvelables. Nous allons donc, à partir des systèmes existants et décrits à haute température, proposer une étude fondamentale visant à mieux appréhender les mécanismes de valorisation du CO_2 en CO voire en gaz de synthèse (mélange $CO + H_2$).

Dans un premier temps, le contexte de l'étude axé sur la problématique de CO_2 et sa valorisation par voie électrochimique, en produit à valeur énergétique comme par exemple le CO, sera abordé **dans le chapitre 1**. Cet **état de l'art** permettra de se focaliser sur les dispositifs de piles/électrolyseurs à haute température comme les systèmes à oxyde solide, plus avancés pour le mode électrolyse, et ceux à base de carbonates fondus dont les piles sont déjà commercialisées. Cela permettra de faire le bilan sur la possibilité de convertir le CO_2. Chaque système présentant des avantages et inconvénients distincts, nous proposerons une alternative en combinant les synergies des deux systèmes dans le but d'envisager des systèmes hybrides oxyde/carbonates. Pour ce point, nous nous focaliserons sur le développement de nouveaux matériaux d'électrode.

Ensuite, les **dispositifs expérimentaux** développés pour réaliser l'ensemble des travaux expérimentaux ainsi que les **différentes méthodes** physico-chimiques utilisées seront détaillées dans **le chapitre 2.**

Le chapitre 3 sera consacré à l'étude fondamentale de l'électro-réduction de CO_2 dans une cellule électrochimique, à carbonates fondus, à trois électrodes. Après les prédictions thermodynamiques, une étude approfondie par plusieurs méthodes électrochimiques sera présentée pour confirmer le mécanisme de réduction de CO_2. Ce travail a d'ailleurs fait l'objet d'un article scientifique publié dans le International Journal of Hydrogen Energy (IJHE)

Puis suivra le chapitre 4, dédié à **l'étude de la réversibilité de la MCFC**. Après avoir validé le montage en mode pile et étudié sa réversibilité, des **analyses de gaz*, operando***, seront réalisées par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse, durant les électrolyses. Ce travail a aussi fait l'objet d'une publication dans dans le international Journal of Hydrogen Energy (IJHE)

Enfin, le dernier chapitre **(chapitre 5)** est destiné à la **synthèse** par combustion **d'un nouveau matériau d'électrode** pour les MCFC/MCEC et HFC (pile à combustible hybride). Le matériau est tout d'abord caractérisé afin de valider ce procédé de fabrication, puis mis en forme par coulage en bande avant de réaliser **un test** électrochimique en cellule complète dans le but d'évaluer ses **performances.**

Finalement, les **conclusions et perspectives** de ce travail clôtureront ce manuscrit de thèse.

Références

[1] « Fuels & Technologies », *IEA*. https://www.iea.org/fuels-and-technologies.

[2] « Planetoscope - Statistiques : Emissions mondiales de CO_2 dans l'atmosphère ». https://www.planetoscope.com/co2/261-emissions-mondiales-de-co2-dans-l-atmosphere.html.

[3] S. Licht, « Efficient Solar-Driven Synthesis, Carbon Capture, and Desalinization, STEP: Solar Thermal Electrochemical Production of Fuels, Metals, Bleach », *Adv. Mater.*, vol. 23, n° 47, p. 5592‑5612, 2011.

[4] « Fuel Cells Finally Find a Killer App: Carbon Capture - IEEE Spectrum », *IEEE Spectrum: Technology, Engineering, and Science News*. https://spectrum.ieee.org/green-tech/fuel-cells/fuel-cells-finally-find-a-killer-app-carbon-capture.

CHAPITRE 1 : Etat de l'art

Introduction

Dans le cadre du réchauffement climatique et de la réduction des gaz à effet de serre, les recherches sur le Captage, Stockage et la Valorisation (CCV) de CO_2 sont appelées à devenir un axe de recherche majeur, et les appellations courantes sont CCS (*Carbone Capture and Storage*) ou CCUS (*Carbone Capture Utilization and Storage)*. Le captage de CO_2 a pour objectif de concentrer et récupérer les émissions avant de pouvoir le confiner à long terme (en aquifère salin ou gisements d'hydrocarbures épuisés de gaz naturel ou de pétrole), mais il est aussi possible de recycler et de vendre le CO_2 aux industries consommatrices. Cependant, à l'échelle industrielle l'émission de CO_2 est beaucoup plus importante que sa consommation comme matière première. De plus, les unités industrielles consommatrices de ce gaz à effet de serre émis d'une façon anthropogénique, ne doivent pas être loin de la source qui l'émet, afin de limiter au maximum son transport impactant pour l'empreinte carbone. Enfin, l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maitrise de l'énergie) a avoué que le CCS est loin d'être compétitif avec une incertitude sur la capacité de stockage qui parait limitée [1]. La valorisation de CO_2 entre donc dans une logique d'économie circulaire et pourrait être un moyen de compenser ce déséquilibre. En effet, cette valorisation consiste à ne plus considérer le CO_2 comme déchet à éliminer mais plutôt une ressource valorisable. Pour cela, il existe plusieurs voies possibles : directement sans transformation, ou indirectement après transformation biologique ou transformation chimique. La valorisation de CO_2 sans transformation consiste généralement à l'utiliser pour ses propriétés, calorifuges (réfrigérant), gazeuses (gazéification de boissons) et supercritiques (extraction de la caféine, de lipide ou des pesticides) par exemple. La transformation biologique du CO_2 consiste essentiellement à développer des cultures de microalgues, qui, grâce à leur activité photosynthétique, utilisent le CO_2 et la lumière pour produire de la biomasse. Enfin, la transformation chimique de CO_2 permet de le transformer en produit à forte valeur ajoutée. Pour ce faire, différentes solutions sont possibles : en synthèse organique pour produire par exemple des polymères autrement qu'à partir de ressources fossiles, utiliser des procédés d'hydrogénation pour produire des alcools ou encore faire du reformage ou de la méthanation pour produire du gaz de synthèse (H_2/CO) voire des carburants de synthèse. Pour toutes ces voies, un apport énergétique est nécessaire et il est possible d'envisager la transformation de CO_2 grâce à l'énergie électrique en réalisant une électrolyse

de la molécule. Elle peut conduire, en fonction de la température d'opération, à la production d'alcool ou également à la production des gaz de synthèse ou même le CH_4 si H_2 et CO sont présents dans les bonnes proportions. Cependant, la conversion quantitative de CO_2 en produit à valeur ajoutée est freinée par la grande stabilité thermodynamique de cette molécule. Ainsi l'électro-réduction du CO_2 nécessite le développement de matériaux catalytiques performants pour le convertir. À cet effet, le cuivre est unique parmi les métaux testés comme électrodes pour la réduction du CO_2 en hydrocarbures à des densités de courant importantes [2], notamment dans les milieux aqueux. Cette conversion électrochimique de CO_2 est également freinée par sa faible solubilité dans ce milieu, une eau saturée en CO_2 contient 0,034 mol atm^{-1} L^{-1} de CO_2 dans les conditions standard, de plus, cette valeur de solubilité diminue en augmentant la température [3]. Néanmoins, opérer à haute température peut s'avérer avantageux étant donné que la solubilité augmente avec la température dans certains milieux comme les sels fondus et notamment dans les carbonates alcalins fondus. À titre d'exemple, la solubilité du CO_2 est de 0,169 mol atm^{-1} L^{-1} dans l'eutectique Li_2CO_3- K_2CO_3 (62-38 %mol) à 650 °C, soit 5 fois plus que dans l'eau [4], [5]. Si le gain peut paraitre relatif et discutable, la particularité de ces milieux est la nécessité d'un milieu riche en CO_2 pour maintenir les carbonates fondus à l'état liquide (équilibre 1.1), ce qui tend à faciliter son captage. Il serait donc intéressant de profiter de ces avantages et de convertir le CO_2 à haute température, par électro-réduction, en produit énergétique. Dans ces conditions de température, l'étape d'activation ainsi que la diffusion des espèces dans la solution sont plus favorables que dans les milieux aqueux. Cependant, le choix des électrodes s'avère être un challenge à relever.

$$M_2O\ (s) + CO_2(g) \overset{K^*}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} M_2CO_3(l) \qquad (1.1)$$

En résumé, parmi les différentes voies possibles de valorisation du CO_2, nous nous focaliserons sur **l'électro-réduction du CO_2**, principalement **à haute température** (>500 °C) dans des dispositifs **à base de carbonates fondus** et **les mécanismes mis en jeu.** Aussi, nous partirons de systèmes fonctionnels que sont les piles à combustibles avec pour objectif de pouvoir les utiliser en mode réversible pour obtenir une cellule d'électrolyse. Ainsi, nous présentons **d'abord les technologies dites à oxyde solide** qui sont les plus avancées pour ces opérations et fonctionnent aux plus hautes températures (autour de 800 °C), **puis à carbonates fondus** (autour de 650 °C) et finalement nous extrapolerons **vers des systèmes hybrides** pour lesquels l'électrolyte associerait carbonates fondus et oxyde solide. Dans ce cas il parait opportun de **développer de nouveaux matériaux d'électrodes** compatibles et performants avec ce nouveau système hybride.

I. Technologie des cellules de type oxyde solide

1. Généralités sur les piles

Le principe de la pile à combustible a été mis en évidence il y a plus de 150 ans par Christian Friedrich Schönbein et Sir William Grove [6]. Il s'agissait de faire réagir, au travers d'un électrolyte acide, du dihydrogène et du dioxygène pour produire de l'énergie et de l'eau selon la réaction (1.2).

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + \text{Electricité} + \text{Chaleur} \qquad (1.2)$$

Dans les années 1930, l'ingénieur Thomas Bacon fait la démonstration de la première pile à combustible en améliorant les rendements grâce notamment à l'utilisation d'un électrolyte alcalin plutôt qu'acide. Les améliorations de son dispositif ont permis à la NASA d'utiliser les premières piles à combustible dans les missions spatiales des années 60 [7]. Par la suite, plusieurs types de piles à combustible sont apparus et il est possible de les regrouper et de les classer en fonction de la nature de l'électrolyte utilisé, leur température de fonctionnement, l'efficacité électrique, la puissance ainsi que leur application [8]. En se basant sur la température de fonctionnement, il est donc possible de distinguer les piles dites « à basse température », jusqu'à environ 200°C (PEMFC- *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell* , AFC- *Alkaline Fuel Cell*, PAFC- *Phosphoric Acid Fuel Cell*…) des piles dites « hautes températures » (MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell*, SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell* …), fonctionnant à partir de 600 °C.

À ce stade, malgré l'essor remarquable des piles à combustible à basse température, notamment dans le transport routier, nous nous focaliserons sur les piles dites hautes températures, particulièrement intéressantes pour la cogénération d'électricité et de chaleur, dans les systèmes à cycle combiné [9]–[11] et le transport lourd (maritime…).

On distingue deux grandes familles de piles fonctionnant à haute température : les piles à combustible à carbonates fondus (MCFC) et les piles à combustible à oxyde solide (SOFC). La haute température de fonctionnement permet d'atteindre des efficacités élevées et d'offrir une meilleure flexibilité d'utilisation en particulier l'utilisation de plusieurs types de combustibles (avec possibilité de reformage interne) mais aussi de catalyseurs bon marché[12]. Si ces considérations sont communes aux MCFC et SOFC, ces deux types de piles ont également leurs

spécificités propres. Nous détaillerons d'abord les piles SOFC et insisterons sur la possibilité de les utiliser en mode électrolyse avant de détailler les systèmes à base de carbonates fondus.

2. Pile à combustible à oxyde solide « SOFC »

Une cellule élémentaire à oxyde solide est composée d'un électrolyte qui sépare les deux électrodes (anode et cathode). La particularité est que l'électrolyte est une phase oxyde solide, étanche aux gaz, et que la conductivité est assurée par les espèces électro-actives O^{2-}. Ceci impose une température de fonctionnement élevée, un minimum de 700 °C voire 800 °C, qui n'est pas sans conséquence sur les tenues à long terme de ces dispositifs puisque les mécanismes de dégradation sont, tout comme la conductivité et les cinétiques aux électrodes, activés thermiquement. Le matériau d'électrolyte le plus répandu est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (notée YSZ, *Yttria-Stabilized Zirconia*), de formule $Zr_{1-x}Y_xO_2$-δ, avec une teneur en yttrium, x, entre 14 et 20 %mol et présentant une structure cristalline cubique, stable [13]. Pour que ce matériau atteigne une bonne conductivité des ions O^{2-} ($\geq 10^{-1}$ S.cm^{-1}), il nécessite une haute température de fonctionnement (entre 800 et 1000 °C).

De leur côté, les électrodes doivent être poreuses pour faciliter l'accès aux gaz jusqu'aux zones de réaction (points triples ou *Triple Phase Boundary)* et doivent être conductrices à la fois par les ions oxyde et les électrons. Ces électrodes doivent présenter le plus grand nombre de points triples afin de minimiser les surtensions aux électrodes. Pour illustration, dans le cas d'une électrode à hydrogène en fonctionnement pile à combustible, se rencontrent au même endroit H_2 et les ions oxyde (amenés via le conducteur ionique) pour produire H_2O et des électrons (captés par le conducteur électronique). La littérature sur les électrodes testées dans des cellules à base d'oxyde (SOFC) est très riche [13]–[15]. Parmi les électrodes citées dans la littérature, on peut trouver :

- Pour l'électrode à oxygène, des structures pérovskites, telle que $La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$, « $La_{1-x}Sr_x$ » assurant la conduction des ions O^{2-} en créant des lacunes d'oxygène et donc des sites de conduction par la différence de valence entre La et Sr, et « Co_yFe_{1-y} » assurant la conduction des électrons [14], [15]. On peut trouver encore des matériaux appelés communément « nickelates », telles que $La_2NiO_{4+\delta}$ et $Pr_2NiO_{4+\delta}$. Pour ces derniers, il a été montré que leur conductivité mixte, par ions oxyde et électrons, était principalement effectuée via des sites interstitiels et leur structure cristallographique singulière. Ces matériaux doivent permettre de délocaliser la réaction d'électrode à

l'ensemble de son volume, et de faciliter d'autant plus le transfert de charge à l'interface électrode/électrolyte, ce qui réduit fortement les surtensions associées. Leur mise en forme nécessite cependant des températures élevées qui engendre des problèmes de stabilité à 1000 °C par exemple. [16], [17].

- Pour l'électrode à hydrogène, les matériaux appelés « cermet » ont été largement étudiés dans la littérature. Un cermet est un matériau composite associant une phase céramique (*Cer*), assurant la conduction ionique, et une phase métallique (*Met*), assurant la conduction électronique. En plus de la porosité de ce type de matériau, le *Triple Phase Boundary* est assuré. Après les premières recherches utilisant des anodes monophasées, l'anode bi-phasique Ni-YSZ devient le matériau d'anode le plus couramment utilisé [18]. Cependant, le nickel présente certains points négatifs tels que la différence de dilatation thermique significative avec la zircone stabilisée et la croissance de grains à des températures élevées obstruant la porosité de l'anode [19]. D'autres cermets ont été testés en changeant soit le nickel par d'autres métaux de transition, Co ou Cu [20], soit la phase céramique YSZ par SDC ou GDC [21], [22]. Un autre type de matériau est de plus en plus étudié. Il s'agit de matériaux à structure pérovskite, dont la composition la plus étudiée est $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ (LSCM) [23], [24].

Quels que soient les matériaux d'électrodes ou d'électrolytes cités auparavant, le principe de la pile à combustible à oxyde solide reste le même (Figure 1-1). Comme expliqué au début de cette partie, les espèces électro-actives sont les ions O^{2-}. Quand la SOFC fonctionne avec H_2 comme combustible et l'oxygène de l'air comme comburant, les réactions (1.3) et (1.4) se produisent à la cathode et à l'anode respectivement :

$$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-} \qquad (1.3)$$

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^- \qquad (1.4)$$

La réaction (1.5) est la réaction globale de la SOFC :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad (1.5)$$

L'électrolyte étant conducteur ionique et non électronique, les électrons doivent circuler de l'anode vers la cathode par le circuit extérieur, alimenté ainsi en électricité.

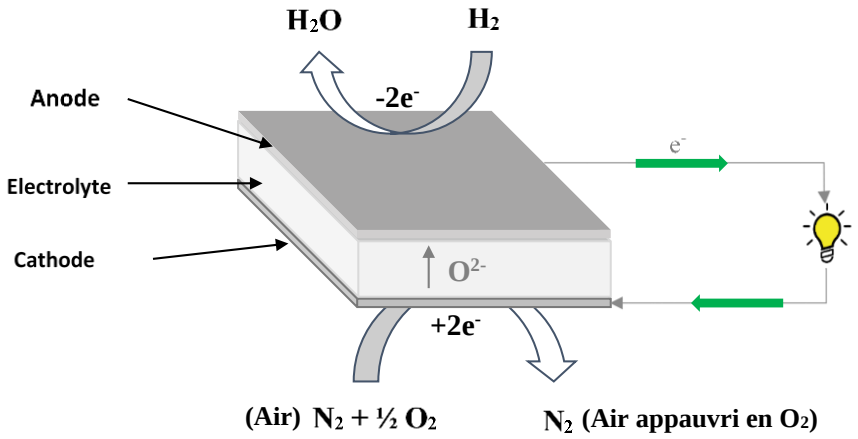


Figure 1-1: Principe d'une pile à combustible à oxyde solide « SOFC »

3. Cellule d'électrolyse à oxyde solide « SOEC »

Le fonctionnement inverse de la pile à combustible (SOFC) appelé électrolyseur à oxyde solide (SOEC) a été largement étudié dans la littérature, notamment pour la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau. En outre, la production de gaz de synthèse (H_2/CO) par co-électrolyse de la vapeur d'eau et du CO_2 est aussi documentée dans la littérature scientifique [25]–[35]. Pour ce travail, nous allons nous intéresser uniquement à la co-électrolyse et à la réduction électrochimique du CO_2, notre molécule d'intérêt. Le principe de la SOEC pour la co-électrolyse (H_2O/CO_2) est présenté dans la Figure 1-2.

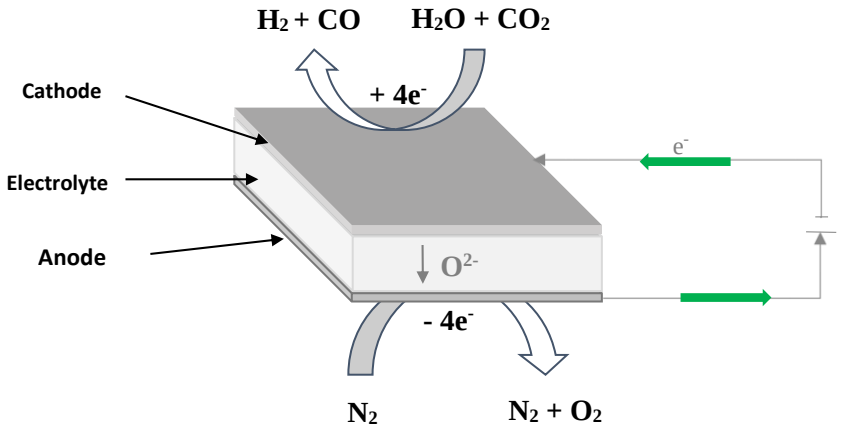


Figure 1-2 : Principe de l'électrolyse de l'eau dans une cellule d'électrolyse à oxyde solide

Les réactions se produisant à l'anode et à la cathode, lors de la co-électrolyse de l'eau et du CO_2 dans une cellule de type SOEC, sont les réactions (1.6) et (1.7) respectivement.

$$Anode : \ 2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^- \quad (1.6)$$

$$Cathode : H_2O + CO_2 + 4e^- \rightarrow H_2 + CO + 2O^{2-} \quad (1.7)$$

Le tableau 1-1 récapitule des données de la littérature en termes de performances électrochimiques, selon les matériaux d'électrolyte et d'électrodes utilisés, ainsi que de conditions expérimentales (température et compositions des gaz).

Le but de cette partie est de se focaliser sur les électrodes afin de déterminer le ou les matériaux de cathode (électrode à H_2) les plus prometteurs. Cependant, il a été difficile de comparer les performances électrochimiques en raison des conditions expérimentales différentes. Néanmoins, les différents matériaux utilisés présentent des performances électrochimiques prometteuses allant de 0,07 $A.cm^{-2}$ à plus de 1 $A.cm^{-2}$ selon les conditions expérimentales. Un résumé des différents composants de la cellule est présenté comme suit :

- Électrode à hydrogène : on trouve majoritairement un matériau composite cermet avec du nickel et YSZ[25]–[29], [31], [33], [34] mais également des composés à structure pérovskite comme $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}A_{0.1}O_{3-\delta}$ (A = Ni, Cu, Co, Mn)[30].

- Électrode à oxygène : on trouve divers matériaux composites : LSM-(Y/Sc)SZ (*LSM : Lanthanum Strontium Manganite*) [25], [27], [28], [31], LSCF et cérine (*LSCF : Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite)* [26], [29], nickel et YSZ [33].

- Électrolyte : on retrouve souvent YSZ [25]–[29] ou ScSZ (*Scandium-Stabilized Zirconia*) [31], [34]. Deux compositions plus inhabituelles sont à mentionner : $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (LGSM) [30] et un électrolyte multicouche à base de zircone et de cérine dopée [33].

Comme nous venons de le voir, les recherches actuelles sont déjà avancées sur les systèmes d'électrolyse à haute température tels que les électrolyseurs à oxyde solide, SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cell*) afin de transformer la vapeur d'eau en H_2 ou bien même la transformation simultanée de H_2O et CO_2 en gaz de synthèse (H_2/CO) par co-électrolyse [36]–[39]. Cependant, la formation de carbone est un inconvénient majeur pour ce type de système, si l'objectif est de produire sélectivement du CO. Pour ces raisons, il y a un regain d'intérêt pour les dispositifs à

base de sels fondus à haute température, car ils possèdent une bonne capacité à dissoudre le CO_2 et contrairement à la majorité des autres solvants, la solubilité du gaz augmente avec la température, par stabilisation chimique [5], [40]. De plus, les carbonates fondus ont une fenêtre électrochimique suffisamment large pour assurer l'électro-réduction de CO_2 en carbone (poudre, films, nanoparticules, …), en CO ou en gaz de synthèse (H_2 + CO) [41]–[45].

Tableau 1-1 : Récapitulatif des différentes performances électrochimiques en co-électrolyse dans les SOEC

Composants de la cellule de co-électrolyse			**Conditions expérimentales de la cellule**	**Performances électrochimiques**	**Ref**
Electrode à H_2	**Electrolyte**	**Electrode à O_2**			
Ni/YSZ (poreux)	*Thin* dense YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia)	LSM/YSZ poureux (LSM : Lanthanum Strontium Manganite)	T = 750, 800, 850 °C Plusieurs compositions de $H_2/H_2O/CO/CO_2$	→ 0.91 V à 0.25 A/cm² → 1.02 V à 0.5 A/cm² → 1.20 V à 1 A/cm², Puis 1.37 V après 200 h d'opération	[27]
Ni/YSZ (poreux) (250 µm)	YSZ (10 µm) (supporté par cathode)	(La,Sr) (Co,Fe)$O_{3-\delta}$ (LSCF) perovskite + Gd_2O_3-doped CeO_2 couche barrière de diffusion	T = 750 °C 15 %vol CO_2	→ 1.0 V à 0.2 A/cm² → 1.38 V à 0.9 A/cm²	[26]
NiO-YSZ en poudre pressée Epaisseur: 0.8 mm, 1.2 mm, 1.6 mm)	YSZ	LSM-YSZ (60:40) + LSM	T = 750-850 °C 50 % H_2-50 % CO_2 ou 20 % H_2-80 % CO_2 (50 mL/min)	→ 0.8 mm cathode : 1.5 V à 1.1 A/cm² → 1.2 mm cathode : 1.5 V à 0.9 A/cm² → 1.6 mm cathode : 1.5 V à 0.6 A/cm²	[25]
cermet Ni/YSZ (10-15 µm)	YSZ (10-15 µm)	LSM (15-20 µm)	T = 750-850 °C 45 % CO_2 – 45 % H_2O – 10 % H_2 (25 L/h) + Pure O_2 (20 L/h) (anode)	ÀT = 850 °C : 1.1 V à 1 A/cm²	[28]
$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}A_{0.1}O_{3-\delta}$ (A=Ni, Cu, Co, Mn) *ou* $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4)	$La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (LSGM)	$Ba_{0.6}La_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (BLC64)	T = 700, 800, 900 °C 50 % CO_2 + 1% CO/Ar	Meilleure cathode : $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSFM6482) 1.6 V à 0.6 A/cm²	[30]
couche de support Ni-YSZ (680 µm) + Ni-ScSZ couche active (15 µm)	ScSZ (20 µm) (Scandium-Stabilized Zirconia)	LSM-ScSZ (15 µm)	T = 550-750°C 14.3 % CO_2 + 28.6 % H_2O + 57.1 % Ar (550-650 °C, (175 mL/min) *or* 28.6 % CO_2 + 28.6 % H_2O + 14.3 % H_2 + 28.6 % Ar (750 °C, 350 mL/min)	Meilleures performances à 750 °C : 1.35 V à 0.4 A/cm²	[31]
couche de support Ni-YSZ + couche active NiO-YSZ	*Thin dense* YSZ	LSCF-GDC : $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ + $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$	T = 700-800 °C CO_2-H_2O-H_2 Air ambiant	Meilleures performances à 800 °C for 25 % H_2 – 25 % CO_2 – 50 % H_2O 1.2 V à 1.1 A/cm²	[29]
Nickel Cermet (13 µm) + Couche de nickel pur (10 µm)	ScSZ (140 µm)	Manganite/zirconia (13 µm) + couche intermédiaire de manganite (18 µm) + couche externe de cobaltite	T = 800 °C débit : H_2 : 497 sccm CO_2 : 0-756 sccm N_2 : 1000-3500 sccm	10-*cells stack* : 11 V à 5 A (64 cm² surface active de la cellule)	[34]

couche de support NiO-YSZ + couche fonctionnelle 50 %mas NiO et 50 %mas SSZ	Electrolytes multicouches : SSZ $\{(Sc_2O_3)_{0.1}(CeO_2)_{0.01}(ZrO_2)_{0.89}\}$ and GDC $(Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95})$	NiO-YSZ (support) + 50 %mas GDC et 50%mas LSCF $\{(La_{0.60}Sr_{0.4})_{0.95}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}\}$	T = 750-850 °C 60 % H_2O/10 % H_2/30 % CO_2 N_2 ou air (100-300 cc/min both)	Meilleures performances avec air (200 cc/min) et combustible (200 cc/min) 1.6 V à 2.8 A/cm²	[33]

II. Technologie des cellules de type carbonates fondus

Dans un premier temps, nous ferons un bilan des processus de réduction du CO_2 dans les milieux carbonates fondus puis après avoir rappelé l'intérêt et le fonctionnement des piles à combustible MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), nous développerons et discuterons de la possibilité de faire de l'électrolyse dans une cellule alors de type MCEC (Molten Carbonate Electrolysis Cell)

1. Électro-réduction du CO_2 en milieu carbonates fondus

Si la valorisation du CO_2 est au cœur des préoccupations actuelles, nous avons choisi ici de nous focaliser sur la possibilité de réduire cette molécule thermodynamiquement stable, dans le milieu sel fondu à base de carbonates alcalins, connu pour utiliser, capter et solubiliser le CO_2.

De nombreux articles s'intéressent à la réduction de CO_2 dans les sels fondus, mais principalement dans le but de produire du carbone. Ainsi, deux voies principales sont proposées. La réduction directe de CO_2 en carbone et ion oxyde ($CO_2 + 4e^- = C + 2O^{2-}$) ou ion carbonate ($3CO_2 + 4e^- = C + 2CO_3^{2-}$). Cette dernière réduction est divisée en 3 étapes (1ère étape : réduction quasi réversible de CO_2 en radical CO_2^{2-} avec $2e^-$, 2ème étape: la transformation chimique du radical en CO et O^{2-} et la 3ème étape est la réduction du CO en carbone et oxyde avec $2e^-$), selon ce qui a été suggéré lors des premières études par Ingram et *al*. [41]–[44], [46].

Dans les années 70, Ingram et *al*. [46] ont travaillé sur le dépôt électrolytique du carbone sur une électrode d'or dans plusieurs mélanges binaires et ternaires de carbonates de métaux alcalins (Li_2CO_3, K_2CO_3, Na_2CO_3) à des températures comprises entre 600 et 750 °C. Ils ont évoqué la possibilité de produire du CO selon la réaction (1-8). Ce résultat a été mis en évidence par Lorenz et *al*. en comparant les résultats expérimentaux et l'étude thermodynamique en plus de la détection de CO par chromatographie en phase gazeuse [47]. Boruska et *al*. [48] ont étudié le comportement électrochimique du couple CO/CO_2 sur la même électrode en or à des températures supérieures à 700 °C et la production de CO cette fois-ci est selon la réaction (1.9).

$$CO_3^{2-} + 2e^- \rightarrow CO + 2O^{2-} \qquad (1.8)$$

$$2CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + CO_3^{2-} \qquad (1.9)$$

Plus tard, une analyse plus approfondie a été effectuée pour mieux comprendre la conversion du CO_2 en CO dans les carbonates fondus. W.H.A. Peelen et *al*. ont suggéré un mécanisme de réduction en deux étapes avec d'abord une réduction du CO_2 avec une faible adsorption de l'anion CO_2^-, (Réaction 1.10) puis un équilibre chimique (Réaction 1.11) [49].

Mécanisme 1

$$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^- \qquad (1.10)$$

$$2CO_2^- \rightarrow CO + CO_3^{2-} \qquad (1.11)$$

Cassir et *al*. ont ensuite suggéré deux mécanismes possibles. Le premier est identique à celui suggéré par Peelen, et le second avec un transfert de deux électrons mais en deux étapes (réaction (1.10) et (1.12)) correspondant à deux pics de réduction mis en évidence par voltampérométrie cyclique dans des eutectiques de carbonates fondus Li-Na dans des conditions spécifiques, sur des électrodes en or ou en graphite, suivi d'un équilibre chimique (réaction 1.13) [50]–[52]

Mécanisme 2

$$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^- \qquad (1.10)$$

$$CO_2^- + e^- \rightarrow CO_2^{2-} \qquad (1.12)$$

$$CO_2^{2-} + CO_2 \rightarrow CO + CO_3^{2-} \qquad (1.13)$$

Enfin, ils ont conclu que selon les conditions expérimentales (température, composition de l'électrolyte fondu, électrode, oxoacidité,…), le mécanisme le plus probable en conditions oxoacides (pression de CO_2 intermédiaire et élevée) devrait être celui à un électron échangé (mécanisme 1), alors que celui à deux étapes devrait être le mécanisme à faible pression de CO_2 (mécanisme 2) [49]–[52]

Il est donc important de bien comprendre les mécanismes mis en jeu dans ces milieux si l'on souhaite y valoriser le CO_2 notamment en le transformant en CO. Ce point fera l'objet du Chapitre 3.

Il est bon de souligner que le CO_2 est déjà capté et valorisé dans les piles à combustible à carbonates fondus. En effet, la technologie MCFC, présente un grand intérêt pour le CCS

(*Carbone Capture and Storage*) ou CCUS (*Carbone Capture Utilization and Storage)* [53]–[59]. Les dispositifs à carbonates fondus peuvent être développés comme concentrateur de CO_2. C'est pourquoi nous allons présenter les technologies des piles à combustibles à carbonates fondus dans la partie suivante, et les possibilités de réversibilité en se focalisant sur la réduction du CO_2.

2. Piles à combustible à carbonates fondus « MCFC »

Les piles MCFC sont les plus utilisées aujourd'hui et ont atteint un niveau de maturité avec une efficacité électrique de 45 à 50 %. La plus grande unité produit 59 MW en Corée de sud. Les piles MCFC sont utilisées pour des gammes de températures allant de 600 à 700 °C. Comme tout dispositif électrochimique de ce type, elles sont composées de deux électrodes poreuses. Les matériaux classiquement utilisés sont une anode en nickel (souvent en alliage avec environ 3 à 5 % d'aluminium ou de chrome) et une cathode en oxyde de nickel (NiO) lithié *in situ* [60]. Les deux électrodes sont séparées par un électrolyte constitué de carbonates alcalins tels que Li_2CO_3, K_2CO_3 et Na_2CO_3. Généralement des mélanges eutectiques de ces sels sont préférés afin d'abaisser la température de fonctionnement. Dans cette étude, nous avons travaillé dans l'eutectique Li_2CO_3-K_2CO_3 (62-38 %mol) à 650 °C, température supérieure à la température de fusion 488 °C [61]. Ce type d'électrolyte possède une conductivité très élevée à ces hautes températures, de l'ordre de 1 $S.cm^{-1}$ [62]. L'électrolyte étant liquide, il est retenu dans une matrice poreuse en aluminate de lithium $LiAlO_2$. Celle-ci est responsable de 70 % de la chute ohmique de la pile d'où l'intérêt de limiter au maximum son épaisseur [63].

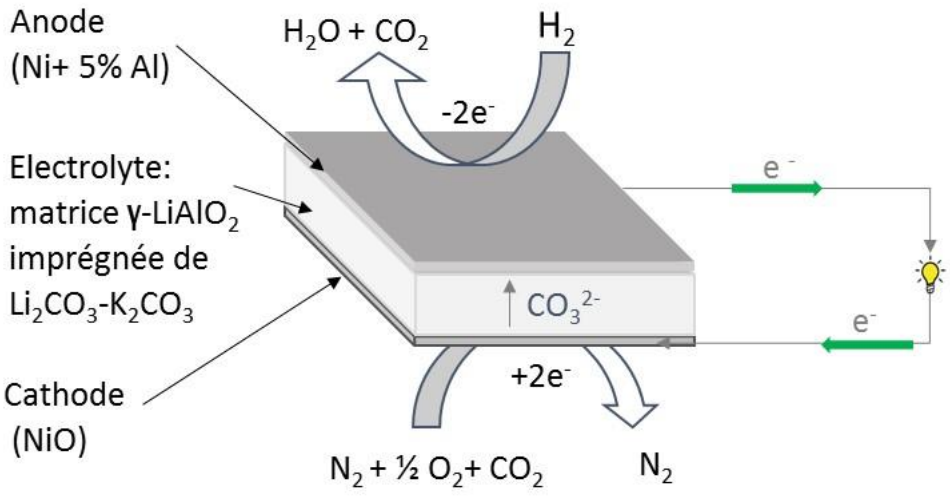


Figure 1-3 : Principe d'une pile à combustible carbonate fondus « MCFC »

Le principe de fonctionnement de la MCFC est illustré dans la figure 1-3. Le mélange de gaz CO_2/O_2 introduit dans le compartiment cathodique va subir une réaction de réduction produisant des ions carbonate (CO_3^{2-}) selon la réaction (1.14) :

$$Cathode : \frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-} \quad (1.14)$$

Le combustible H_2, présent dans le mélange anodique de gaz $H_2/CO_2/H_2O$, va s'oxyder avec les ions carbonate (CO_3^{2-}) selon la réaction (1.15) :

$$Anode : H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^- \quad (1.15)$$

La réaction globale de la pile formant l'eau et l'électricité s'écrit comme suit (réaction (1.16)) :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2(\text{Cathode}) \rightarrow H_2O + CO_2(\text{Anode}) \quad (1.16)$$

Le CO_2 formé à l'anode peut être recyclé et réinjecté à la cathode afin d'éviter l'émission de CO_2 [64].

La flexibilité de la pile à combustible à carbonates fondus par rapport aux combustibles qui peuvent être utilisés à l'anode lui offre encore un avantage. En effet, le méthane, par exemple, peut être utilisé comme combustible mais une étape de vaporeformage est nécessaire (réaction 1.17). Ceci peut être mis en place de manière séparé (reformage externe) ou de manière interne dans la cellule (reformage interne). Deux types de reformage interne sont possibles, direct et indirect. Le premier (reformage interne direct) permet l'utilisation de l'eau produite dans le compartiment anodique pour réaliser le vaporeformage, tandis que dans le deuxième cas (reformage interne indirect), le méthane est converti dans un autre compartiment puis introduit dans le compartiment anodique.

$$H_2O + CH_4 \rightarrow 3H_2 + CO \quad (1.17)$$

Il est intéressant de mentionner que l'apport de CO_2 est obligatoire afin d'éviter la décarbonatation : transformation des carbonates fondus en oxydes solides non conducteurs. L'apport de l'eau est nécessaire afin d'éviter un éventuel dépôt de carbone qui peut être causé par la réaction de *Boudouard* (Réaction 1.18). Cependant, une consommation de CO peut être causée par la réaction du gaz à l'eau (réaction) [65]. L'ensemble des réactions chimiques probables dans de telles conditions va être discuté plus tard dans le chapitre 4.

$$2CO \rightarrow CO_2 + C \quad (1.18)$$

$$H_2O + CO \rightarrow CO_2 + H_2 \quad (1.19)$$

Malgré la flexibilité et les avantages de la MCFC, elle doit faire face à plusieurs problèmes liés principalement à l'électrolyte et son agressivité. L'un d'eux est la dissolution de la cathode NiO dans les carbonates fondus. En effet, l'oxyde de nickel réagit avec le CO_2, libérant du nickel qui va migrer dans l'électrolyte et être réduit au voisinage de l'anode sous hydrogène et se déposer sous forme de dendrites provoquant un court-circuit [66], [67]. De ce fait, différentes études ont été menées. Certaines visent à protéger les électrodes à base d'oxyde de nickel par des couches d'oxyde moins soluble dans les carbonates fondus [68], [69], d'autres envisagent de nouvelles phases telles que $LiFeO_2$-$LiCoO_2$-NiO [70], [71] ou encore modifient la composition des carbonates fondus [72]. Cependant, ces études restent développées à l'échelle pré-pilote. Seule la mousse de nickel comme support à la cathode a été testée dans une cellule complète MCFC en montrant une légère amélioration de la puissance de la pile, mais aucun test de durabilité n'a été réalisé [73], [74]. Ensuite, la vaporisation des cations d'électrolyte au cours du temps entraîne une perte de conductivité et, par conséquent, une chute du rendement de la pile [75], [76].

En dépit de ces problèmes, la pile à combustible à carbonates fondus a été commercialisée dans plusieurs pays tels que la Corée de Sud, l'Allemagne, l'Italie et les États-Unis. Le développeur américain « *FuelCell Energy* » est le premier à avoir mis en œuvre une unité commerciale dès 2003 après avoir fait la démonstration d'une usine de 2 mégawatts à Santa Clara, en Californie, qui a fonctionné de 1996 à 1997 [53], [77]. À ce jour, plusieurs dizaines d'unités ont été installées à travers le monde, notamment une centrale de cogénération de chaleur et d'électricité de 59 MW [53]. En 2018, « *FuelCell Energy* » et « *ExxonMobil* » ont annoncé le commencement d'une nouvelle expérience en Alabama, visant à capturer 90 % de CO_2 en plus d'alimenter 3700 foyers en électricité (14,9 MW) [53].

Finalement, si la MCFC a atteint un certain niveau de maturité et a connu un fonctionnement au niveau industriel, le mode inverse MCEC est loin d'être commercialisé et très peu étudié dans la littérature. Ce n'est qu'à partir de 2014 que deux groupes de recherches, suédois et italien, se sont intéressés à la réversibilité des MCFC pour l'électrolyse de l'eau [78], [79]. La suite de ce chapitre sera consacrée dans un premier temps à la technologie des cellules MCEC (*Molten Carbonate Electrolysis Cell*). Le fonctionnement en mode électrolyse sera

principalement axé sur la réduction du CO_2 en molécule d'intérêt, en particulier le CO et par la suite d'envisager une co-réduction CO_2 / H_2O afin dans l'idéal de produire du gaz de synthèse (H_2/CO).

3. Réversibilité des MCFC pour l'électrolyse MCEC

Des travaux récents se sont focalisés sur la réversibilité des MCFC et la possibilité du fonctionnement en mode électrolyse, MCEC (*Molten Carbonate Electrolysis Cell*) [78]–[84].

Le fonctionnement de l'électrolyseur à carbonates fondus est basé sur le processus inverse de la pile à combustible à carbonates fondus. Ainsi, la cellule d'électrolyse est constituée de l'électrode à H_2 en Ni comme cathode et de l'électrode à O_2 en NiO comme anode, ce qui signifie que l'H_2 et les ions carbonate seront produits par réduction de l'eau et du CO_2 à la cathode selon la réaction (1.20) tandis que la production d'O_2 et CO_2 est assurée à l'anode par l'oxydation des ions carbonate selon la réaction (1.21). Contrairement au fonctionnement en mode pile (MCFC), l'énergie électrique doit être fournie à l'électrolyseur (MCEC). La figure 1-4 illustre le principe de la MCEC.

$$Cathode : \mathrm{H_2O + CO_2 + 2e^- \rightarrow \quad H_2 + CO_3^{2-}} \qquad (1.20)$$

$$Anode : \mathrm{CO_3^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^-} \qquad (1.21)$$

La réaction globale dans la MCEC s'écrit selon la réaction (1.22) :

$$\mathrm{H_2O + CO_2(Cathode) \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2(Anode)} \qquad (1.22)$$

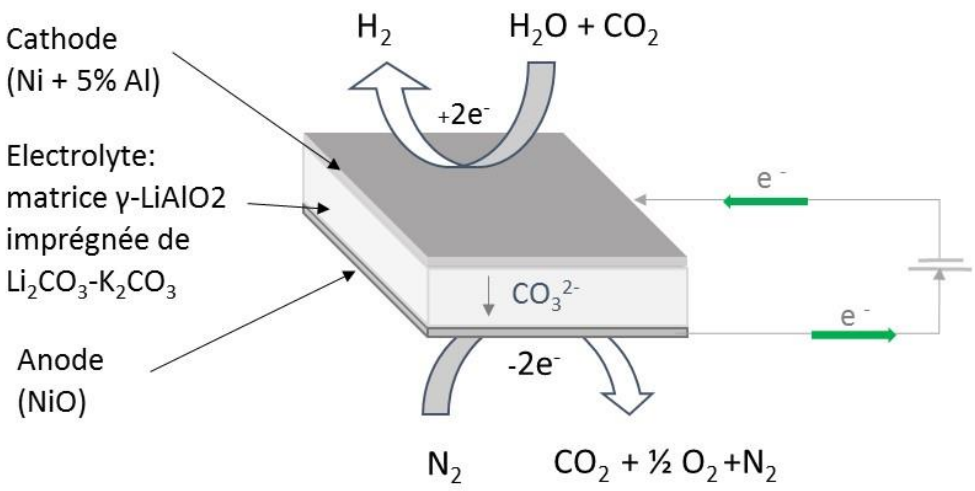


Figure 1-4 : Principe de l'électrolyse de l'eau dans une cellule d'électrolyse à carbonates fondus

Hu *et al.* ont été le premier groupe de recherche à montrer la réversibilité des MCFC (RMCFC, *Reversible Molten Carbonate Fuel Cell*). Ils ont montré que les meilleures performances étaient obtenues en mode électrolyse (MCEC) en utilisant les matériaux classiques de la MCFC, c'est-à-dire le NiO comme électrode à oxygène et le Ni comme électrode à hydrogène [78]. Ce même groupe de recherche a effectué un test de durabilité en mode électrolyse (plus de 1000 heures) et a démontré que les électrodes sont stables et que les performances de la cellule sont légèrement améliorées [82]. Hu *et al*. ont également étudié, entre 600 et 650 °C, les cinétiques réactionnelles aux électrodes poreuses Ni et NiO, respectivement, pour la production d'hydrogène ou d'oxygène [80], [81]. Dans le cas de la cathode Ni, ils ont constaté que les ordres de réaction de H_2, CO_2 et H_2O évoluent avec les conditions expérimentales et que la réduction est sous contrôle cinétique ou mixte (avec le transfert de masse), contrairement à l'oxydation en MCFC où le transfert de masse était prédominant [80]. L'oxydation à l'anode NiO en mode électrolyse (MCEC), inverse de la réduction d'O_2 en mode pile (MCFC), est sous limitation du transfert de charge [81]. Enfin, Pérez-Trujillo *et al*. ont étudié le comportement d'une cellule MCFC, fonctionnant en mode réversible, à partir d'approches expérimentales et numériques. Ils ont pu ajuster un modèle numérique qui corrèle bien avec l'expérience [79], [83].

Dans l'ensemble des travaux cités au-dessus, aucune attention particulière n'a été accordée au rôle de CO_2 dans la co-électrolyse. Hu *et al.* ont juste mentionné la possibilité de présence d'un phénomène de co-électrolyse de l'eau et CO_2 qui justifierait la divergence entre l'expérience et

le calcul théorique [80]. De manière implicite, l'électrolyse de l'eau étant opérée sous atmosphère contenant du CO_2, elle est en fait une co-électrolyse de CO_2 et d'H_2O. Idéalement, le but serait d'obtenir du gaz de synthèse (H_2 + CO) qui est un combustible utile, ou des mélanges qui peuvent être utilisés pour la synthèse de produits chimiques. Dans ce cas, la réaction (1.20) devient la réaction (1.23) et la réaction globale de la cellule de co-électrolyse est décrite dans la réaction (1.24) :

$$H_2O + 3CO_2(\text{Cathode}) + 4e^- \rightarrow H_2 + CO + 2CO_3^{2-} \quad (1.23)$$

$$H_2O + 3CO_2(\text{Cathode}) \rightarrow CO + H_2 + O_2 + 2CO_2(\text{Anode}) \quad (1.24)$$

Durant la co-électrolyse de l'eau et de CO_2, le processus de réduction de CO_2 est bien évidemment présent. Ce dernier a été étudié dans les carbonates fondus par différents auteurs, montrant que selon les conditions expérimentales (atmosphère, température, nature d'électrolyte) le produit de la réduction de CO_2 peut être du CO ou du C [41], [47], [49], [85]–[97]. Le carbone peut toujours être produit lorsque le potentiel d'électrolyse est suffisamment négatif, tandis que la production de CO est un processus sélectif qui nécessite un contrôle strict du processus de réduction [90], [91], [93], [94], [97]. La plupart de ces études fondamentales sur la réduction électrochimique du CO_2 n'ont pas été réalisées dans des cellules complètes MCEC, mais uniquement dans des cellules électrochimiques classiques à trois électrodes dans une masse de carbonates fondus comme électrolyte. Néanmoins, Jiang *et al*. ont comparé le captage du CO_2 dans les sels fondus et sa transformation électrochimique (MSCC-ET) à d'autres systèmes en solution aqueuse, en milieu liquides ioniques (RTIL) ou à base d'électrolytes solides. Ils ont conclu que le processus MSCC-ET a un grand potentiel mais ont reconnu qu'il existe un manque de compréhension des mécanismes impliqués [88], [98]. De plus, l'analyse des gaz produits est peu référencée à notre connaissance [47]. Le Chapitre 4 de ce travail sera consacré à l'étude de la réversibilité d'une cellule classique de type MCFC et à l'analyse des gaz produits *operando* par spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse.

Les technologies à oxyde solide et à carbonate fondus nourrissent beaucoup d'espoirs et d'attentes : ces piles à combustible auront un rôle à jouer dans la transition énergétique. Néanmoins, ces deux technologies sont actuellement confrontées à certaines limites telles que la dégradation des composants de la cellule à cause des températures de travail élevées (jusqu'à

1000 °C pour les SOFC) et la chute ohmique induite par la matrice poreuse isolante de $LiAlO_2$ dans les MCFC.

Pour surmonter les limites des SOFC et des MCFC, une idée a été récemment développée : celle de « mixer » les deux technologies comme nous allons le voir au prochain paragraphe.

III. Cellule de type hybride oxyde/carbonate

Si les piles MCFC sont matures, la commercialisation des SOFC est retardée notamment à cause de la très haute température de fonctionnement (800 °C), des coûts trop élevés de production mais également à la difficulté d'assembler les matériaux les plus performants sans réactivité chimique négative aux interfaces et aux propriétés thermiques compatibles. La structure dite « tout solide » peut exposer à un agencement délicat vis-à-vis de l'étanchéité aux gaz des cellules.

Il est de fait devenu indispensable d'abaisser les températures de fabrication des cellules et de fonctionnement de ces dispositifs. Ceci nécessite de modifier les matériaux et/ou les architectures des cellules en intégrant notamment des couches minces. Concernant les matériaux d'électrolyte, il est difficile de faire plus performant que le matériau de l'état de l'art YSZ, sauf en diminuant considérablement son épaisseur entre 5 et 10 µm. Soulignons que dans cette thématique liée à l'abaissement de la température de fonctionnement, les piles dites PCFC pour Proton Ceramic Fuel Cell, « tout solide » comme les SOFC, intéressent la communauté scientifique. La spécificité de cette technologie est son électrolyte, un oxyde conducteur par les protons, dans une gamme de température assez large en fonction des compositions, de 300 à 700 °C, avec des conductivités de l'ordre de 0,01 $S.cm^{-1}$ à 600 °C pour les cérates de barium par exemple [99]. La production de l'eau se fait dans ce cas à la cathode et non à l'anode comme pour les SOFC. Nous ne décrirons pas plus cette technologie par la suite. Une autre alternative est de modifier la nature même de l'électrolyte (10^{-1} $S.cm^{-1}$ [100]) afin d'augmenter sa conductivité tout en opérant à des températures plus basses, et en essayant de s'approcher de la conductivité en milieu liquide (1 $S.cm^{-1}$ [62]).

À ce sujet, dans les années 90, B. Zhu a proposé des matériaux associant une phase oxyde solide et une phase à base de sels fondus, qui permettaient d'atteindre des conductivités élevées à des températures plus basses que les SOFC classiques à électrolyte solide, et des conductivités encore bien plus élevées que les combinaisons matrice/carbonates fondus des MCFC [101].

Alors que ces électrolytes ont été étudiés pour des dispositifs appelés LT-SOFC ou IT-SOFC, *pour Low Temperature-Solid Oxide Fuel Cell* ou *Intermediate Temperature-Solid Oxide Fuel Cell*, ils apparaissent dans leurs structures comme plus proches des MCFC. Ainsi, il est préférable de leur donner un autre acronyme, comme « HFC » pour *Hybrid Fuel Cell*. L'idée est donc d'introduire une conductivité multi-ionique, par les deux phases constituant l'électrolyte mais avec un rôle fondamental de l'interface entre les deux phases carbonates fondus et oxyde solide. Des conductivités de l'ordre de 0.1 $S.cm^{-1}$ sont facilement atteintes entre 400 et 600 °C, en fonction de la composition de la phase carbonates notamment. Quant à la phase oxyde, c'est essentiellement à base d'oxyde de cérium [102].

Concrètement, il s'agit de remplacer la matrice poreuse de $LiAlO_2$ qui contient l'électrolyte des MCFC par un oxyde solide conducteur ionique comme dans le cas de l'électrolyte des SOFC. L'électrolyte devient donc un matériau bi-phasique présentant une conductivité multi-ionique, au minimum par les ions oxyde mais également comme dans les carbonates fondus par les cations alcalins et les ions carbonate. Ce type de dispositif HFC, présente des performances électrochimiques en termes de puissance de l'ordre de 1 $W.cm^{-2}$, entre 500 et 600 °C, alors que ces performances sont atteintes *via* les SOFC à 800 °C. Il est important de souligner que c'est au moins 5 fois plus élevé que dans le cas des MCFC à 600-650 °C. Cependant, à notre connaissance, aucune performance de ces dispositifs à long-terme n'a été reportée dans la littérature, alors que des durées de 30000 heures voire 50000 heures sont démontrées dans le cas des MCFC et SOFC.

Le tableau 1-2 résume les performances et la constitution des cellules HFC, ainsi que les conditions d'opération en termes de température et de compositions des atmosphères anodique et cathodique. Étant donné la diversité de ces paramètres, les grandeurs mesurées sont très variables également : certaines ne dépassent pas les 100 $mW.cm^{-2}$ [102]–[104], tandis que d'autres atteignent plusieurs centaines de $mW.cm^{-2}$ [105]–[117], voire dépassent 1 $W.cm^{-2}$ [118]–[121], le record étant de 1,704 $W.cm^{-2}$, annoncé par Xia et *al.* [121].

Concernant les matériaux utilisés, ils peuvent être résumés comme suit

Au niveau électrolyte, ce sont essentiellement des oxydes de cérium dopées par des Terres Rares tels que SDC (*Samarium-Doped Ceria*) [103], [105]–[112], [118]–[120], GDC (*Gadolinium-Doped Ceria*)[102], [105], [108], CDC (*Calcium-Doped Ceria*)[113], [114] SGeDC (*Samarium/Germanium-Doped Ceria*) [115], GYDC *(Gadolinium/Yttrium-Doped Ceria*) [116], associés aux carbonates alcalins (Li,Na,K) seuls [106], [108], [109], [111], [115],

en mélange binaire [102]–[104], [106]–[108], [113]–[115], [117], [118], ou en mélange ternaire [105], [106], [112], [114], [118]. D'autres phases solides telles que YSZ (matériau d'électrolyte de l'état de l'art des SOFC) et TiO_2 ont été testées par Ricca *et al. al.* notamment, montrant que ces deux matériaux n'étaient pas stables sous dihydrogène lorsqu'ils sont associés à des carbonates fondus [122].

Au niveau de l'électrode à hydrogène, on retrouve majoritairement les matériaux déjà utilisés pour les SOFC : nickel + électrolyte [102], [103], [105], [107], [109]–[113], [116]–[121], mais également LNCZ (LiNi(Cu/Co)Zn-oxyde) [106], [108], [114], [115].

Au niveau de l'électrode à oxygène, les matériaux utilisés sont un peu plus variés : on retrouve souvent de l'oxyde de nickel lithié contenant un certain pourcentage d'électrolyte [102], [107], [109], [111]–[113], [116], [118]–[121], mais aussi LSCF (*Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite*) [103], [105], [110] ou LNCZ (*Lithium Nickel Cuivre Zinc Oxide*) [114], [115], ou LSZF (*Lanthanum Strontium Zinc Ferrite*) [108].

Ces travaux ont été réalisés généralement à 600 °C et sous atmosphères contenant principalement de l'hydrogène à l'électrode dédiée. Aucun ajout de CO_2 n'a été effectué au niveau de cette électrode. Ceci peut expliquer le manque de données sur le long terme. En effet, dans le cadre de sa thèse, A. Grishin [23] a montré l'importance d'ajouter du CO_2 dans les atmosphères de travail afin de stabiliser le matériau d'électrolyte composite lors des cycles thermiques, en évitant non seulement la décarbonatation de la phase carbonates, mais également sa transformation partielle en hydroxyde, accélérée en présence d'eau et absence de CO_2 coté hydrogène.

Finalement, toutes ces études ont été menées uniquement en mode pile, sans mentionner la réversibilité. Par ailleurs, nous n'avons trouvé qu'une seule étude portant sur la co-électrolyse vapeur d'eau / CO_2 dans un dispositif dit symétrique avec des électrodes de LSCM $(La_{0.75}Sr)_{0.97}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ et un électrolyte incluant une phase oxyde conductrice par les protons, $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ associée au mélange binaire $(Li,Na)_2CO_3$ [123].

Si certaines conditions opératoires dans les SOEC semblent peu compatibles avec les MCEC, notamment à potentiels élevés (1,6 V par exemple), un dépôt de carbone par réduction des ions carbonate de l'électrolyte peut se produire, ou encore la différence de température d'opération entre les SOEC (700 °C voire 750 °C minimum) et les MCEC (650 °C maximum), nous avons souhaité explorer la possibilité d'avoir les systèmes hybrides pouvant également présenter des propriétés de réversibilité. C'est pourquoi, nous avons développé de nouveaux matériaux

d'électrodes à base de cermet (Ni, Cu)-SDC. Les synthèses, caractérisations de ces matériaux ainsi que les premiers tests de performance électrochimique en mode pile font l'objet du chapitre 5.

Tableau 1-2 : Récapitulatif des différentes performances électrochimiques obtenues dans HFC

Composants de la cellule HFC			Conditions expérimentales de la cellule	Performances électrochimiques	Ref
Electrode à H_2	**Electrolyte**	**Electrode à O_2**			
Ni (80 %mas) + électrolyte (19,5 %mas) + charbon actif (0,5 %mas) (0,35 mm d'épaisseur)	$Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{1.9}$ (CDC : Calcium-Doped Ceria) + $(Na/K)_2CO_3$ (rapport molaire Na:K = 1:1) CDC:Carbonate = 80:20 %mas (0,25 mm d'épaisseur)	Ni (80 %mas) + électrolyte (19,5 %mas) + charbon actif (0,5 %mas) (0,2 mm d'épaisseur)	T = 400-550 °C Combustible : H_2 Comburant : O_2 (110 mL/min, 1 atm)	**567 mW/cm²** à 550 °C σ = 0,1 S/cm (à 600 °C sous air)	[113]
NiO (50 %vol) + électrolyte correspondant (50 %vol) (0,5 mm d'épaisseur)	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC : Samarium-Doped Ceria) + $(Li/Na/K)_2CO_3$ (43,5/31,5/25 %mol) *ou* $(Li/Na)_2CO_3$ (50/50 %mol) (0,5 mm)	NiO lithié (50 %vol) + électrolyte correspondant (50 %vol) (0,5 mm)	T = 400-650 °C Combustible : H_2 Comburant : $CO_2/N_2/O_2$ (100 mL/min des deux côtés) (STP : *Standard Temperature and Pressure*)	**720 mW/cm²** à 650 °C (et 1300 mA/cm²) with SDC-$(Li/Na/K)_2CO_3$ (43,5/31,5/25 %mol) **1700 mW/cm²** at 650 °C (et 3000 mA/cm²) avec SDC-$(Li/Na)_2CO_3$ (50/50 %mol) Meilleure performance avec CO_2/O_2 (1:1 rapport molaire)	[118]
NiO (50 %vol) + électrolyte correspondant (40 %vol) +amidon (10 %vol)	$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC : *Gadolinium-Doped Ceria*) + $(Li/K)_2CO_3$ (72.7/27.3 %mol) *ou* $(Li/Na)_2CO_3$ (52/48 %mol) + SDC-Carbonate = 80:20 %mas (0.5-1.5 mm d'épaisseur)	NiO lithié	T = 450-600 °C Combustible : H_2 Comburant : O_2 30 mL/min des deux côtés	Meilleure performance: **60 mW/cm²** at 600 °C σ = 0.09 S/cm au début, puis stable à 0.07 S/cm après 3500 h de fonctionnement	[102]
Revêtement de peinture conducteur argenté	SDC (pas de formule précise) + $(Li/Na)_2CO_3$ (rapport molaire Li:Na = 2:1) SDC:Carbonate = 80:20 %mas	Revêtement de peinture conducteur argenté	T = 500-650 °C Combustible : H_2 (100 mL/min) Comburant : air (60 mL/min) (les deux côtés à 1 atm)	Meilleure performance avec des pastilles d'électrolyte frittées à 550 °C (contre 500, 600, 650 °C) : **63,3 mW/cm²** (à 650 °C)	[104]
NiO (45 %mas) + électrolyte correspondant (45 %mas) + éthylcellulose (5 %mas) + alcool polyvinylique (5 %mas)	$Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$ (SDC) + $(Li/Na/K)_2CO_3$ (Li:Na:K eutectique en rapport massique = 32.1:33.4:34.5) 20, 25, 30, 35, 45 %mas de $(Li/Na/K)_2CO_3$ et SDC	LSCF *(Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite*) (45 %mas) + électrolyte correspondant (45 %mas) + éthylcellulose (5 %mas) + alcool polyvinylique (5 %mas)	T = 250-700 °C Combustible : H_2 Comburant : Air + CO_2 40 mL/min des deux côtés	Meilleure performance avec électrolyte $(Li/Na/K)_2CO_3$(35 %mas)-SDC à 550 °C : **801 mW/cm²** σ = 0.55 S/cm à 600 °C	[105]

Composants de la cellule HFC			Conditions expérimentales de la cellule	Performances électrochimiques	Ref
Electrode à H_2	**Electrolyte**	**Electrode à O_2**			
NiO (50 %mas) + électrolyte correspondant (50 %mas)	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$ (GDC) + M_2CO_3 (M = Li, Na, K, en rapport massique 1:1 ou 1:1:1) SDC:Carbonate = 75:25 %mas (1-2 mm d'épaisseur)	Argent	T = 400-800 °C Combustible : H_2 Comburant : Air 40 mL/min des deux côtés	Meilleure performance avec électrolyte $(Li/Na/K)_2CO_3$(25 %mas)-GDC à 600 °C : **224 mW/cm²** σ = 0.29 S/cm à 600 °C	[117]
LiNiCuZn-oxyde (LNCZ)	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) + $(Li/Na/K)_2CO_3$ (carbonates simples, binaires ou ternaires) SDC:carbonate = 1:2 Rapport molaire (1 mm d'épaisseur)	LiNiCuZn-oxyde (LNCZ)	T = 600 °C Combustible : H_2 (100 mL/min, 1 atm de pression) Comburant : Air	Meilleure performance avec $(Li/Na)_2CO_3$-SDC à 600 °C : **617 mW/cm²** σ = 0.31 S/cm à 600 °C	[106]
NiO + électrolyte (40 %mas) (0.5 mm d'épaisseur)	SDC (pas de formule précise) + $Li_{1.34}Na_{0.66}CO_3$ SDC:Carbonate = 70:30 %mas (0.5 mm d'épaisseur)	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF6428) + électrolyte (entre 30 et 50 %mas) (0.3 mm d'épaisseur)	T = 500-600 °C Combustible : H_2 (60 mL/min) Comburant : Air (100 mL/min)	Meilleure performance avec 40 %mas SDC cathode, à 650 °C : **75.4 mW/cm²**	[103]
LNCZ + peinture argentée (collecteur de courant) (0.45 mm d'épaisseur)	$Ce_{0.8}Ca_{0.2}O_{2-\delta}$ *ou* $Ce_{0.7}Ca_{0.3}O_{2-\delta}$ *ou* $Ce_{0.6}Ca_{0.4}O_{2-\delta}$ (CDC) + $(Li/Na/K)_2CO_3$ (Li:Na:K = 1:1:1 rapport molaire) CDC:Carbonate = 80:20 %mas (0.3 mm d'épaisseur)	LNCZ + peinture argentée (collecteur de courant) (0.25 mm)	T = 550-700 °C Combustible : H_2 (100 mL/min) Comburant : Air (70-80 mL/min) à 1 atm de pression	Meilleure performance avec $Ce_{0.8}Ca_{0.2}$ à 700 °C : **520 mW/cm²** σ = 0.14 S/cm à 650 °C	[114]
LiNiCoZnO (80 %mas) + SDC (20 %mas) + peinture argentée (collecteur de courant)	$Ce_{0.7}Sm_{0.15}Ge_{0.15}O_{2-\delta}$ (SGeDC) + Na_2CO_3 SGeDC:Na_2CO_3 = 1:2 rapport molaire	LiNiCoZnO (80 %mas) + SDC (20 %mas) + peinture argentée (collecteur de courant)	T = 600 °C Combustible : H_2 (80-110 mL/min, 1 atm) Comburant : Air	**600 mW/cm²** (à 600 °C) σ = 0.074 S/cm à 600 °C	[115]

Composants de la cellule HFC			Conditions expérimentales de la cellule	Performances électrochimiques	Ref
Electrode à H_2	**Electrolyte**	**Electrode à O_2**			
NiO + électrolyte correspondant	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) + $(Li/Na)_2CO_3$ (rapport molaire Li:Na = 52/48) (Teneur en carbonate de 0 à 40 %mas)	NiO lithié + électrolyte correspondant	T = 575 °C Combustible : H_2 humidifié (120 mL/min) Comburant : Air	Meilleure performance avec 20 %mas de carbonate : **600 mW/cm²** (à 575 °C)	[107]
NiO (50 %vol) + électrolyte correspondant (50 %vol) + peinture argentée (collecteur de courant)	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) + $(Li/Na)_2CO_3$ (Li:Na = 53:47 rapport molaire) (Teneur en carbonate de 10 à 35 %mas)	NiO lithié (50 %vol) + électrolyte correspondant (50 %vol) + peinture argentée (collecteur de courant)	T = 400-600 °C Combustible : H_2 Comburant : Air 40-100 mL/min à 1 atm des deux cotés	Meilleure performance pour 25 %mas de carbonate : **1085 mW/cm²** à 600 °C **601 mW/cm²** à 500 °C *et* pour 20 %mas de carbonate : **949 mW/cm²** à 600 °C **690 mW/cm²** à 500 °C	[119]
NiO (50 %vol) + électrolyte correspondant (50 %vol) + peinture argentée (collecteur de courant)	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) Synthétisé par *Oxalate Coprecipitation Process* [SDC(OCP)] *Ou* par Glycine-Nitrate Process [SDC(GNP)] + 30 %mas de ($2Li_2CO_3$:$1Na_2CO_3$) (0.3 *ou* 0.5 mm d'épaisseur)	NiO lithié (50 %vol) + électrolyte correspondant (50 %vol) + peinture argentée (collecteur de courant)	T = 400-600°C Combustible : H_2 Comburant : Air 40-100 mL/min à 1 atm dans les deux cotés	Meilleure performance avec SDC(OCP) (0.3 mm) : **1100 mW/cm²** à 600 °C SDC(GNP) : **900 mW/cm²** à 600°C	[120]
LiNiCuZn-oxide (LiNCZ) + électrolyte correspondant + peinture argentée	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) *ou* $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (GDC) *ou* SDC- Na_2CO_3 (SDCC) *ou* GDC- Na_2CO_3 (GDCC) Carbonate:(S/G)DC = 2:1 rapport molaire	LaSrZnFe-oxyde (LSZF) + électrolyte correspondant + peinture argentée	T = 580 °C Combustible : CH_4 Comburant : O_2	GDC : **359 mW/cm²** GDCC : **400 mW/cm²** SDC : **472 mW/cm²** SDCC : **520 mW/cm²**	[108]
NiO (40 %mas) + électrolyte (60 %mas) + peinture argentée	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) + Na_2CO_3 SDC:Carbonate = 53.2:46.8 %vol (0.40 mm d'épaisseur)	NiO lithié (40 %mas) + electrlyte (60 %mas) + peinture argentée	T = 550 °C Combustible : H_2 (40 mL/min) Comburant : Air	Meilleure performance pour l'électrolyte précuit à 500 °C et fritté à 800 °C : **341 mW/cm²**	[109]
NiO (60 %mas) + électrolyte (40 %mas)	SDC + $(Li/Na)_2CO_3$ SDC:Carbonate : 80:20 %mas	$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF6428) (50 %mas) + électrolyte (50 %mas)	T = 475-550 °C Combustible : H_2 (60 mL/min) Comburant : Air purifié (100 mL/min) à 1 atm	Meilleure performance avec 700 °C et 750 °C - cathodes frittées : **117.9 mW/cm²** **120.4 mW/cm²**	[110]

Composants de la cellule HFC			Conditions expérimentales de la cellule	Performances électrochimiques	Ref
Electrode à H_2	**Electrolyte**	**Electrode à O_2**			
NiO + électrolyte correspondant + peinture argentée	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) + Na_2CO_3 SDC:Na_2CO_3 = 4:1 rapport massique	NiO lithié + électrolyte + peinture argentée	T = 450-580 °C Combustible : H_2 Comburant : Air 80-120 mL/min à 1 atm de pression dans les deux cotés	Meilleure performance à 550 °C : **800 mW/cm²**	[111]
NiO (50 %vol) électrolyte correspondant (50 %vol) + peinture argentée	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) + $(Li/Na/K)_2CO_3$ (Li:Na:K= 43.5:31.5:25 %mol) SDC:Carbonate = 90:10, 70:30, 50:50 rapport massique (1 mm d'épaisseur)	NiO lithié (50 %vol) + corresponding electrolyte (50 %vol) + silver painting	T = 400-650 °C Combustible : H_2 Comburant : O_2/CO_2 (1:1 en %vol) 100 mL/min des deux cotés	Meilleure performance avec SDC:LNK = 70:30 à 650 °C : **720 mW/cm²**	[112]
NiO (50 %mas) + électrolyte (50 %mas) + peinture argentée (0.5 mm d'épaisseur)	$Ce_{0.8}Gd_{0.05}Y_{0.15}O_{1.9}$ (GYDC) + $(Li/Na)_2CO_3$ (Li:Na = 52:48 %mol) GYDC:Carbonate = 60:40 %mas (0.7 mm d'épaisseur)	NiO lithié (50 %mas) + électrolyte (50 %mas) + peinture argentée (0.2 mm)	T = 550 °C Combustible : H_2 humidifié (100 mL/min) Comburant : air	**520 mW/cm²** avant le test de durabilité **420 mW/cm²** après 210 min du test de durabilité **300 mW/cm²** après 390 min du test de durabilité (à 550 °C)	[116]
NiO (50 %vol) + électrolyte (50 %vol) (0.5 mm d'épaisseur)	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) + $(Li/Na)_2CO_3$ (Li:Na = 1:1 Rapport molaire) SDC:Carbonate = 70:30 %mas (1 mm d'épaisseur)	NiO lithié (50 %vol) + électrolyte (50 %vol) (0.25 mm d'épaisseur)	T = 450-650 °C Combustible : H_2 Comburant : CO_2/O_2 (1:1 en %vol) 100 mL/min des deux côtés	Meilleure performance à 650 °C : **1704 mW/cm²**	[121]

Conclusion

Dans les contextes énergétique et environnemental actuels, les piles à combustible ont démontré leur potentiel pour produire de l'énergie propre ainsi que pour valoriser le CO_2, en particulier la MCFC qui a déjà connu l'implantation de plusieurs unités industrielles. Ceci est inscrit dans le cadre CCS (*Carbone Capture and Storage)*. Connaissant les limites technologiques et économiques du stockage de CO_2, certains chercheurs ont proposé de le valoriser en le réduisant en CO. Ici, nous avons concentré nos recherches sur les dispositifs fonctionnant à haute température et en particulier ceux à base de carbonates fondus. Ainsi, à partir d'un système de pile éprouvé, nous avons évoqué la possibilité de le faire fonctionner en mode électrolyse (MCEC). Cet électrolyseur pourrait assurer la production de CO et de gaz de synthèse (H_2/CO) par co-électrolyse de la vapeur d'eau et du CO_2. Comme nous l'avons vu, ce processus de co-électrolyse a été très peu étudié dans littérature, notamment dans les MCEC. De plus, la plupart des études fondamentales sur l'électro-réduction du CO_2 ont été réalisées dans des cellules classiques en utilisant une configuration à trois électrodes. En revanche, des cellules SOEC ont montré des performances prometteuses en termes de densité de courant.

Nous avons donc envisagé de combiner les avantages des deux technologies, comme déjà présenté dans la littérature récente, pour développer des systèmes hybrides, les HFC. Si les électrolytes sont référencés, les différents matériaux d'électrodes utilisés dans cette technologie peuvent être améliorés afin d'obtenir la meilleure synergie avec un électrolyte hydride. De plus, ces matériaux pourraient également être testés dans des cellules classiques MCFC/MCEC.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour but d'étudier d'abord fondamentalement la réduction de CO_2 en CO dans les carbonates fondus afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu ainsi que déterminer les conditions favorisant cette réaction (potentiel, P(CO_2)…). Ceci fait l'objet du chapitre 3 qui est précédé du chapitre Matériels et Méthodes. L'étude de la réversibilité des MCFC et l'analyse des gaz des compartiments anodique et cathodique par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse sont présentées dans le chapitre 4. Enfin, la fabrication d'un nouveau matériau d'électrode à base de nickel sera réalisée. Il sera largement caractérisé avant de tester ses performances électrochimiques. Cette étude fera l'objet du chapitre 5.

Références

[1] « Captage et stockage géologique de CO2 (CSC) », ADEME. https://www.ademe.fr/captage-stockage-geologique-co2-csc .

[2] M. Gattrell, N. Gupta, et A. Co, « Electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas », Energy Convers. Manag., vol. 48, no 4, p. 1255‑1265, 2007.

[3] J.-P. Jones, G. K. S. Prakash, et G. A. Olah, « Electrochemical CO_2 Reduction: Recent Advances and Current Trends », Isr. J. Chem., vol. 54, no 10, p. 1451‑1466, 2014.

[4] A. Meléndez-Ceballos, E. Gürbüz, A. Brouzgou, V. Albin, A. Ringuedé1, V. Lair, M. Cassir, « Input on the Measurement and Comprehension of CO2 Solubility in Molten Alkali Carbonates in View of Its Valorization », J. Electrochem. Soc., vol. 167, no 6, p. 064504, 2020.

[5] P. Claes, B. Thirion, et J. Glibert, « Solubility of CO_2 in the molten Na_2CO_3-K_2CO_3 (42 mol %) eutectic mixture at 800 °C », Electrochimica Acta, vol. 41, no 1, p. 141‑146, 1996.

[6] « - I - Historique ». http://tpe-pille-lla.e-monsite.com/pages/pile-a-combusstibles/-.html.

[7] K. Heidman, « NASA - Summary: Space Applications of Hydrogen and Fuel Cells ». https://www.nasa.gov/topics/technology/hydrogen/hydrogen_2009.html.

[8] O. Z. Sharaf et M. F. Orhan, « An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications », Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 32, p. 810‑853, 2014.

[9] E. Açıkkalp, L. Chen, et M. H. Ahmadi, « Comparative performance analyses of molten carbonate fuel cell-alkali metal thermal to electric converter and molten carbonate fuel cell-thermo-electric generator hybrid systems », Energy Rep., vol. 6, p. 10‑16, 2020.

[10] M. Spinelli, D. Di Bona, M. Gatti, E. Martelli, F. Viganò, S. Consonni, « Assessing the potential of molten carbonate fuel cell-based schemes for carbon capture in natural gas-fired combined cycle power plants », J. Power Sources, vol. 448, p. 227223, 2020.

[11] P. Sarmah, T. K. Gogoi, R. Das, « Estimation of operating parameters of a SOFC integrated combined power cycle using differential evolution based inverse method », Appl. Therm. Eng., vol. 119, p. 98‑107, 2017.

[12] P. Tomczyk, « MCFC versus other fuel cells—Characteristics, technologies and prospects », J. Power Sources, vol. 160, no 2, p. 858‑862, 2006.

[13] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, « Progress in Material Selection for Solid Oxide Fuel Cell Technology: A Review », Prog. Mater. Sci., vol. 72, p. 141‑337.

[14] J. Dailly, S. Fourcade, A. Largeteau, F. Mauvy, J. C. Grenier, M. Marrony, « Perovskite and A2MO4-type oxides as new cathode materials for protonic solid oxide fuel cells », Electrochimica Acta, vol. 55, no 20, p. 5847‑5853, 2010.

[15] A. Grimaud, F. Mauvy, J. M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, J. C. Grenier « Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H+-SOFC Cathodes », J. Electrochem. Soc., vol. 159, no 6, p. B683,2012.

[16] J. G. Railsback, Z. Gao, et S. A. Barnett, « Oxygen electrode characteristics of $Pr_2NiO_{4+\delta}$-infiltrated porous $(La_{0.9}Sr_{0.1})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ », Solid State Ion., vol. 274, p. 134‑139, 2015.

[17] B. Philippeau, F. Mauvy, C. Mazataud, S. Fourcade, et J.-C. Grenier, « Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting $Ln_2NiO_{4+\delta}$ (Ln=La, Pr and Nd) and $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ as SOFC cathodes associated to $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$, $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ and $La_9Sr_1Si_6O_{26.5}$ electrolytes », Solid State Ion., vol. 249‑250, p. 17‑25, 2013.

[18] S. C. Singhal, « Solid oxide fuel cells for power generation », WIREs Energy Environ., vol. 3, no 2, p. 179‑194, 2014.

[19] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs « Advanced anodes for high-temperature fuel cells », Nat. Mater., vol. 3, no 1, p. 17‑27, 2004.

[20] A. Benyoucef, D. Klein, C. Coddet, et B. Benyoucef, « Development and characterisation of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application », Surf. Coat. Technol., vol. 202, no 10, p. 2202‑2207, 2008.

[21] W. C. Chueh, Y. Hao, W. Jung, et S. M. Haile, « High electrochemical activity of the oxide phase in model ceria–Pt and ceria–Ni composite anodes », Nat. Mater., vol. 11, no 2, p. 155‑161, 2012.

[22] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, J. R. Frade, « Mixed conducting components of solid oxide fuel cell anodes », J. Eur. Ceram. Soc., vol. 25, no 12, p. 2623‑2626, 2005.

[23] A. Grishin, Thèse de Doctorat, 2019, PSL, France.

[24] S. Zhang, Yanhong Wan, Zheqiang Xu, Shuangshuang Xue, Lijie Zhang, Binze Zhang, Changrong Xia., « Bismuth doped $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ perovskite as a novel redox-stable efficient anode for solid oxide fuel cells », J. Mater. Chem. A, vol. 8, no 23, p. 11553‑11563, 2020.

[25] A. Mahmood, S. Bano, J. H. Yu, K.-H. Lee, « Performance evaluation of SOEC for CO_2/H_2O co-electrolysis: Considering the effect of cathode thickness », J. CO_2 Util., vol. 33, p. 114‑120, 2019.

[26] F. Alenazey, Yousef Alyousef, OmarAlmisned, GhzzaiAlmutairi, Mohammad Ghouse, Dario Montinaro, Francesco Ghigliazza, « Production of synthesis gas (H_2 and CO) by high-temperature Co-electrolysis of H_2O and CO_2 », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 40, no 32, p. 10274‑10280, 2015.

[27] C. Graves, S. D. Ebbesen, M. Mogensen, « Co-electrolysis of CO_2 and H_2O in solid oxide cells: Performance and durability », Solid State Ion., vol. 192, no 1, p. 398‑403, 2011.

[28] S. D. Ebbesen, C. Graves, M. Mogensen, « Production of Synthetic Fuels by Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide », Int. J. Green Energy, vol. 6, no 6, p. 646‑660, 2009.

[29] Z. Zhan, W. Kobsiriphat, J. R. Wilson, M. Pillai, I. Kim, et S. A. Barnett, « Syngas Production By Coelectrolysis of CO_2/H_2O: The Basis for a Renewable Energy Cycle », Energy Fuels, vol. 23, no 6, p. 3089‑3096, 2009.

[30] T. Ishihara, S. Wang, K.-T. Wu, « Highly active oxide cathode of La(Sr)Fe(Mn)O_3 for intermediate temperature CO_2 and CO_2-H_2O co-electrolysis using LSGM electrolyte », Solid State Ion., vol. 299, p. 60‑63, 2017.

[31] W. Li, H. Wang, Y. Shi, N. Cai, « Performance and methane production characteristics of H_2O–CO_2 co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 38, no 25, p. 11104‑11109, 2013.

[32] V. Menon, Q. Fu, V. M. Janardhanan, O. Deutschmann, « A model-based understanding of solid-oxide electrolysis cells (SOECs) for syngas production by H_2O/CO_2 co-electrolysis », J. Power Sources, vol. 274, p. 768‑781, 2015.

[33] L. D. Young, M. Mehran, Jong-hwan Kim, Sangcho Kim, S. Lee, Rak-Hyun Song, Eun Yong Ko, J. E. Hong, J. Huh, Tak-Hyoung Lim « Scaling up syngas production with controllable H2/CO ratio in a highly efficient, compact, and durable solid oxide coelectrolysis cell unit-bundle », Appl. Energy, vol. 257, p. 114036, 2020

[34] C. M. Stoots, J. E. O'Brien, J. S. Herring, J. J. Hartvigsen, « Syngas Production via High-Temperature Coelectrolysis of Steam and Carbon Dioxide », J. Fuel Cell Sci. Technol., vol. 6, no 1, 2009.

[35] S. D. Ebbesen, R. Knibbe, M. Mogensen, « Co-Electrolysis of Steam and Carbon Dioxide in Solid Oxide Cells », J. Electrochem. Soc., vol. 159, no 8, p. F482, 2012.

[36] X. Hu et K. Xie, « Active and stable $Ni/Cr_2O_{3-\delta}$ cathodes for high temperature CO_2 electrolysis », J. Power Sources, vol. 430, p. 20‑24, 2019.

[37] P. Kazempoor et R. J. Braun, « Hydrogen and synthetic fuel production using high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs) », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 40, no 9, p. 3599‑3612, 2015.

[38] S. H. Jensen, X. Sun, S. D. Ebbesen, R. Knibbe, M. Mogensen, « Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 35, no 18, p. 9544‑9549, 2010.

[39] W. L. Becker, R. J. Braun, M. Penev, M. Melaina, « Production of Fischer–Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units », Energy, vol. 47, no 1, p. 99‑115, 2012.

[40] B. Deng, J. Tang, X. Mao,Y. Song, H. Zhu, W. Xiao, D. Wang, « Kinetic and Thermodynamic Characterization of Enhanced Carbon Dioxide Absorption Process with Lithium Oxide-Containing Ternary Molten Carbonate », Environ. Sci. Technol., vol. 50, no 19, p. 10588‑10595, 2016.

[41] H. V. Ijije, R. C. Lawrence, G. Z. Chen, « Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications », RSC Adv, vol. 4, no 67, p. 35808‑35817, 2014.

[42] H. V. Ijije, C. Sun, G. Z. Chen, « Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nanopowders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties », Carbon, vol. 73, p. 163‑174, 2014.

[43] M. A. Hughes, J. A. Allen, S. W. Donne, « Carbonate Reduction and the Properties and Applications of Carbon Formed Through Electrochemical Deposition in Molten Carbonates: A Review », Electrochimica Acta, vol. 176, p. 1511‑1521, 2015.

[44] M. Gao, B. Deng, Z. Chen, M. Tao, D. Wang, « Cathodic reaction kinetics for CO_2 capture and utilization in molten carbonates at mild temperatures », Electrochem. Commun., vol. 88, p. 79‑82, 2018.

[45] D. Ji, Z. Li, W. Li, D. Yuan, Y. Wang, Y. Yu, H. Wu, « The optimization of electrolyte composition for CH_4 and H_2 generation via CO_2/H_2O co-electrolysis in eutectic molten salts », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 44, no 11, p. 5082‑5089, 2019.

[46] M. D. Ingram, B. Baron, G. J. Janz, « The electrolytic deposition of carbon from fused carbonates », Electrochimica Acta, vol. 11, no 11, p. 1629‑1639, 1966.

[47] P. K. Lorenz, G. J. Janz, « Electrolysis of molten carbonates: anodic and cathodic gas-evolving reactions », Electrochimica Acta, vol. 15, no 6, p. 1025‑1035, 1970.

[48] A. Borucka, « Electrochemical behaviour of the CO/CO_2 gas electrode in molten alkali carbonates—I. Experimental technique and thermodynamic results », Electrochimica Acta, vol. 13, no 3, p. 295‑307, 1968.

[49] W. H. A. Peele, K. Hemmes, J. H. W. de Wit, « CO_2 reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture », Electrochimica Acta, vol. 43, no 7, Art. no 7, 1998.

[50] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, M. Cassir, « Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO_2 into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 41, no 41, p. 18706‑18712, 2016.

[51] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, « Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 39, no 23, p. 12330‑12339, 2014.

[52] A. Meléndez-Ceballos, A. Brouzgou, C. Crapart, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, « Chronopotentiometric Approach of CO_2 Reduction in Molten Carbonates », J. Electrochem. Soc., vol. 164, no 8, p. H5175‑H5182, 2017.

[53] « Fuel Cells Finally Find a Killer App: Carbon Capture - IEEE Spectrum », IEEE Spectrum: Technology, Engineering, and Science News. https://spectrum.ieee.org/green-tech/fuel-cells/fuel-cells-finally-find-a-killer-app-carbon-capture.

[54] IPCC, I. P. on C. Change, et I. P. on C. C. W. G. III, Carbon Dioxide Capture and Storage: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2005.

[55] M. Cassir, S. J. McPhail, A. Moreno, « Strategies and new developments in the field of molten carbonates and high-temperature fuel cells in the carbon cycle », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 37, no 24, p. 19345‑19350, 2012.

[56] J. Wade, K. Lackner, A. West, « Transport model for a high temperature, mixed conducting CO_2 separation membrane », Solid State Ion., vol. 178, no 27‑28, p. 1530‑1540, 2007.

[57] F. E. Inc, « FuelCell Energy Announces New Carbon Capture Project with Drax Power Station », GlobeNewswire News Room, 2019. http://www.globenewswire.com/news-release/2019/06/27/1875208/0/en/FuelCell-Energy-Announces-New-Carbon-Capture-Project-with-Drax-Power-Station.html.

[58] Fuel Cell Energy, Carbon Capture with Direct Fuel Cell Carbonate Powerplants. http://www.sccs.org.uk/images/events/2017/8-Carbon-Capture-with-DFC-Fuel-Cells-022117a.pdf. fmol.

[59] « International Status of Molten Carbonate Fuel Cells Technology - 2015 — Enea ». https://www.enea.it/en/publications/abstract/Molten-Carbonate-Fuel-Cells-2015.

[60] J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, et R. R. Engleman, « Fuel cells: A handbook (Revision 3) », Gilbert/Commonwealth, Inc., Reading, PA (United States), DOE/METC-94/1006, 1994.

[61] G. Moutiers, Thèse de doctorat, 1992, Paris 6,France.

[62] G. J. Janz, M. R. Lorenz, « Molten Carbonate Electrolytes: Physical Properties, Structure, and Mechanism of Electrical Conductance », J. Electrochem. Soc., vol. 108, no 11, p. 1052, 1961.

[63] W. J. Huber, « Proceedings of the third annual fuel cells contractors review meeting », USDOE Morgantown Energy Technology Center, WV (United States), DOE/METC-91/6120; CONF-9106251-, 1991.

[64] « Piles à combustible à carbonates fondus : état de l'art et problématiques des plaques d'interconnexion - L'Actualité Chimique ». Disponible sur: https://www-lactualitechimique-org.inc.bib.cnrs.fr/Piles-a-combustible-a-carbonates-fondus-etat-de-l-art-et-problematiques-des-plaques-d .

[65] K. Sasaki, Y. Teraoka, « Equilibria in Fuel Cell Gases : II. The C-H-O Ternary Diagrams », J. Electrochem. Soc., vol. 150, no 7, p. A885, 2003.

[66] X. Zhang, H. Okawa, S. Ohara, et T. Fukui, « A Study on Matrix of $LiAlO_2$ Powder Coated with Cobalt Oxide for Molten Carbonate Fuel Cell », Electrochemistry, vol. 67, no 6, p. 622‑627, 1999.

[67] J. P. T. Vossen, L. Plomp, et J. H. W. de Wit, « Corrosion of Nickel in Molten Carbonate », J. Electrochem. Soc., vol. 141, no 11, p. 3040,1994.

[68] A. Meléndez-Ceballos, V. Albin, A. Ringuedé, S. M. Fernández-Valverde, M. Cassir, « Electrochemical behavior of Mx−1Ox (M = Ti, Ce and Co) ultra-thin protective layers for MCFC cathode », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 39, no 23, p. 12233‑12241, 2014.

[69] L. Mendoza, A. Ringuedé, M. Cassir, A. Galtayries, « II. Structural, morphological, chemical and electrochemical analysis of nickel covered by electrochemically deposited Co_3O_4 in molten Li_2CO_3–Na_2CO_3 at 650 °C », J. Electroanal. Chem., vol. 576, no 1, p. 147‑160, 2005.

[70] A. Ringuedé, A. Wijayasinghe, V. Albin, C. Lagergren, M. Cassir, B. Bergman, « Solubility and electrochemical studies of $LiFeO_2$–$LiCoO_2$–NiO materials for the MCFC cathode application », J. Power Sources, vol. 160, no 2, p. 789‑795, 2006.

[71] B. Huang, G. Chen, F. Li, Q. Yu, et K. Hu, « Study of NiO cathode modified by rare earth oxide additive for MCFC by electrochemical impedance spectroscopy », Electrochimica Acta, vol. 49, no 28, p. 5055‑5068, 2004.

[72] A. Meléndez-Ceballos, V. Albin, V. Lair, A. Ringuedé, M. Cassir, « A kinetic approach on the effect of Cs addition on oxygen reduction for MCFC application », Electrochimica Acta, vol. 184, p. 295‑300, 2015.

[73] T. Wejrzanowski, Karol Cwieka, Jakub Skibiński, A. Lysik, S. H. Ibrahim, J. Milewski, Wen Xing, Choong-Gon Lee, « Microstructure driven design of porous electrodes for molten carbonate fuel cell application: Recent progress », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 45, no 47, p. 25719‑25732, 2020.

[74] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, T.Brynk, S.Haj Ibrahim, J.Milewski, W.Xing, « Metallic foam supported electrodes for molten carbonate fuel cells », Mater. Des., vol. 193, p. 108864, 2020.

[75] A. Kulkarni et S. Giddey, « Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells », J. Solid State Electrochem., vol. 16, no 10, p. 3123‑3146, 2012.

[76] K.-J. Lee, T.-K. Kim, S. Koomson, et C.-G. Lee, « Performance of molten carbonate fuel cell with Li-Na and Li-K carbonate electrolyte at extremely high-temperature condition », Korean J. Chem. Eng., vol. 35, no 10, p. 2010‑2014, 2018.

[77] P. H. Eichenberger, « The 2 MW Santa Clara Project », J. Power Sources, vol. 71, no 1, p. 95‑99, 1998.

[78] L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, C. Lagergren, « Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 39, no 23, p. 12323‑12329, 2014.

[79] J. P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, M. Della Pietra, S. J. McPhail, « A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in fuel cell mode and electrolysis mode », Appl. Energy, vol. 226, p. 1037‑1055, 2018.

[80] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, « Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC) », J. Electrochem. Soc., vol. 162, no 9, p. F1020‑F1028, 2015.

[81] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, « Electrode kinetics of the NiO porous electrode for oxygen production in the molten carbonate electrolysis cell (MCEC) », Faraday Discuss., vol. 182, p. 493‑509, 2015.

[82] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, « Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell », J. Phys. Chem. C, vol. 120, no 25, p. 13427‑13433, 2016.

[83] J. P. Pérez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, S. J. McPhail, M. Della Pietra, B. Bosio, « Preliminary theoretical and experimental analysis of a Molten Carbonate Fuel Cell operating in reversible mode », Appl. Energy, vol. 263, p. 114630, 2020.

[84] H. Meskine, E. Gürbüz, V.Albin, A.Meléndez-Ceballos, M.Cassir, A.Ringuedé, V.Lair « CO_2 electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO », Int. J. Hydrog. Energy, 2020.

[85] S. Licht, « Efficient Solar-Driven Synthesis, Carbon Capture, and Desalinization, STEP: Solar Thermal Electrochemical Production of Fuels, Metals, Bleach », Adv. Mater., vol. 23, no 47, p. 5592‑5612, 2011.

[86] H. Groult, B. Kaplan, S. Komaba, N. Kumagai, V. Gupta, T. Nakajima, B. Simon « Lithium Insertion into Carbonaceous Anode Materials Prepared by Electrolysis of Molten Li-K-Na Carbonates », J. Electrochem. Soc., vol. 150, no 2, p. G67, 2003.

[87] K. Le Van, H. Groult, F. Lantelme, M. Dubois, D. Avignant, A. Tressaud, S .Komaba, N. Kumagai, S. Sigrist, « Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates », Electrochimica Acta, vol. 54, no 19, p. 4566‑4573, 2009.

[88] H. Yin, Diyong Tang, W. Xiao, L. Xing, Hua Zhu, Dihua Wang, D. R. Sadoway « Capture and electrochemical conversion of CO2 to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis », Energy Environ. Sci., vol. 6, no 5, p. 1538, 2013.

[89] D. Tang, H. Yin, X. Mao, W. Xiao, et D. H. Wang, « Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO_2 in molten salt with an inert anode », Electrochimica Acta, vol. 114, p. 567‑573, 2013.

[90] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, « CO2 electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view », Electrochimica Acta, vol. 160, p. 74‑81, 2015.

[91] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, et M. Cassir, « Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO_2 into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 41, no 41, Art. no 41, 2016.

[92] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, « Overview on CO_2 Valorization: Challenge of Molten Carbonates », Front. Energy Res., vol. 3, 2015.

[93] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, « Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 39, no 23, Art. no 23, 2014.

[94] A. Meléndez-Ceballos, A. Brouzgou, C. Crapart, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, « Chronopotentiometric Approach of CO_2 Reduction in Molten Carbonates », J. Electrochem. Soc., vol. 164, no 8, Art. no 8, 2017.

[95] S. Licht, « STEP (Solar Thermal Electrochemical Photo) Generation of Energetic Molecules: A Solar Chemical Process to End Anthropogenic Global Warming », J. Phys. Chem. C, vol. 113, no 36, p. 16283‑16292, 2009.

[96] S. Licht, B. Cui, et B. Wang, « STEP carbon capture – The barium advantage », J. CO_2 Util., vol. 2, p. 58‑63, 2013.

[97] H. Meskine, V. Albin, M. Cassir, A. Ringuedé, et V. Lair, « Electrochemical investigations on CO_2 reduction mechanism in molten carbonates in view of H_2O/CO_2 co-electrolysis », Int. J. Hydrog. Energy, 2020.

[98] R. Jiang, M. Gao, X. Mao, et D. Wang, « Advancements and potentials of molten salt CO_2 capture and electrochemical transformation (MSCC-ET) process », Curr. Opin. Electrochem., vol. 17, p. 38‑46, 2019.

[99] F. J. A. Loureiro, N. Nasani, G. S. Reddy, N. R. Munirathnam, et D. P. Fagg, « A review on sintering technology of proton conducting $BaCeO_3$-$BaZrO_3$ perovskite oxide materials for Protonic Ceramic Fuel Cells », J. Power Sources, vol. 438, p. 226991, 2019.

[100] J. W. Fergus, « Electrolytes for solid oxide fuel cells », J. Power Sources, vol. 162, no 1, p. 30‑40, 2006.

[101] B. Zhu et B.-E. Mellander, « Proton conduction in nitrate-based oxides and related ceramics at intermediate temperatures », Solid State Ion., vol. 70‑71, p. 285‑290,1994, d.

[102] M. Benamira A .Ringuedé, V. Albin R.-N. Vannier, L. Hildebrandt, C. Lagergren, M. Cassir, « Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight », J. Power Sources, vol. 196, no 13, p. 5546‑5554, 2011.

[103] M. A. Sa. R. Jarot, A, Mustafa, K. Deni Shidqi, M. Andanastuti, « Carbonate-Based Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite (LSCF)–Samarium-Doped Ceria (SDC) Composite Cathode for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells », Appl. Sci., vol. 10, no 11, Art. no 11, 2020.

[104] S. A. Muhammed Ali, A. Muchtar, A. Bakar Sulong, N. Muhamad, et E. Herianto Majlan, « Influence of sintering temperature on the power density of samarium-doped-ceria carbonate electrolyte composites for low-temperature solid oxide fuel cells », Ceram. Int., vol. 39, no 5, p. 5813‑5820, 2013.

[105] I. Khan, M. I. Asghar, P. D. Lund, et S. Basu, « High conductive $(LiNaK)_2Co_3Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_2$ electrolyte compositions for IT-SOFC applications », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 42, no 32, p. 20904‑20909, 2017.

[106] A. Ali, A. Rafique, M. Kaleemullah, G. Abbas, M. Ajmal Khan, M. Ashfaq Ahmad, R. Raza, « Effect of Alkali Carbonates (Single, Binary, and Ternary) on Doped Ceria: A Composite Electrolyte for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells », ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 10, no 1, p. 806‑818, 2018.

[107] M. Chen, H. Zhang, L. Fan, C. Wang, et B. Zhu, « Ceria-carbonate composite for low temperature solid oxide fuel cell: Sintering aid and composite effect », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 39, no 23, p. 12309‑12316, 2014.

[108] M. Irshad , K. Siraj, R. Raza, F. Javed, M. Ahsan, I. Shakir, M. Rafique « High performance of SDC and GDC core shell type composite electrolytes using methane as a fuel for low temperature SOFC », AIP Adv., vol. 6, no 2, p. 025202, 2016.

[109] C. Li, Y. Zeng, Z. Wang, Z. Ye, Y. Zhang, et R. Shi, « Preparation of SDC–NC nanocomposite electrolytes with elevated densities: influence of prefiring and sintering treatments on their microstructures and electrical conductivities », RSC Adv., vol. 6, no 102, p. 99615‑99624, 2016.

[110] H. Abd. Rahman, A. Muchtar, N. Muhamad, et H. Abdullah, « $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$–SDC carbonate composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells », Mater. Chem. Phys., vol. 141, no 2, p. 752‑757, 2013.

[111] X. Wang, Y. Ma, R. Raza, M. Muhammed, et B. Zhu, « Novel core–shell SDC/amorphous Na2CO3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs », Electrochem. Commun., vol. 10, no 10, p. 1617‑1620, 2008.

[112] C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Y. Zhao, L. Jia, Y. Li « A high performance composite ionic conducting electrolyte for intermediate temperature fuel cell and evidence for ternary ionic conduction », J. Power Sources, vol. 188, no 1, p. 156‑162, 2009.

[113] G. Abbas, R. Raza, M. A. Chaudhry, et B. Zhu, « Preparation and Characterization of Nanocomposite Calcium Doped Ceria Electrolyte With Alkali Carbonates (NK-CDC) for SOFC », J. Fuel Cell Sci. Technol., vol. 8, no 4, 2011.

[114] Z. U. Rehman, G. Abbas, M. A. Ahmad, R. Raza, M. A. Khan, R. Batool, Faizah Altaf, Rohama Gill, F. Hussain « Ternary Alkali Carbonates Effect on Electrochemical Characterization of Nanocomposite Calcium-Doped Ceria Electrolytes (LNK-CDC) for SOFC », J. Electrochem. Energy Convers. Storage, vol. 17, no 1, 2020.

[115] M. S. Arshad, Rizwan Raza, M. A. Ahmad, G. Abbas, A. Ali, A. Rafique, M. Kaleem Ullah, S. Rauf, M. Imran Asghar, N. Mushtaq, S. Atiq, S. Naseem « An efficient Sm and Ge co-doped ceria nanocomposite electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells », Ceram. Int., vol. 44, no 1, p. 170‑174, 2018

[116] L. Zhang, R. Lan, C. T. G. Petit, et S. Tao, « Durability study of an intermediate temperature fuel cell based on an oxide–carbonate composite electrolyte », Int. J. Hydrog. Energy, vol. 35, no 13, p. 6934‑6940, 2010.

[117] I. Khan, P. K. Tiwari, S. Basu, « Analysis of gadolinium-doped ceria-ternary carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells », Ionics, vol. 24, no 1, p. 211‑219, 2018.

[118] Y. Li, Z. Rui, C. Xia, M. Anderson, Y. S. Lin, « Performance of ionic-conducting ceramic/carbonate composite material as solid oxide fuel cell electrolyte and CO_2 permeation membrane », Catal. Today, vol. 148, no 3, p. 303‑309, 2009.

[119] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, « Development of novel low-temperature SOFCs with co-ionic conducting SDC-carbonate composite electrolytes », Electrochem. Commun., vol. 9, no 10, p. 2601‑2605, 2007.

[120] J. Huang, Z. Mao, Z. Liu, C. Wang, « Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes », J. Power Sources, vol. 175, no 1, p. 238‑243, 2008.

[121] C. Xia, Y. Li, Y. Tian, Q. Liu, Z. Wang, L. Jia, Y, Zhao, Y, Li « Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria–carbonate composite electrolyte », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 10, p. 3149‑3154, 2010.

[122] C. Ricca, Thèse de doctorat, 2016, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France

[123] T. Pu, W. Tan, H. Shi, Y. Na, J. Lu, et B. Zhu, « Steam/CO_2 electrolysis in symmetric solid oxide electrolysis cell with barium cerate-carbonate composite electrolyte », *Electrochimica Acta*, vol. 190, p. 193‑198, 2016.

CHAPITRE 2 : Matériels et méthodes

I. Études des mécanismes de réduction électrochimique du CO_2

1. Dispositifs expérimentaux

Les études à caractère fondamental, comme celles portant sur les mécanismes de réduction du CO_2 faisant l'objet du chapitre 3, ont été réalisées dans un montage « classique » à trois électrodes tel que présenté sur les Figures 2-1 et 2-2. La spécificité de ces études est la nature de l'électrolyte, un bain de carbonates fondus. Pour cette raison, une électrode de référence de type Ag/Ag^+ faite « maison » est utilisée. La contre électrode est une spirale en or et l'électrode de travail est constituée du matériau étudié. Les détails sont précisés ci-après. Les mesures sont effectuées à haute température, au-delà de la température de fusion du mélange de sels, ce qui requiert un four étanche pour pouvoir également contrôler l'atmosphère de travail.



Figure 2-1 : - Dispositif expérimental complet dans un bain de carbonates fondus, avec contrôle de la composition de l'atmosphère de travail.

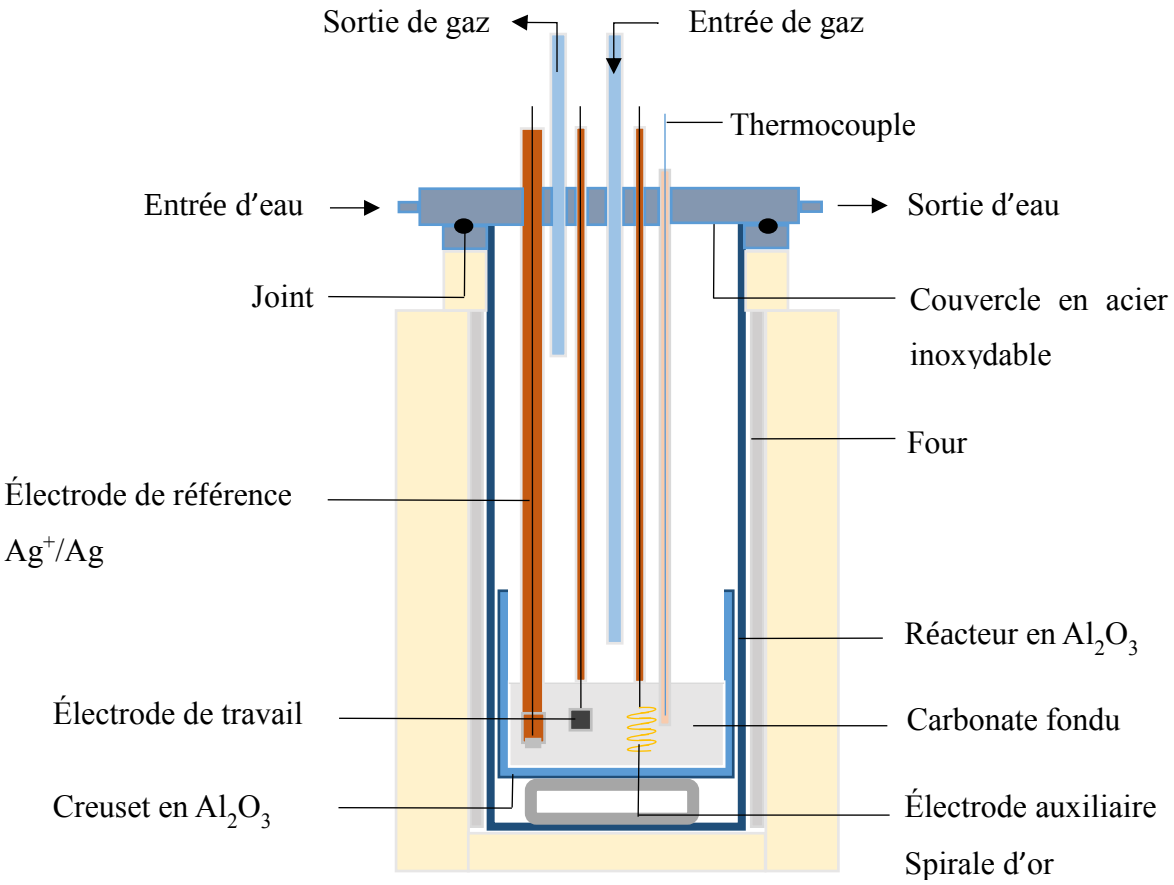


Figure 2-2 : Détails de la cellule électrochimique.

La cellule contenant le mélange de carbonates est constituée d'un creuset de diamètre intérieur 4.4 cm et de hauteur 7.5 cm en alumine étanche de type Al 23 (Degussa). Ce creuset est introduit à son tour dans un réacteur en alumine à fond plat, de diamètre intérieur 6 cm et de hauteur 18 cm. Le creuset est réhaussé du fond du réacteur par une rondelle d'alumine afin qu'il soit positionné de manière optimale dans la zone chaude du four.

La tête de la cellule est un couvercle en acier inoxydable 316L refroidi par une circulation d'eau. Elle comporte six passages étanches consacrés à l'introduction des 3 électrodes, du thermocouple, de l'entrée et de la sortie des gaz. L'étanchéité entre le couvercle et le réacteur est assurée grâce à un joint torique Viton® posé au niveau du chanfrein intérieur du couvercle.

L'ensemble est placé dans un four tubulaire à une zone de chauffe et régulé par un régulateur thermique (West 3800 Gulton). Le régulateur thermique assure la correspondance entre le four et la consigne à la valeur mesurée par le thermocouple type K en inconel, glissé dans une gaine fermée protectrice en alumine Al23 qui est plongée dans le milieu réactionnel. Enfin, les gaz sont introduits par un tube en alumine positionné au-dessus du bain, à mi-hauteur entre la surface du mélange de carbonates et le couvercle en acier inoxydable refroidi par circulation d'eau.

1.1 Électrolyte

Pour ces études fondamentales, l'électrolyte fondu est un mélange eutectique de carbonates de Li et K, comme largement utilisé dans des cellules complètes de pile à carbonates fondus (MCFC, *Molten Carbonates Fuel Cell*). Il s'agit de la composition 62-38 en pourcentage molaire des deux carbonates alcalins, Li_2CO_3-K_2CO_3, respectivement, qu'on notera Li-K par la suite. Certaines de ses propriétés sont [1] :

- Température de fusion T_f = 488 °C
- Masse volumique : ρ (g cm^{-3}) = 2,3526 – 0.4532T (K)

Ces réactifs de pureté supérieure à 99 % sont commercialisés par Sigma-Aldrich. Ils sont séchés à 120°C pendant 24h pour éliminer l'humidité. Chaque bain est alors constitué d'un mélange de 70g de carbonates, broyés puis replacé à l'étuve pour 24 heures avant d'être utilisé dans le réacteur. L'ensemble est chauffé à une température de 650 °C avec une rampe de 3 °C min^{-1} sous une atmosphère gazeuse de CO_2 à 1 bar (100 %vol. CO_2). Après 12 h de stabilisation, la concentration de CO_2 désirée est fixée en le diluant par de l'argon. Le débit total de gaz est fixé à 50 mL/min.

1.2 Électrodes

L'électrode de référence est composée d'un fil d'argent de pureté 99,95 % de diamètre 1 mm (Goodfellow) Ce fil plonge dans l'eutectique saturé en sulfate d'argent (Ag_2SO_4 à 10^{-1} mol kg^{-1}). L'ensemble est contenu dans un tube en alumine scellé par un fritté en silico-aluminate qui a été choisi pour sa stabilité dans ces milieux électrolytiques (Figure 2-3b). Le système de référence est donc Ag^+/Ag. En effet, cette électrode conçue dans notre laboratoire est de type Danner-Rey et stable plusieurs semaines avant d'observer éventuellement une dérive de quelques mV [2].

Les électrodes (travail et auxiliaire) sont soudées à un fil en argent de 1 mm de diamètre grâce à un appareil de soudage TIG (*Tungsten Inert Gas*). Elles sont placées à l'intérieur d'un tube en alumine servant d'isolant électrique (Figure 2-3a et c).

L'électrode auxiliaire est un fil d'or spiralé de diamètre 1 mm et de pureté 99,95 % (Goodfellow). Sa surface géométrique est de 16 cm^2 (Figure 2-3a).

Les électrodes de travail peuvent être de plusieurs types en termes de matériaux et de géométrie.

Deux géométries différentes ont été utilisées pour l'électrode de travail (Figure 2-3c)

- un fil de platine de diamètre de 0,5 mm et de surface géométrique comprise entre 0,1 et 0,2 cm^2.

- une plaque carrée de surface géométrique 1 cm^2 et de 1 mm d'épaisseur accrochée à un fil de platine ou or de diamètre 0,5 mm pour les matériaux d'électrode suivants : platine, or, cuivre, tungstène, titane, tantale.

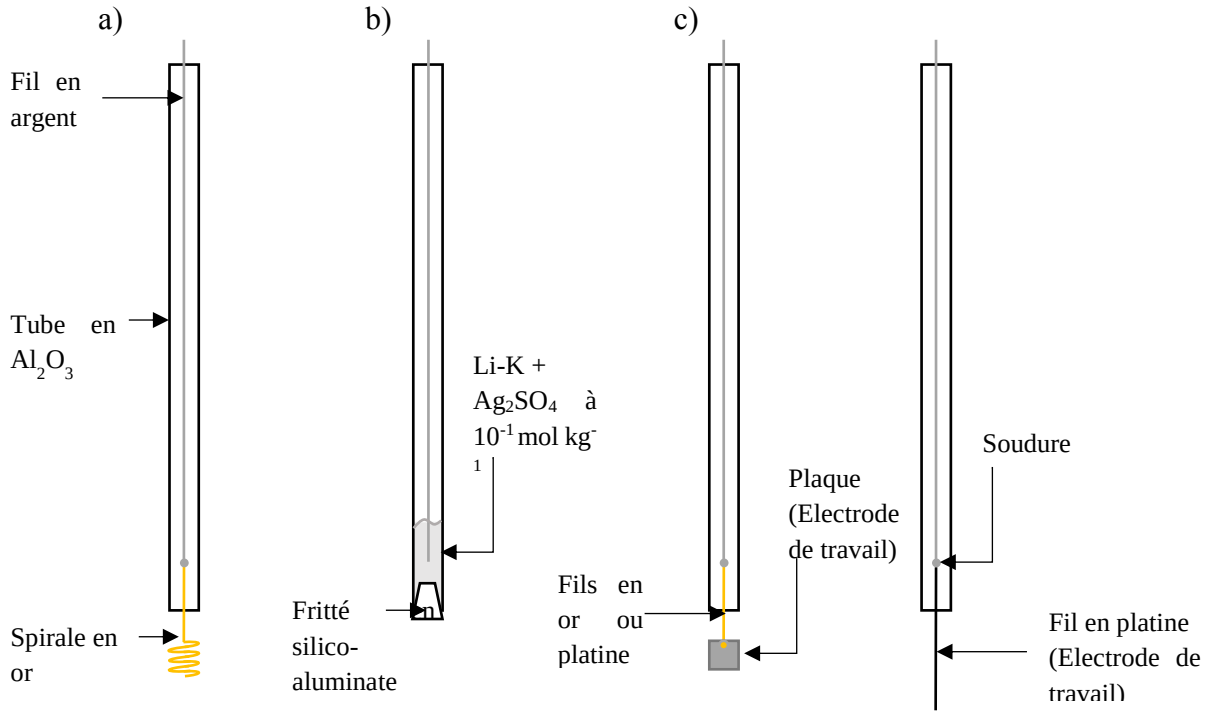


Figure 2-3 : Schémas des électrodes : a) auxiliaire ; b) de référence ; c) de travail.

2. Méthodes électrochimiques

Le système d'acquisition des mesures électrochimiques est constitué d'un potentiostat de type PGSTAT302 N Autolab (Ecochemie BV), couplé au logiciel GPES.

2.1 Voltampérométrie cyclique

Cette technique consiste à appliquer à l'électrode de travail une gamme de potentiels scannée à vitesse constante entre deux valeurs limites choisies, et à enregistrer l'évolution temporelle de la densité de courant à l'électrode de travail. Les courbes intensité-potentiel (I = f (E)) enregistrées sont appelées des voltampérogrammes. Elles peuvent présenter un ou plusieurs pics, définis par une densité de courant de pic i_p et un potentiel de pic E_p, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode. Par convention, si l'intensité du pic est positive, il s'agit d'une réaction d'oxydation ; si l'intensité est négative, il s'agit d'une réaction de réduction (Figure 2-4). Ces

courbes permettent d'étudier la cinétique des réactions et d'en extraire les paramètres caractéristiques comme le processus de transport contrôlant cette réaction (diffusion, adsorption, …).

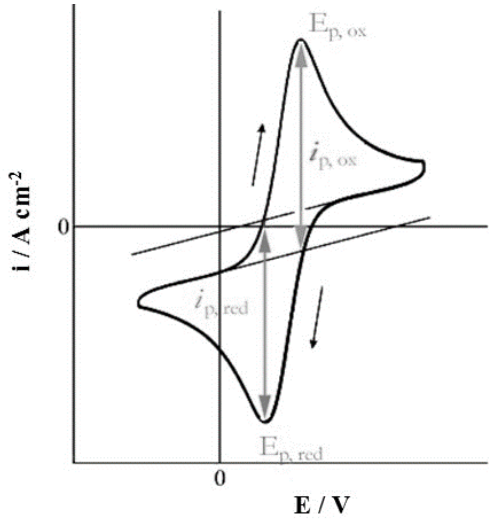


Figure 2-4 : Voltampérogramme classique représentant le courant I en fonction du potentiel E.

2.2 Voltampérométrie à vague carrée

Cette technique, dérivée de la voltampérométrie cyclique, consiste en un balayage de potentiel en fonction du temps. Cette variation est une progression par palier, synchronisée à chaque marche avec deux impulsions carrées de même amplitude, de même durée et de signe opposé. Le courant différentiel mesuré à chaque étape entre les impulsions successives est tracé en fonction du potentiel.

Dans le cas d'un système réversible, le courant différentiel δI_p est proportionnel à la racine carrée de la fréquence du signal f selon l'équation (2.1) [3] :

$$\delta I_p = nFC\ \frac{1-\Omega}{1+\Omega}\sqrt{\frac{Df}{\pi}}\ \ avec\ \ \Omega = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right) \qquad (2.1)$$

Avec :

δI_p : le courant différentiel (A)

F : la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$).

C : la concentration de l'espèce électroactive dans le bain ($mol.m^{-3}$)

D : le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)

ΔE : l'amplitude du signal carré (V)

Le pic obtenu a la forme d'une gaussienne (Figure 2-5)**,** et lorsque le système est considéré comme réversible (δI_p proportionnel à la racine de la fréquence) dans un domaine de fréquence, le nombre d'électrons échangés peut être calculé d'après l'équation (2.2) suivante :

$$W = 3.52\frac{RT}{nF} \qquad (2.2)$$

Avec :

W : la largeur du pic à mi-intensité (V)

R : la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : la température (K)

n : le nombre d'électrons échangés

F : la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$).

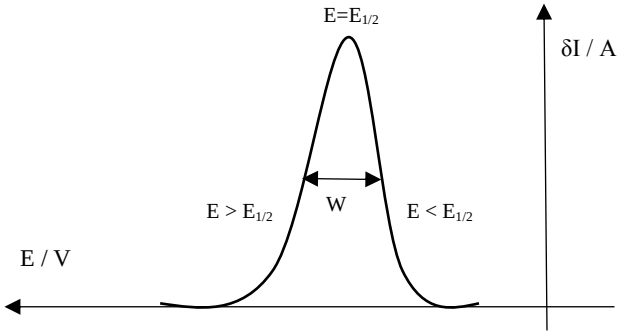


Figure 2-5 : Réponse en courant typique d'un voltampérogramme à vague carrée (SWV).

2.3 Chronopotentiométrie et chronopotentiométrie à relaxation de potentiel

- Chronopotentiométrie

Cette technique est basée sur la mesure de l'évolution du potentiel de l'électrode de travail au cours du temps lorsqu'un courant constant est appliqué à un système électrochimique. Cette évolution de potentiel est liée au changement de concentration de l'espèce étudiée au niveau de l'électrode. La longueur du plateau de potentiel durera jusqu'à ce que la concentration de l'espèce électroactive devienne nulle au voisinage de l'électrode. Cette période de plateau est connue sous le nom de temps de transition (τ). De plus, chaque plateau observé correspond à une réaction. Néanmoins, ce paramètre peut être difficile à déterminer et/ou à exploiter lorsque la réaction des espèces mises en jeu est trop rapide (τ < 1 seconde).

- Chronopotentiométrie à relaxation de potentiel

La première partie de cette méthode est identique à la chronopotentiométrie. En effet, un courant cathodique est appliqué pendant une courte durée (< 20 s), puis le potentiel est mesuré durant la relaxation jusqu'à sa stabilisation (Figure 2-6). Cette méthode a été utilisée par Nourry *et al* pour mettre en évidence la formation des alliages intermétalliques à la cathode. En effet, chaque plateau de potentiel correspond à un équilibre entre composés intermétalliques du matériau d'électrode et de l'élément se réduisant à sa surface [4]. Dans notre étude, cette méthode a été appliquée dans l'objectif de prouver la présence d'une espèce fortement adsorbée à la surface de l'électrode.

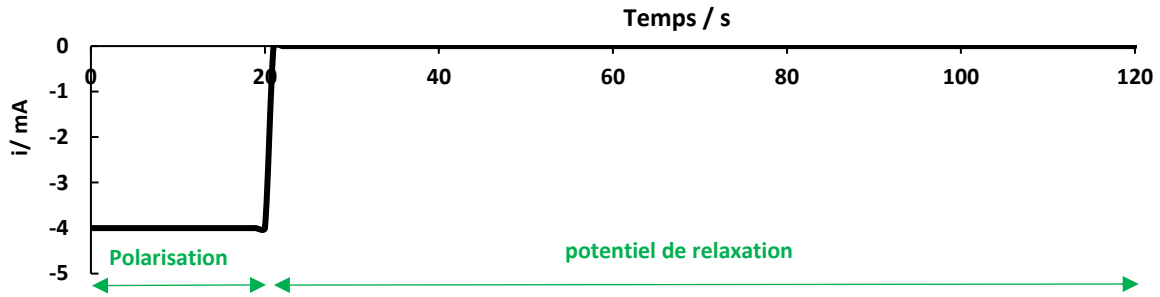


Figure 2-6 : Représentation d'un diagramme de chronopotentiométrie à relaxation de potentiel avec l'intensité du courant i en fonction du temps.

II. Bancs de test électrochimique en cellule complète (MCFC/MCEC) et analyse des gaz en ligne

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé deux types de cellules complètes dans deux montages différents exploités pour l'un au sein de l'équipe d'accueil, I2E à l'IRCP, et l'autre au sein du laboratoire dirigé par G. Lindberg, à KTH, Stockholm (Suède). Ils seront décrits successivement dans cette partie. La fabrication des constituants des cellules et leur assemblage seront présentés également.

1. Montage utilisé au sein de I2E / IRCP

Le banc de test de cellules électrochimiques à base de carbonates fondus disponible au sein de l'équipe I2E de l'IRCP, associe un montage électrochimique et l'analyse de gaz *on line* via un

dispositif de chromatographie gazeuse. Cette configuration a été développée et mise en place dans le cadre de la thèse A. Meléndez Ceballos en 2017 [5]. L'ensemble est représenté sur la schéma de la Figure 2-7, et peut être décomposé en trois parties que nous allons détailler dans la suite, avec un circuit de gaz en amont de la cellule électrochimique puis en aval relié au chromatographe.

1.1 Description du couplage entre électrochimie et chromatographie gazeuse

1.1.1. Circuit des gaz en amont de la cellule électrochimique

L'alimentation en gaz est assurée grâce à un système composé de six régulateurs de débit massique (MFC) vendu par BROOKS® instruments model 5800Series™. Elle est contrôlée via le protocole RS485 par un ordinateur. Tous les gaz nécessaires aux mélanges ont été fournis par AIR LIQUIDE (France), avec un degré de pureté minimal de 99,999 %, sauf l'hydrogène qui est fourni par un générateur d'hydrogène modèle HK-250-EU de LNI-Swissgas®. Les gaz sont mélangés puis humidifiés par barbotage dans de l'eau dont la température doit être ajustée en fonction du taux d'humidification requis.

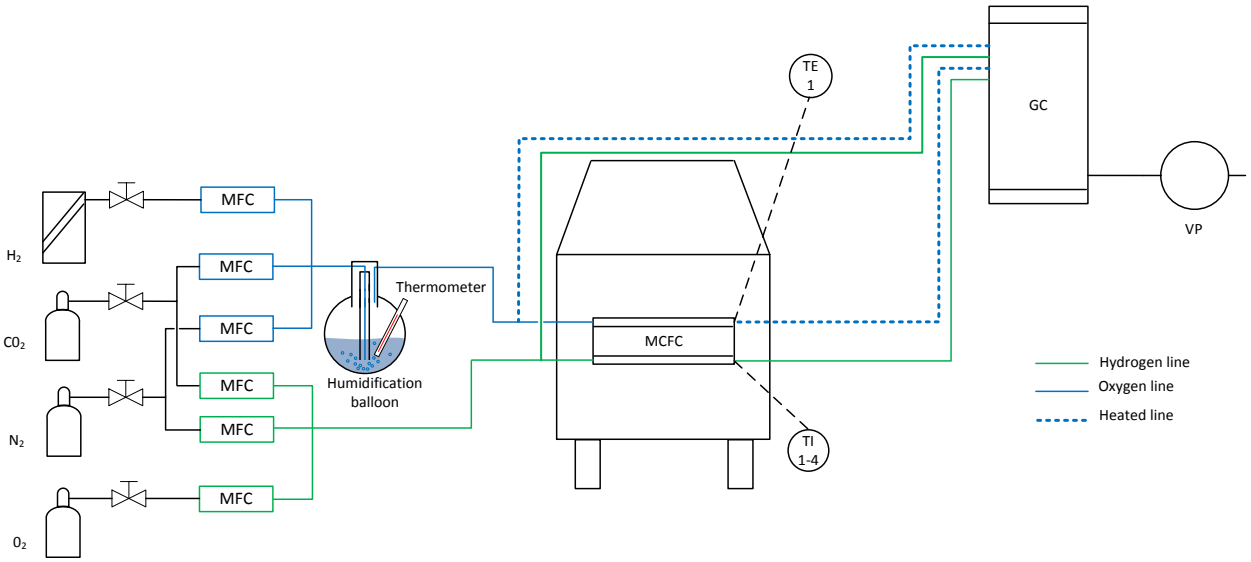


Figure 2-7 : Schéma du montage de la cellule complète couplée à la GC avec les lignes d'alimentation en gaz.

1.1.2. Dispositif de test électrochimique

Une conception spécifique a été développée pour les mesures de performances électrochimiques de cellules électrochimiques à base de carbonates fondus, de type MCFC ou MCEC et ce à partir des systèmes de test développés par Fiaxell® pour les systèmes dits « tout solide » de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ou SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell).

Ce nouveau système est schématisé sur la Figure 2-8. Il se compose de deux plaques métalliques (flasques) parallèles qui maintiennent sous pression mécanique un porte échantillon (ou « Porte-cellule »). Ce dernier enferme la cellule électrochimique, constituée de l'assemblage des électrodes, matrice et électrolyte, puis les grilles d'or comme collecteurs de courant et enfin les diffuseurs en alumine. Des tubes en alumine permettant l'apport des gaz et l'application de la pression sur chaque face de la cellule, sont insérés dans des tubes métalliques soudés aux flasques. L'étanchéité entre les plaques et le porte-cellule est obtenue en utilisant un joint souple et non conducteur en mica de vermiculite.

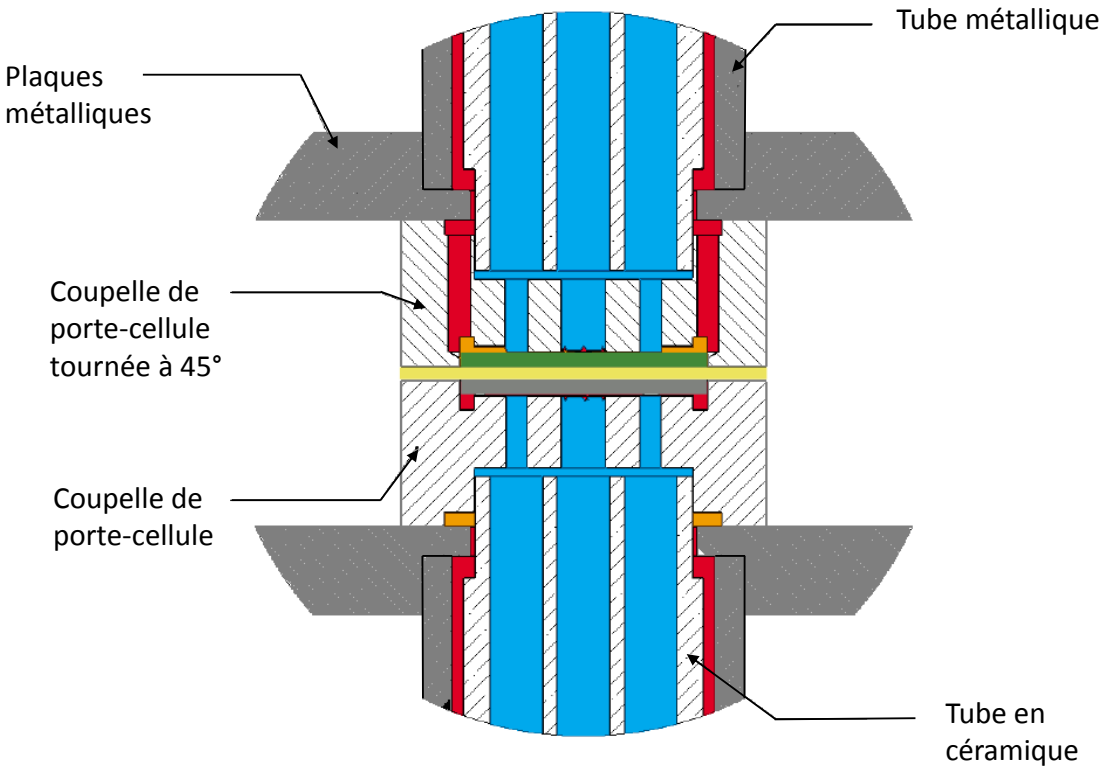


Figure 2-8 : Détail de l'assemblage de la cellule complète avec deux coupelles de porte-cellule identiques, l'électrolyte est en jaune clair, l'électrode à H_2 est en vert foncé et l'électrode à O_2 est en gris [5].

Le flux de gaz pénètre dans la cellule à travers la zone bleue, puis passe par les électrodes à travers la zone orange et quitte la cellule via les zones rouges comme le montre la Figure 2-8. Ce schéma montre aussi en détail l'assemblage de cellule avec deux coupelles de porte-cellule, l'électrolyte est en jaune clair, l'électrode à hydrogène est en vert foncé et l'électrode à oxygène est en gris. Le compartiment d'électrode du porte-cellule a un diamètre de 20 mm et une

profondeur de 0,8 mm, la surface de contact entre la matrice imprégnée d'électrolyte et la coupelle du porte-cellule est de 5 mm autour de la coupelle, ce qui garantit une bonne étanchéité.

1.1.3. Analyseur de gaz

La dernière partie de ce montage complet constitue une spécificité puisqu'elle consiste au couplage des deux dispositifs de tests électrochimiques de cellules à base de carbonates fondus et de l'analyse des gaz de sortie *operando*.

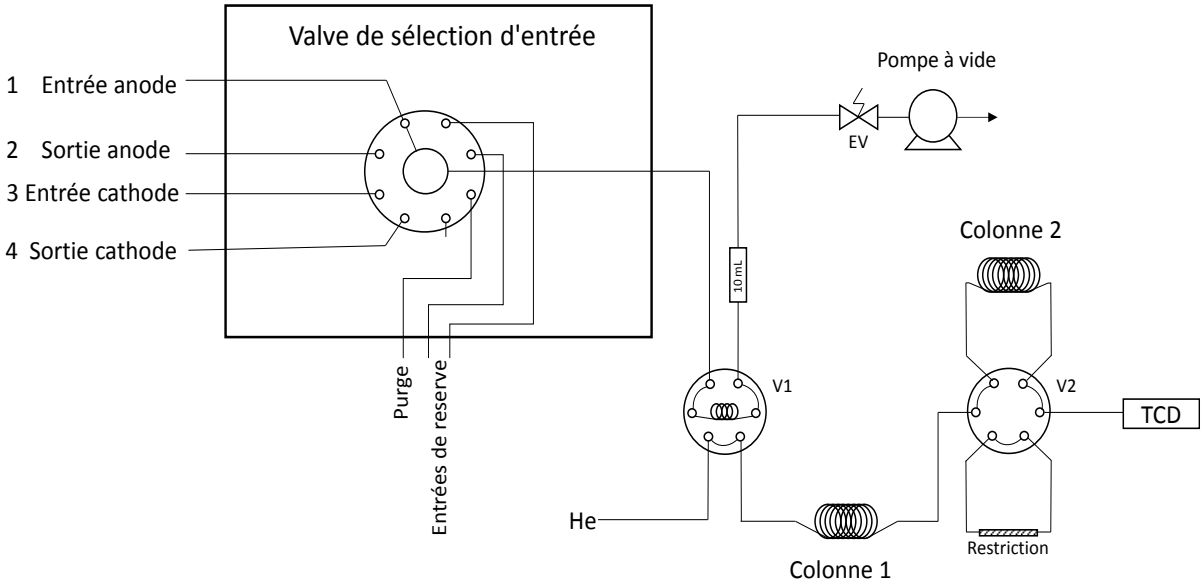


Figure 2-9 : Schéma de configuration de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse composé : Colonne 1: Hayesep-D 100/120 10ft 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, colonne 2: Molesieve 5A 80/120 3.05 mm 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, V1 et V2 sont des vannes.

Les gaz d'entrée et de sortie de la cellule complète sont analysés par un appareil de chromatographie en phase gazeuse (Thermo Fisher Scientific® modèle Trace 1310 ™). Il a été adapté pour notre application selon le schéma illustré dans la Figure 2-9. Les deux colonnes utilisées, fournies par RESTEK, sont placées à l'intérieur du four auxiliaire Trace 1310, qui a une température de 90 °C, avec les deux vannes de dérivation V1 et V2 vendues par VICI. Le logiciel Chroméléon 7.2.8 contrôle la vanne multivoies de sélection d'entrée (de VICI) et programme automatiquement les positions des vannes V1 et V2. En effet, lorsque la commande d'échantillonnage est envoyée pour la position souhaitée (1, 2, 3 ou 4), la pompe à vide aspire tous les produits indésirables entre la vanne multivoies et la vanne V1. Puis l'échantillonnage est fait et V1 change de position afin de faire passer l'échantillon à travers la première colonne : «Hayesep-D 100/120 10ft 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth». Cette colonne permet de séparer H_2, CO_2, CH_4 et H_2O de N_2, O_2 et CO. Les trois derniers gaz ne peuvent pas être séparés par la première colonne à 90 °C, ils sont donc envoyés vers la deuxième colonne « Molesieve 5A

80/120 3.05 mm 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth » qui peut facilement effectuer cette tâche et séparer N_2, O_2 et CO. Le détecteur est un TCD (Thermal Conductivity Detector).

1.2 Présentation de la cellule élémentaire testée

Le montage de test électrochimique a été adapté pour des cellules élémentaires constituées d'un empilement des différents constituants, assemblés finalement *in situ* lors de la montée en température sous atmosphères contrôlées. Ces constituants sont les suivants :

- électrode à O_2 : à base de NiO poreux, fournie par les partenaires KTH (Stockholm, Suède) et KIST (Séoul, Corée du Sud)

- matrice : à base d'aluminate de lithium, poreux et a pour rôle de piéger les carbonates liquides à 650 °C ainsi que de séparer les deux compartiments anodique et cathodique. Elle est fournie par les partenaires KTH (Stockholm, Suède) et KIST (Séoul, Corée du Sud)

- électrolyte : fabriqué par coulage en bande au sein de I2E/IRCP (cf § 1.3)

- électrode à H_2 : à base de Ni poreux, fournie par les partenaires KTH (Stockholm, Suède) et KIST (Séoul, Corée du Sud)

Le montage impose des dimensions pour la cellule complète à un diamètre de 20 mm

1.3 Coulage en bande (Tape-casting)

Le coulage en bande, ou Tape casting, est une technique équivalente à ce qui est mis en œuvre à l'échelle industrielle (*roll-casting*) dans le cas des mises en forme des composants de pile à carbonates fondus. Cette technique a été implantée au sein de I2E / IRCP très récemment, afin de gagner en autonomie dans l'étude des performances des MCEC comme électrolyseur voire co-électrolyseur.

Au cours de mes travaux de thèse, j'ai optimisé la fabrication des feuilles de carbonates, les premiers protocoles (Figure 2-10) ayant été établis par A. Melendez-Ceballos et S. Moussaoui (stage Master 1, 2017). Le protocole final est schématisé sur la Figure 2-11.

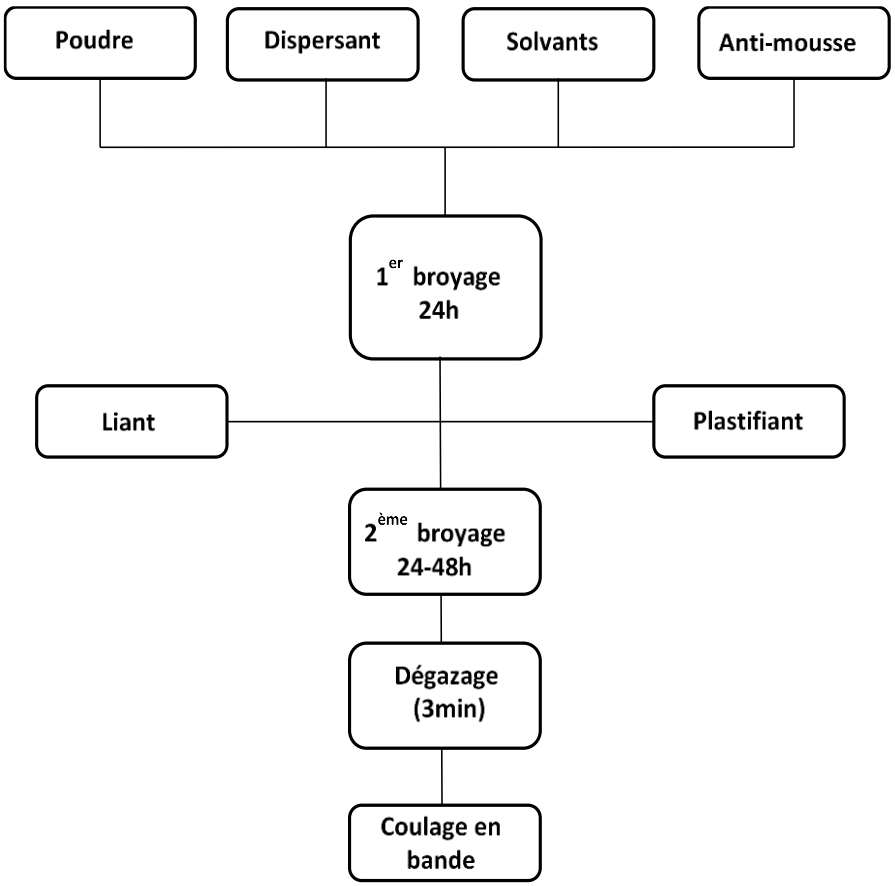


Figure 2-10 : Procédure de préparation de la solution pour le coulage en bande.

Cette méthode a été utilisée principalement pour la fabrication des feuilles d'électrolytes de carbonates de Li-K mais aussi des matrices en $LiAlO_2$, puis elle a été adoptée pour la mise en forme de nouvelles électrodes (chapitre 5).

Pour le premier protocole développé, le produit de départ est une poudre (Li-K ou Al_2O_3) bien broyée, elle est introduite avec des solvants, le dispersant et de l'antimousse dans un flacon en verre à bouchon étanche. Des billes en alumine (diamètre 5 mm) ont été ajoutées dans un ratio de 100 % par rapport à la masse du mélange. Le tout est fortement agité pendant 3 à 5 minutes avant de le mettre en broyage pendant 24h à une vitesse de 10 tr / min. Après cela, le liant et le plastifiant sont ajoutés au mélange et un deuxième broyage durera 48 h cette fois-ci. La composition est récapitulée dans le tableau 2-1. La solution obtenue est dégazée sous vide directement dans le pot jusqu'à ce que tout le solvant soit évaporé, conférant à la solution une viscosité élevée. L'encre est coulée sur un film plastique fonctionnalisé et étalé à une hauteur de lame de 1 mm. Il faut ensuite laisser sécher la bande au moins 12 heures à température ambiante avant de pouvoir la décoller du film.

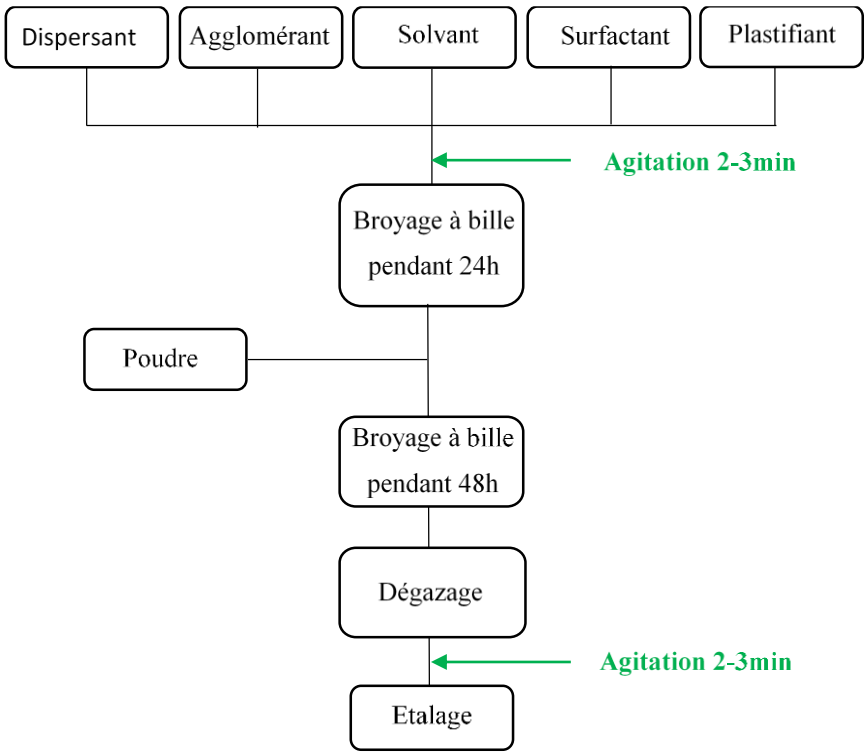


Figure 2-11 : Procédure modifiée pour la préparation de la solution pour le coulage en bande.

L'ensemble des modifications apporté sur le protocole de la Figure 2-10 consiste à mélanger d'abord les solvants avec les polymères (PVB et PEG) afin que ces derniers gonflent dans les solvants sans aucune influence des poudres ni formation de petits agglomérats. Une étape d'agitation rapide (10000 tr/min pendant 2-3min), à l'aide d'un mixeur a été ajoutée au début et à la fin du protocole afin d'homogénéiser le mélange. La Figure 2-11 illustre le protocole modifié du coulage en bande.

Tableau 2-1: Composition du mélange pour le coulage en bande.

Composant	**Produit**	**Masse / g**
Poudre	$LiAlO_2$ ou Li-K	36,1
Solvant	1-butanol	18
	Ethanol	18
Anti-mousse	Surfynol	0,5
Dispersant	Zetasperse	1,1
Liant	PEG (Poly Ethylène Glycol)	9,1
Plastifiant	PVB (Poly Vinyl Butyral)	5,8

1.4 Configuration de la cellule complète

Les positions des électrodes (en haut ou en bas), le nombre de feuilles de matrice, la manière de les alterner avec les feuilles d'électrolyte sont des paramètres importants quant à l'optimisation du fonctionnement des cellules. Plusieurs configurations ont été testées, la Figure 2-12a) présente la configuration symétrique optimale utilisée. Cependant, le nombre de feuilles d'électrolytes peut changer selon le pourcentage de carbonate dans la feuille issu des résultats de la perte de masse par ATG-DSC (Analyse Thermo Gravimétrique – Calorimétrie Différentielle à balayage). Si le nombre de feuilles d'électrolyte est pair, la cellule est assemblée selon la configuration asymétrique présentée dans la Figure 2-12b). Cela sera justifié et discuté dans le chapitre 4.

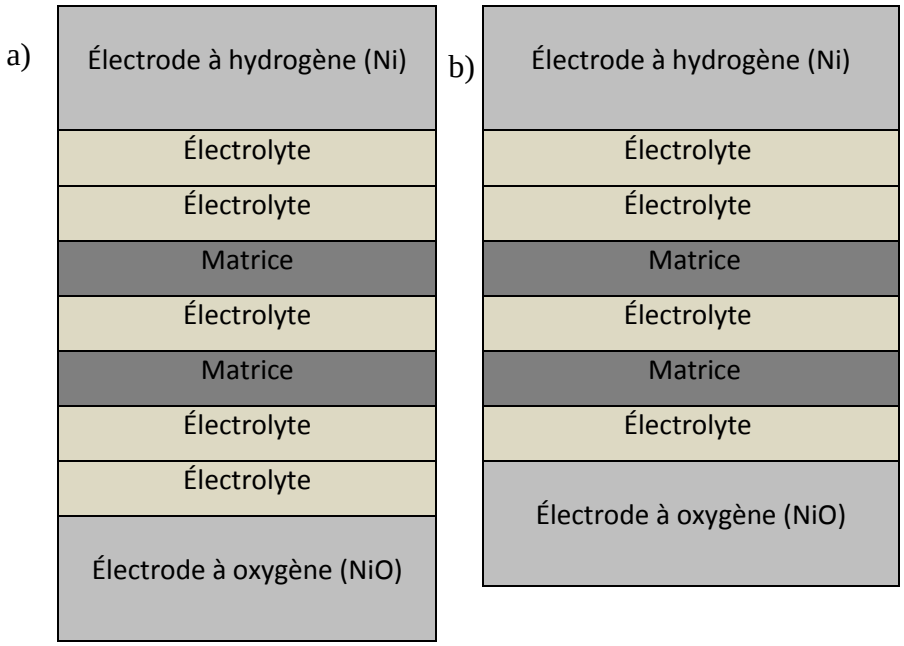


Figure 2-12 : Configuration de la cellule : a) symétrique b) asymétrique.

2. Montage utilisé dans le laboratoire suédois « KTH »

2.1 Couplage de la cellule complète à un spectromètre de masse «CC-MS »

Le couplage de la cellule complète au spectromètre de masse est assuré d'une manière artisanale comme illustré dans la Figure 2-13). En effet, un tube creux en acier inoxydable, de 1 mm de diamètre, est glissé au niveau du tube d'alimentation en gaz externe jusqu'au voisinage de l'électrode (tube en vert). Une différence de pression d'environ 0,9 bar entre l'entrée du spectromètre de masse et la cellule assure l'aspiration des gaz au niveau de l'électrode.

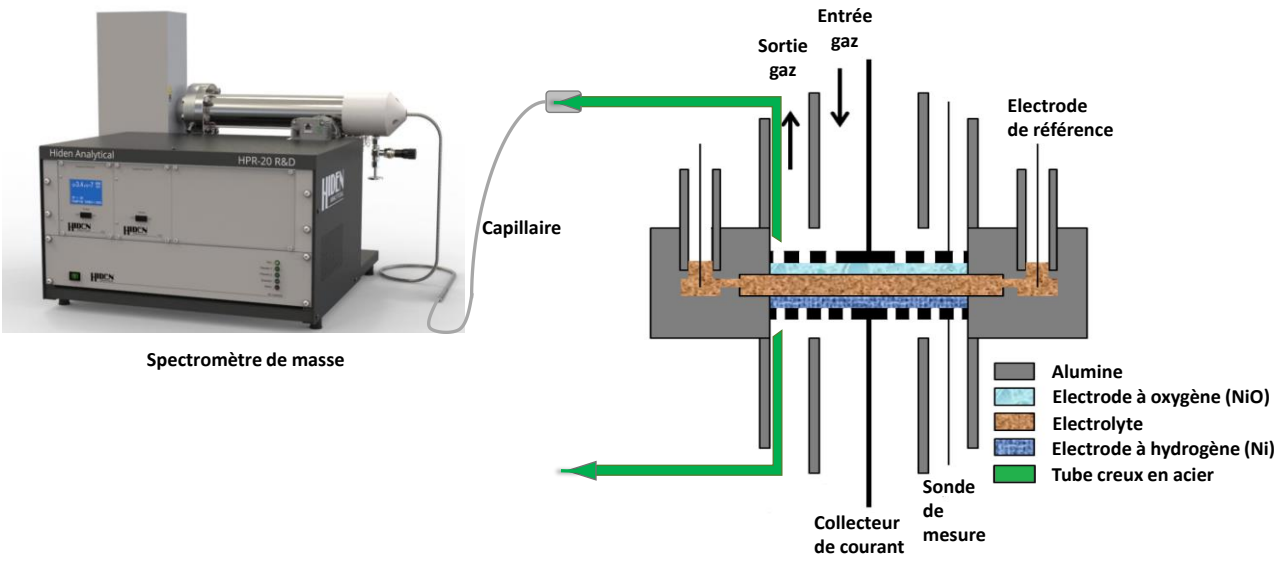


Figure 2-13 : Schéma de l'assemblage de la cellule complète couplée au spectromètre de masse utilisé dans le laboratoire suédois.

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule circulaire d'une surface géométrique de 3 cm^2, opérée à la pression atmosphérique et à une température de 650 °C. Le boîtier de la cellule et les tubes d'alimentation en gaz sont en alumine. La cellule est placée à l'intérieur d'un four cylindrique, l'entrée de gaz et le câblage électrique étant connectés à l'extérieur du four. Le schéma de la cellule est illustré sur la Figure 2-13. L'électrode à H_2 est positionnée en bas sur le collecteur de courant au niveau du tube d'alimentation en gaz externe. L'ensemble est soutenu par le tube d'alimentation en gaz interne. La matrice, légèrement plus grande que les électrodes, recouvre complètement l'électrode à H_2 et le tube à gaz externe. Une pastille de carbonates compactes est placée sur la matrice et lorsque la matrice est imprégnée d'électrolyte, le mélange matrice/électrolyte formera un joint humide pour empêcher les fuites de gaz entre les compartiments d'électrode. L'électrode à O_2 et celle à H_2 doivent être soigneusement alignées pour un fonctionnement optimal. Enfin, le collecteur de courant de l'électrode à O_2, le tube d'alimentation en gaz et le haut de l'ensemble des cellules sont placés en position haute.

La flexibilité de la cellule permet le remplissage d'électrolyte durant le fonctionnement ainsi que l'introduction des électrodes de référence qui facilitent des mesures séparées de l'anode et de la cathode.

Les gaz vers les deux compartiments, anodique et cathodique, sont acheminés perpendiculairement aux surfaces des électrodes, à travers des trous uniformément répartis dans les collecteurs de courant. Le débit total est de 150 ml.min^{-1} afin d'éviter les limitations de transfert de masse et de maintenir des conditions uniformes dans toute la cellule. L'humidification des gaz est contrôlée avec un ballon d'humidification à une température définie.

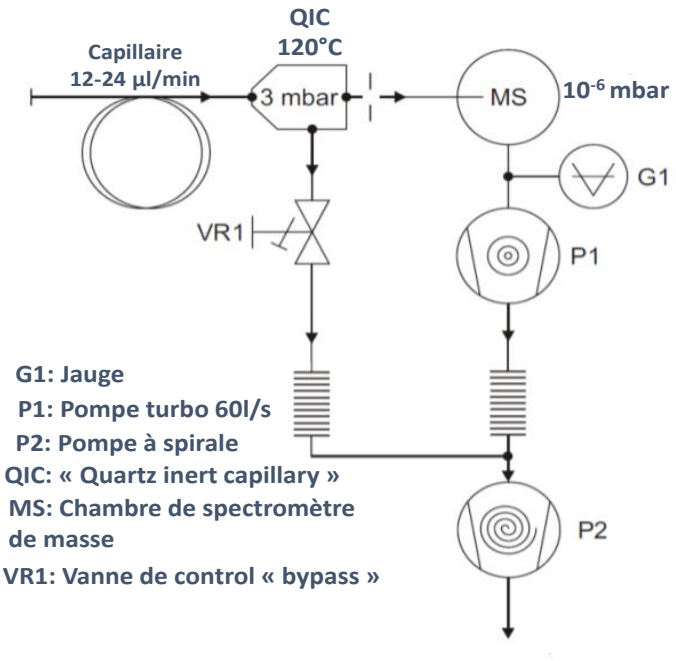


Figure 2-14 : Schéma détaillé du spectromètre de masse.

Les gaz sont analysés dans un spectromètre de masse à triple filtre HDR-20 R&D fourni par Hiden analytical® (Figure 2-14). Les gaz sont acheminés à travers un capillaire avec un débit de 24 µl.min-^{1} vers le QIC (*Quartz Inert Capillary*) où la pression est réduite à 3 mbar. Cette pression est atteinte grâce à la pompe P2 en ouvrant la vanne VR1. L'ouverture de la chambre du spectromètre de masse (MS) n'est possible qu'à des pressions inférieures à 10^{-6} mbar. Cela est assuré grâce à une pompe turbo à 60 L.s^{-1}.

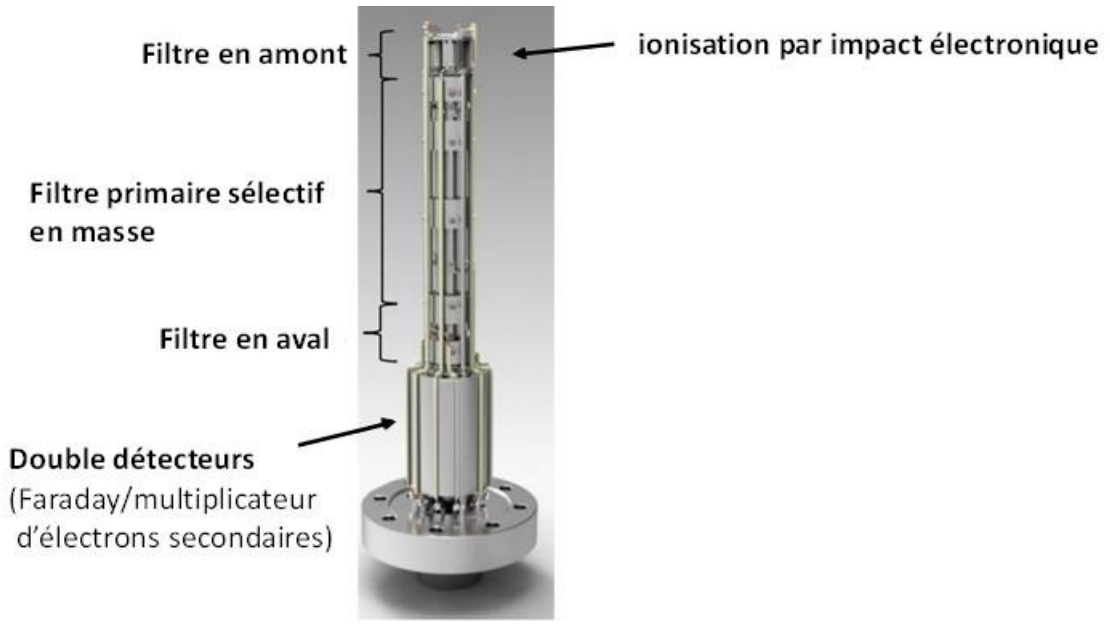


Figure 2-15 : Schéma détaillé de la chambre de spectromètre de masse.

La chambre du spectromètre de masse est composée de trois filtres comme illustré dans la Figure 2-15 assurant une séparation des ions produits en fonction du rapport m/z d'où la bonne résolution et la haute sensibilité pour une détection allant jusqu'à 5 ppb. L'ionisation moléculaire est assurée grâce à un faisceau d'électrons appliqué perpendiculairement au niveau du filtre en amont. Le détecteur utilisé dans notre cas est « Faraday » pour la conversion du courant ionique en courant électrique et le traitement du signal est effectué par le logiciel MASsoft 10 profesionnal®.

2.2 Configuration de la cellule complète

Les cellules testées dans ce montage à KTH sont préparées différemment de celles utilisées dans le montage I2E / IRCP.

L'empilement consiste, depuis le bas vers le haut, en une électrode à base de Ni qui constitue l'électrode à hydrogène, sur laquelle sont disposées deux feuilles de matrice, puis une pastille d'électrolyte, de 13 mm de diamètre, préparée par compression de poudre à 10 bars. Enfin, l'électrode à oxygène, à base de NiO est placée sur le dessus de l'électrolyte. La Figure 2-16 schématise cet assemblage.

Les électrodes et les feuilles de matrice proviennent des mêmes fournisseurs que ce qui est utilisé dans le montage I2E / IRCP. Il faut souligner que les différences majeures résident d'une part dans la disposition des électrodes, inversées entre les deux configurations et sur l'électrolyte qui n'est pas sous forme de feuilles sandwichées entre des feuilles de matrice comme dans le montage

I2E / IRCP mais une pastille compactée. Dans la configuration de KTH, lorsque l'électrolyte va fondre, il va imprégner les feuilles de matrice par gravité et par ajustement de la pression mécanique appliquée sur l'ensemble.

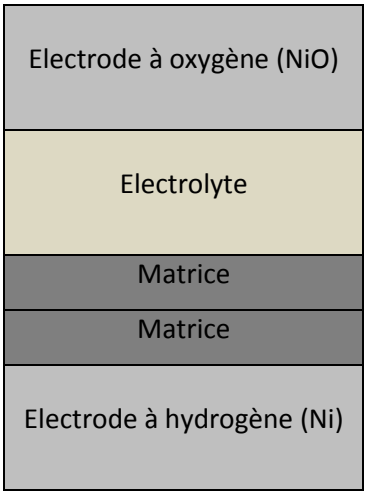


Figure 2-16 : Configuration de la cellule complète utilisée dans le laboratoire suédois.

Les caractéristiques des matériaux constitutifs de la cellule et leurs propriétés sont récapitulées dans le tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Caractéristiques des différents composants de la cellule utilisée dans le laboratoire suédois.

Composants de la cellule	**Electrode à hydrogène**	**Electrode à oxygène**	**Matrice**
Matériau	Ni+ 5 Mass. %Cr	NiO lithiée	LiAlO2
Diamètre (mm)	19	19	25
Epaisseur (mm)	0,6	0,6	0,25
Porosité (%)	53,7	76,9	51

3. Méthodes électrochimiques

Les mesures électrochimiques en cellule complète, réalisées au sein de notre laboratoire IRCP-I2E ont été effectuées à l'aide d'un potentiostat Parstat 4000+ (PRINCETON APPLIED RESEARCH, Royaume-Uni). L'acquisition des données s'effectue par le logiciel VERSASTUDIO^{TM} tandis que l'Interface Solartron SI1287 pilotée par le logiciel CorrWare a été utilisée au sein du laboratoire suédois KTH.

3.1 Courbe de polarisation

Elle a été utilisée pour étudier l'efficacité de la pile (MCFC) ainsi que les performances électrochimiques en mode électrolyseur (MCEC) en mesurant la densité de courant en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule. Cette méthode a été adoptée également pour étudier la réversibilité de la cellule électrochimique. Le balayage de potentiel du $E^{i=0}$ (potentiel à courant nul, appelé aussi force électromotrice fem) vers les potentiels les plus bas, est une courbe caractéristique d'une pile (MCFC) tandis que le balayage vers les potentiels les plus hauts définit le fonctionnement en mode électrolyseur (MCEC) comme illustré dans la Figure 2-17. La vitesse de balayage est de 10 $mV.s^{-1}$.

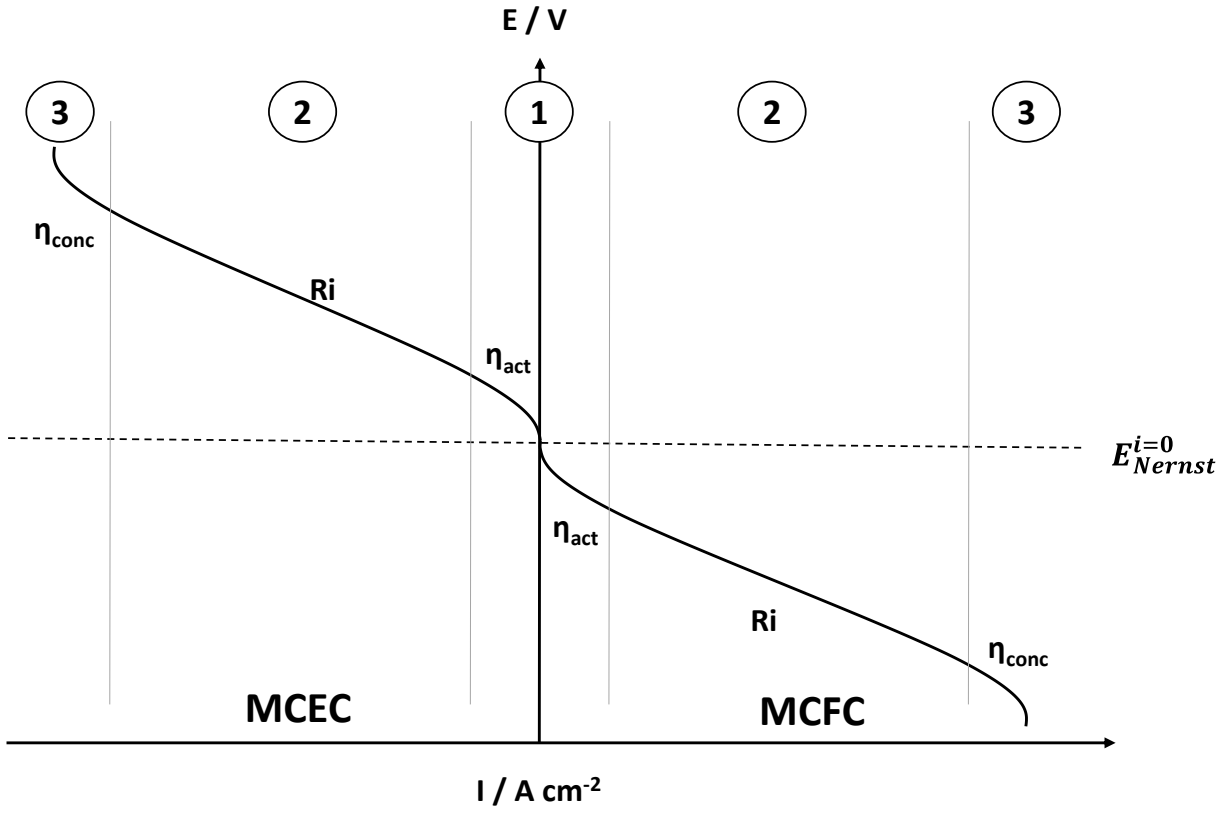


Figure 2-17 : Courbe de polarisation typique d'une cellule à carbonates fondus fonctionnant en mode pile (MCFC) et électrolyse (MCEC).

Durant le fonctionnement en mode pile (MCFC), la tension aux bornes ne peut que diminuer par rapport à la force électromotrice (tension théorique) à cause des phénomènes de polarisation dont on distingue trois formes :

-η_{act} : surtension d'activation associée au transfert de charges à l'interface électrode/électrolyte, notée zone 1 ;

- Ri : Surtension ohmique (ou chute ohmique) qui est la résultante de la résistance électrique des différents éléments de la pile (électrolyte, matrice…), notée zone 2 ;

- η_{conc} : surtension de concentration liée aux phénomènes de diffusion, qui dépend de la concentration des espèces électroactives mise en jeu autour des électrodes, notée zone 3 ;

Dans le cas de l'opération de la cellule en mode électrolyse (MCEC), le potentiel ne peut être que supérieur au potentiel théorique. En effet, les différentes surtensions décrites précédemment s'ajoutent au potentiel de la cellule, obligeant l'application de courants plus élevés, donc un coût énergétique plus important.

3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance étudie la réponse d'un système électrochimique en courant déphasé $I= I_0 \sin(\omega t+\phi)$ provoqué par l'application d'une tension alternative périodique de faible amplitude $V(t)=V_0 \sin(\omega t)$ comme illustré dans la Figure 2-18.

Φ : Le déphasage entre le courant et la tension
V_0 : L'amplitude de la tension en Volt (V)
I_0 : L'amplitude du courant en Ampère (A)
t : Le temps en seconde (s)
f : La fréquence en Hertz (Hz)
ω : La pulsation en rad s^{-1} avec $\omega=2\pi f$

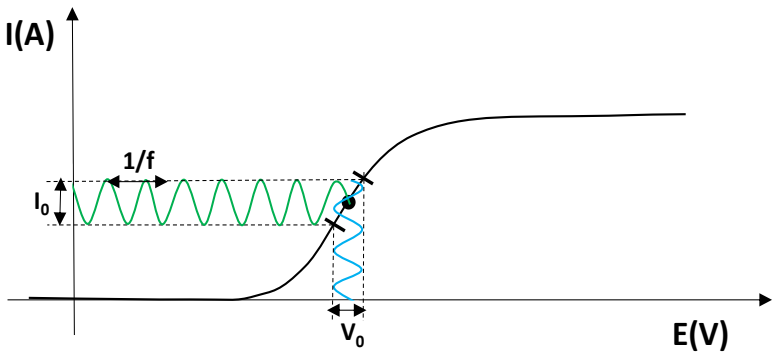


Figure 2-18 : Schéma explicite du principe de la spectroscopie d'impédance, en vert la courbe du courant en fonction du temps I(t) et en bleu la courbe de la tension en fonction du temps V(t).

L'impédance Z du système se définit par le rapport tension/courant :

$$Z = \frac{E}{I} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \phi)}$$

L'impédance Z peut être exprimée dans le plan complexe de ses parties imaginaire et réelle selon l'équation (2.3) :

$$Z(\omega) = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j\omega t - \phi}} = Z' + jZ'' = |Z| e^{j\Phi} \qquad (2.3)$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

Avec :

j : Le nombre complexe $j^2 = -1$;

Z' : La partie réelle de l'impédance noté aussi Re Z

Z'' : la partie imaginaire de l'impédance noté aussi Im Z.

L'intérêt de la spectroscopie d'impédance électrochimique est de pouvoir séparer d'une part la contribution de l'électrolyte de celle des interfaces et mécanismes réactionnels, alors que les courbes de polarisation donnent accès uniquement à la résistance de l'ensemble du système. L'analyse la plus complète d'un diagramme d'impédance nécessite une modélisation soit analytique, soit par circuits équivalents. Dans ce dernier cas, il est fréquent d'associer des composants électriques simples tels que résistance R, capacité voire inductance, qui traduisent notamment les effets résistifs et diélectriques de chaque phénomène. Classiquement, un phénomène diélectrique se traduit par l'association en parallèle d'une résistance et d'une capacité (R//C) retranscrit dans la représentation de Nyquist par un demi-cercle, tel qu'illustré dans la Figure 2-19.

Cette Figure 2-19 montre un diagramme typique de la présentation de ces grandeurs dans le plan complexe appelé « Diagramme de Nyquist ». Dans ce diagramme l'opposé de la partie imaginaire -Z''= -Im(Z) est tracé en fonction de la partie réelle Z' = Re(Z) de l'impédance, et paramétré en fréquences (ou pulsation).

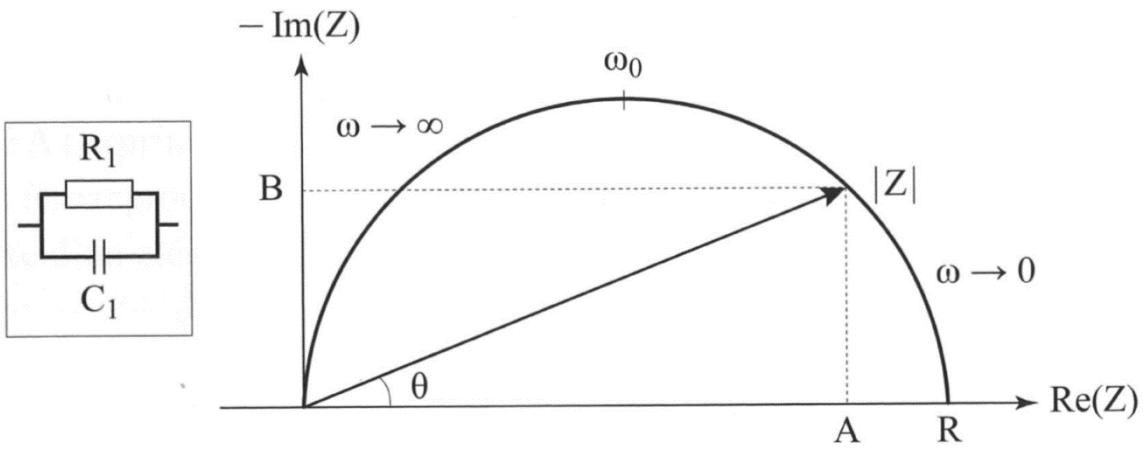


Figure 2-19 : Représentation de Nyquist d'un circuit R//C [6].

L'intersection du demi-cercle aux plus basses fréquences de mesure, avec l'axe des réels, correspond à la résistance totale R du système, la pulsation tendant vers zéro : $\lim_{\omega \to 0} Re(Z) = R$.

L'intersection aux plus hautes fréquences correspond dans le cas de nos systèmes à la résistance interne, majoritairement la résistance de l'électrolyte. La différence correspond ainsi à la résistance des mécanismes réactionnels aux interfaces électrode/électrolyte et électrode/gaz.

III. Fabrication de la cellule hybride avec des nouveaux matériaux d'électrodes

1. Synthèse des poudres de cermet par combustion

Ce mode de synthèse consiste à mélanger des précurseurs de cations métalliques à un combustible. Le mélange fondu va ensuite réagir à température élevée dans un four bénéficiant de l'énergie apportée par la combustion du combustible.

Nous avons utilisé des précurseurs de nitrates métalliques mélangés en proportion stœchiométrique dans un creuset en quartz opalin. Le mélange est chauffé et agité sur une plaque chauffante jusqu'à la fusion et l'obtention d'une phase liquide homogène. Le combustible (urée ou glycine) est ajouté dans un ratio de 200 % par rapport à la stœchiométrie. Le tout est mis au four rapidement à 800 °C pendant 10 mn. Des coraux sont généralement obtenus puis broyés soigneusement. La Figure 2-20 représente un schéma simplifié de ces étapes, et le tableau 2-3

regroupe les caractéristiques commerciales des produits chimiques utilisés. Les compositions des composites céramique-métal seront précisées dans le chapitre 5 dédié.

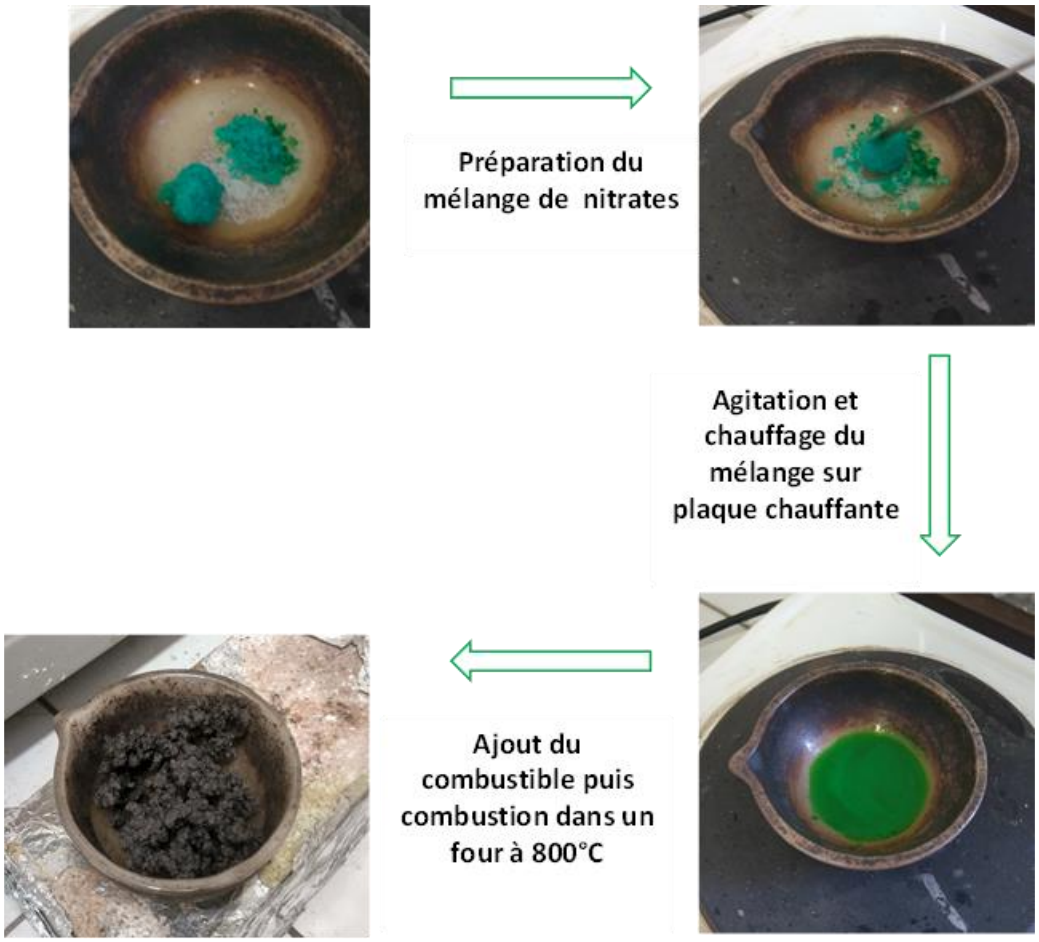


Figure 2-20 : Schéma du protocole expérimental de la synthèse par combustion.

Tableau 2-3: Réactifs commerciaux utilisés pour la synthèse des matériaux.

Réactif	Degré de pureté %mas ou vol.	n° CAS	Fournisseur
$Ce^{III}N_3O_9•6H_2O$	99,5%	10294-41-4	Alfa Aesar
$Sm^{III}N_3O_9•6H_2O$	99,9%	13759-83-6	Sigma-Aldrich
$Ni^{II}N_2O_6•6H_2O$	≥ 97,6%	13478-00-7	Sigma-Aldrich
$Cu^{II}N_2O_6•3H_2O$	99%	10031-43-3	Sigma-Aldrich
Urée $CO(NH_2)_2$	≥ 99 %	57-13-6	Merck Millipore
Glycine NH_2CH_2COOH	≥ 98,5 %	56-40-6	Sigma-Aldrich

2. Fabrication de la cellule à partir de la poudre de cermet

La cellule électrochimique est une pastille composée de l'électrolyte et de deux électrodes. L'électrolyte est un matériau composite contenant un mélange oxyde-carbonate SDC-LiNaK(70-30 %mas) en pourcentage massique d'où l'appellation « électrolyte composite ». Ce mélange de poudre est préparé auparavant au sein de notre laboratoire par voie solide [7,8]. Afin de mettre cette poudre sous forme de pastille, une masse d'environ 0.9 g est introduite dans un moule de 13 mm de diamètre. Ensuite, une pression uniaxiale de 4 tonnes est appliquée à l'aide d'une presse hydraulique formant ainsi la pastille d'électrolyte. Sans retirer cette pastille du moule, 0.2 g de poudre de cermet est ajouté et étalé de manière homogène à la surface de l'électrolyte puis une nouvelle compression de 4 tonnes permet d'obtenir la première électrode. De la même manière, la deuxième électrode est façonnée sur la face opposée ce qui permet alors de parvenir à la cellule comme présenté dans la Figure 2-21. Ensuite, une pression de 5 tonnes est appliquée sur l'ensemble afin de renforcer les interfaces électrode/électrolyte. L'ensemble est finalement fritté avec une rampe de 5 °C.min^{-1} jusqu'à 600 °C pendant 1 heure. Lorsqu'il s'agit d'électrodes de référence en or, un autre traitement thermique à lieu avec une montée en température à 1°C min^{-1} jusqu'à un premier pallier de 300 °C pendant 1 heure puis jusqu'à 600 °C pendant 1 heure une redescente à 2 °C.min^{-1}.

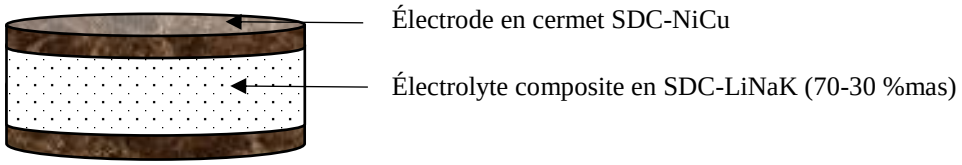


Figure 2-21 : Cellule composite avec des électrodes en cermet obtenue par pressage.

IV. Techniques de caractérisations et d'analyses

Les méthodes présentées ici sont principalement utilisées pour les caractérisations physico-chimiques des poudres de cermet (chapitre 5).

1. Diffraction des rayons X

Cette méthode non destructive est adaptée à l'analyse cristallographique d'une substance cristallisée ainsi qu'à la détermination de son orientation cristalline après avoir identifié toutes les phases présentes dans le matériau synthétisé. La Figure 2-22 montre le principe de la diffraction du faisceau de rayons X sur un cristal.

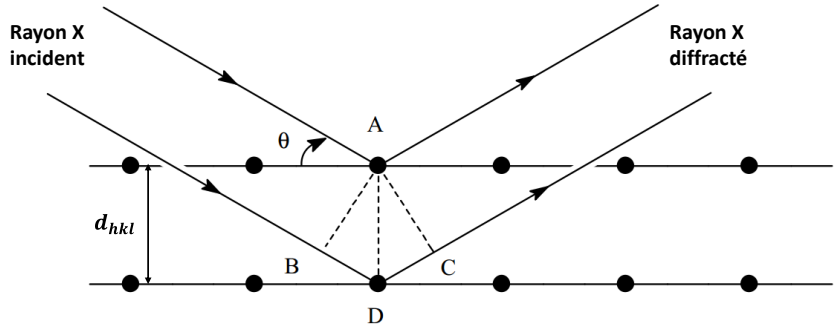


Figure 2-22 : Illustration simplifiée de la loi de Bragg.

Quand un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances inter atomiques, pénètre un réseau cristallin, on observe la diffraction du rayonnement. L'intensité de certains rayonnements diffractés ($K\alpha_1$) est mesurée par un détecteur qui tourne autour du même axe de rotation de l'échantillon mais à une vitesse double 2θ. Celle-ci est liée à la distance inter-réticulaire et à la longueur du rayonnement incident λ selon la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

d_{hkl} : La distance interréticulaire (Å)
θ : l'angle de Bragg (°)
n : L'ordre l'interférence (n est un nombre entier)
λ : La longueur d'onde du rayonnement incident (Å)

Le diffractomètre utilisé est un *PANALATYCAL X'Pert PRO* θ-2θ de géométrie Bragg-Brentano et les conditions opératoires sont les suivantes :

- Rayonnement d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha}$ = 1,54053 Å),

- Vitesse de balayage de 0,18 s/pas de 0,26°

- Tension du tube à rayons X : 45 V

- Courant du tube à rayons X : 40 mA

- Plage angulaire d'analyse : $10° < 2\theta < 70°$ et $20° < 2\theta < 100°$

2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

2.1 Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction électron-matière. En effet, un faisceau d'électrons, accéléré par une haute tension (1 à 30 KV), est produit grâce à un filament de tungstène chauffé. La focalisation de ce faisceau sur l'échantillon est assurée par série de lentilles électromagnétiques. Quand le faisceau d'électrons touche la surface de l'échantillon, trois interactions sont produites :

- Électrons secondaires : ils possèdent une énergie très faible, raison pour laquelle seuls les électrons émis depuis la surface de l'échantillon peuvent atteindre le détecteur appelé SEI (*Secondary Electron Imaging*). Les images fournies par ce dernier relèvent des informations sur la topographie de la surface du matériau.
- Électrons rétrodiffusés : ils proviennent d'une couche plus profonde que les électrons secondaires, et les informations collectées cette fois-ci par le détecteur appelé BSE (*Back-sattered electrons*) sont appliquées à l'imagerie chimique par différence de contraste chimique (via le Z moyen).
- Spectroscopie X : Cette émission est caractéristique de la composition chimique locale de la cible. Un balayage de l'échantillon permet de fournir des imageries X, appelées cartographie X, grâce à une sonde d'analyse EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

Deux appareils ont été utilisés pour les observations. Tout d'abord le microscope disponible au laboratoire d'accueil IRCP de modèle Zeiss-LEO 1530 FEG muni d'un détecteur EDS système PGT avec détecteur Ge, et caméra EBSD Nordif. Ainsi que le microscope du Laboratoire MONARIS modèle JEOL JSM 5510.

2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons analysés par MEB ont été préparés en mélangeant 50 % massique de la poudre synthétisée (cermet) à analyser avec 50% massique de résine conductrice d'une masse totale de 5 g, sur lesquels est ajoutée une quantité de résine d'environ 20 g jouant le rôle de support. Enfin,

l'enrobage est effectué par fusion puis refroidissement de l'ensemble. La Figure 2-23 illustre cet assemblage.

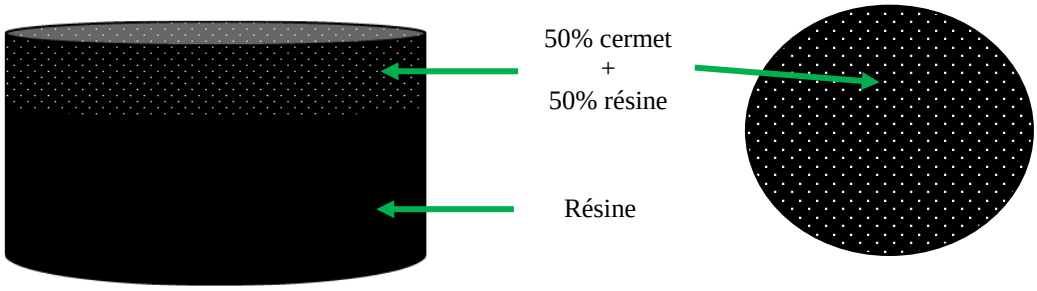


Figure 2-23 : schémas a) de l'échantillon enrobé b) de la surface à analyser vue de dessus.

Après avoir enrobé l'échantillon, il est nécessaire de le polir de façon à obtenir un état de surface suffisamment lisse permettant une analyse chimique par EDS. La morphologie de la poudre enrobée a été étudiée sur le même échantillon ainsi que sur la poudre de cermet brute posée sur un scotch en carbone conducteur. Le polissage a été réalisé sur deux papiers au carbure de silicium avec une granulométrie de plus en plus petite (2 400 puis 4 000) et un rinçage continu à l'eau.

3. Microscopie électronique en transmission (MET)

3.1 Principe

Le principe du microscope électronique en transmission est proche de celui du microscope électronique à balayage (MEB). L'appareil utilisé, un microscope JEOL 2100Plus à pointe en LaB_6 utilise un faisceau d'électrons accéléré à une haute tension (10-200 KV). Ce faisceau est produit grâce à un filament de tungstène chauffé et focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, différentes sortes de rayonnements sont produits. En général, ce qui diffère le MET du MEB est que seuls les électrons transmis sont analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

3.2 Préparation des échantillons

Quelques milligrammes de la poudre à analyser sont mis en suspension dans une solution de méthanol. Une grille en cuivre (*Holey carbon films S-147-3),* fournie par *Agar Scientific*, est ensuite plongée dans le mélange à l'aide d'une pince. Enfin, elle est posée sur une surface propre à l'air ambiant pendant 30 minutes. Une fois la grille sèche, il est possible de l'introduire dans le

microscope électronique en transmission (MET). Il est à noter ici que sur la grille aucune trace de la poudre ne doit être visible à l'œil nu.

4. Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage (ATG-DSC)

L'analyse simultanée ATG-DSC consiste à mesurer les évolutions d'une propriété physique d'un échantillon lors d'une variation de température programmée avec le temps (selon une rampe fixée à 3 °C/min) dans une atmosphère contrôlée. De manière générale, l'ATG (Analyse Thermo Gravimétrique) est utilisée pour déterminer les changements de masse d'un échantillon en fonction de la température ou du temps, tandis que la DSC (Differential Scanning Calorimetry) se rapporte à l'étude de la température de l'échantillon et des échanges thermiques entre celui-ci et le milieu extérieur. Cela nous donne des informations sur les transitions des phases exothermiques et endothermiques (fusion, cristallisation …) et les températures correspondantes.

Cette méthode a été utilisée pour étudier le comportement de l'électrolyte et la matrice sous des conditions quasi identiques aux conditions de fonctionnement de la cellule complète à carbonates fondus (MCFC/MCEC). Elle a été également utilisée pour caractériser les poudres de cermet sous différentes conditions selon l'objectif de l'étude comme présenté dans le chapitre 5.

Les conditions d'acquisition seront détaillées lorsque ces analyses seront traitées dans les chapitres 4 et 5, respectivement pour les cellules complètes et les nouveaux matériaux d'électrode.

Les équipements sont néanmoins les mêmes, fourni par SETARAM, Analyseur Setsys Evolution Easy Fit. Il est important de souligner que ce dispositif permet de travailler sous atmosphères variables dans une gamme de température adaptée. Par exemple, sous hydrogène fourni par électrolyse de l'eau, la température maximale d'analyse est de 900 °C alors que les autres atmosphères (Air, CO_2, N_2, Ar…) peuvent être mises en œuvre jusqu'à 1500 °C.

Références

[1] P. L. Spedding, “Densities and Molar Volumes of Molten Alkali Carbonate Binary Mixtures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, no. 2, p. 177–183, 1970.

[2] G. Danner , M Rey "Electrodes de référence pour hautes températures",*Electrochimica Acta*, Vol. 4, p. 274-287, 1961.

[3] P. Chamelot, B. Lafage, P. taxil. "Using square-wave voltammetry to monitor molten "Electrochimica Acta, Vol. 43, No 5-6, p 607-616, 1997.

[4] C. Nourry, Thèse de Doctorat, 2007, Université Paul Sabatier, France

[5] A. Meléndez Ceballos, Thèse de Doctorat, 2017, Université Pierre et Marie Curie, France.

[6] C. Déportes, M. Duclot P. Fabry, J.Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Sierbert, J.-L. Souquet; *Electrochimie des solides*; Grenoble Sciences (EDP Sciences), 1994.

[7] A. Grishin, Thèse de Doctorat, 2019, PSL, France.

[8] M. Benamira A .Ringuedé, V. Albin R.-N. Vannier, L. Hildebrandt, C. Lagergren, M. Cassir, « Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for solid oxide fuel cell applications: I. A thermal, structural and morphological insight », J. Power Sources, vol. 196, no 13, p. 5546‑5554, 2011.

CHAPITRE 3 : Etude des mécanismes de réduction du CO_2 dans le mélange eutectique Li_2CO_3-K_2CO_3

Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, l'intérêt des MCFC n'est pas seulement pour la production de l'électricité mais aussi pour le captage et la valorisation du CO_2 dans les carbonates fondus, notamment dans les MCEC pour la réduction de CO_2 en CO. Afin de comprendre et d'éclaircir certaines nuances sur les mécanismes de réduction de CO_2 la communauté scientifique s'est intéressée fortement à cette problématique.

Pour résumer, deux mécanismes de réduction du CO_2 en CO en milieu mélanges de carbonates fondus (à base de Li_2CO_3, K_2CO_3 et/ou Na_2CO_3) ont été proposés dans la littérature (mécanisme 1 et mécanisme 2). La réduction électrochimique est présentée sur deux types d'électrodes modèles : or et carbone graphite. Il s'avère que les réponses électrochimiques semblent mieux définies et plus reproductibles sur électrode de platine par rapport à celles obtenues sur or et carbone graphite. Cependant, ce matériau est peu utilisé du fait de la possibilité de créer des alliages Pt/Li dans le temps. Néanmoins, une étude électrochimique du dépôt de carbone et de production du CO a été menée sur platine et un couplage à un appareil de chromatographie a permis de mettre en évidence la production de CO [1]. Toutefois, aucune étude de mécanisme n'a été menée sur ce matériau noble.

Mécanisme 1

$$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^- \qquad (3.1)$$

$$2CO_2^- \rightarrow CO + CO_3^{2-} \qquad (3.2)$$

Mécanisme 2

$$CO_2 + e^- \rightarrow CO_2^- \qquad (3.3)$$

$$CO_2^- + e^- \rightarrow CO_2^{2-} \qquad (3.4)$$

$$CO_2^{2-} + CO_2 \rightarrow CO + CO_3^{2-} \qquad (3.5)$$

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude des mécanismes de réduction du CO_2 sur une électrode en platine, matériau modèle, pour une étude fondamentale d'électro-réduction en milieu carbonates fondus. Ainsi, l'objectif est de mettre en évidence expérimentalement le nombre d'électrons échangés dans des milieux acides, puis confirmer le mécanisme impliqué dans les conditions de température et d'électrolyte couramment utilisées dans les piles MCFC (Li-K, 62-38 % mol à 650 °C) dans le but de les faire fonctionner en mode électrolyse.

I. Prédictions thermodynamiques de la réduction électrochimique de CO_2 dans Li-K 62-38 %mol

Avant d'aborder l'expérimentation, il est nécessaire d'effectuer une étude thermodynamique afin de pouvoir définir les zones de prédominance des espèces mises en jeu en fonction de la quantité d'oxydes dans le bain et du potentiel E = f(O^{2-}). L'équilibre d'autodissociation d'un carbonate fondu en ions oxyde et en CO_2 est (Equation (3.5)) :

$$M_2CO_3(l) \overset{K^*}{\leftarrow\!\rightarrow} M_2O(s) + CO_2(g) \qquad (3.5)$$

Cette équation peut aussi s'exprimée en fonction des espèces solvatées selon :

$$CO_3^{2-} \overset{K^*}{\leftarrow\!\rightarrow} O^{2-} + CO_2(g) \qquad (3.6)$$

La constante d'autodissociation associée à l'équilibre d'autodissociation est donnée en fonction des activités des constituants ou de leur pression partielle (Equation (3.7)) :

$$K^* = \frac{a(M_2O)P(CO_2)}{a(M_2CO_3)\,P^\circ} \qquad \text{avec P° = 1 bar} \qquad (3.7)$$

L'activité du sel étant fixée, on définit une constante conditionnelle K_d^* telle que :

$$K_d^* = K^* * a(M_2CO_3) \qquad (3.8)$$

Il est donc possible d'exprimer l'activité $a(M_2O)$ en fonction de la pression de CO_2 selon l'équation (3.9) :

$$P(M_2O) = -\log\big(a(M_2O)\big) = pK_d^* + Log(P(CO_2)) \qquad (3.9)$$

La pression de CO_2 étant facilement accessible expérimentalement, il est plus judicieux de présenter le diagramme potentiel-oxoacidité en fonction de l'inverse du logarithme de la

pression partielle de CO_2, E = f(-Log(P(CO_2))). Cette étude a été déjà réalisée au sein de notre laboratoire dans plusieurs mélanges binaires et ternaires de carbonates de métaux alcalins (Li_2CO_3, K_2CO_3, Na_2CO_3), à différentes températures [2]. Pour ces études, trois couples redox ont été principalement considérés (CO_2/CO, CO/C et CO_2/C).

Pour le présent travail, ces mêmes équilibres ont été repris en ajoutant deux autres couples (CO_3^{2-}/C et CO_3^{2-}/CO) et les calculs ont été faits uniquement dans le mélange Li-K 62-38 %mol, à 650 °C.

Les données thermochimiques telles que la variation de l'enthalpie libre (ΔrG°) en fonction de la température pour les réactions considérées ont été fournies par NIST-JANAF [3]. Les potentiels standard des couples d'oxydo-réduction des diverses réactions, sont déterminés avec la relation suivante (Équation (3.10)) :

$$\Delta_r G° = -nFE° \qquad (3.10)$$

Avec,

Δ_rG° : la variation de l'enthalpie libre (en J/mol) ;
n : le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction ;
F : la constante de Faraday (en C/mol) ;
E° : le potentiel standard du couple d'oxydo-réduction (en V vs Li_2O /O_2).

Les relations linéaires entre le potentiel et –Log(P (CO_2)) sont déterminées en utilisant la loi de Nernst appliquée aux différentes réactions d'oxydo-réduction les plus probables, mettant en jeu les espèces carbonates, C, CO et CO_3^{2-} sans prendre en compte des espèces intermédiaires de type pyrocarbonate ou oxalate. Tous ces potentiels ont été référencés par rapport à une électrode de référence à oxygène (O^{2-}/O_2). Le potentiel de cette dernière a été fixé arbitrairement à zéro. La pression partielle de CO a été fixée à 10^{-1} puis à 10^{-2} bar. Le tableau 3-1 rassemble les couples considérés et l'expression du potentiel de Nernst associé.

Tableau 3-1 : Réactions électrochimiques dans Li-K et leurs potentiels de Nernst en fonction de P(CO_2). Données complétées à partir de la littérature [2]

Couple Redox	**Réaction**	**Potentiel (V *vs* Réf)**
O^{2-}/O_2	$O^{2-} \rightarrow ½\ O_2 + 2e^-$	$E_{O^{2-}/O^2} = E^0_{O^{2-}/O^2} + \frac{2,3RT}{2F} log\left(\frac{P(O_2)^{1/2}}{a(O^{2-})}\right) = 0$
CO_2/CO	$CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + O^{2-}$	$E_{CO_2/CO} = E^0_{CO_2/CO} + \frac{2,3RT}{2F} \log\left(\frac{P(CO_2)^2}{P(CO)}\right) + \frac{2,3RT}{2F} pKd^*$
CO/C	$CO + 2e^- \rightarrow C + O^{2-}$	$E_{CO/C} = E^0_{CO/C} + \frac{2,3RT}{2F} \log(P(CO_2)P(CO)) + \frac{2,3RT}{2F} pKd^*$
CO_2/C	$CO_2 + 4e^- \rightarrow C + 2O^{2-}$	$E_{CO_2/C} = E^0_{CO_2/C} + \frac{3}{2} * \frac{2,3RT}{2F} \log(P(CO_2)) + \frac{2,3RT}{2F} pKd^*$
CO_3^{2-}/C	$CO_3^{2-} + 4e^- \rightarrow C + 3O^{2-}$	$E_{CO_3^{2-}/C} = E^0_{CO_3^{2-}/C} + 3 * \frac{2,3RT}{4F} \log(P(CO_2)) + \frac{2,3RT}{4F} (pK^* + 2pKd^*)$
CO_3^{2-}/CO	$CO_3^{2-} + 2e^- \rightarrow CO + 2O^{2-}$	$E_{CO_3^{2-}/CO} = E^0_{CO_3^{2-}/CO} + \frac{2,3RT}{2F} \log\left(\frac{P(CO_2)^2}{P(CO)}\right) + \frac{2,3RT}{2F} (pK^* + pKd^*)$

F est la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), R est la constante des gaz parfaits (8.314 J mol^{-1} K^{-1}),T est la température (K), K_d* est la constante de dissociation ($K_d^*=K^*\mathbf{a}_{\mathbf{CO_3^{2-}}}$), E_i est le potentiel du système i, $E_i°$ est son potentiel standard , P(CO_2) est la pression partielle du dioxyde de carbone et P(CO) celle du monoxyde de carbone.

Le diagramme de stabilité potentiel-oxoacidité a été construit en calculant les potentiels d'équilibre pour les différents couples redox présentés dans le tableau 3-1. Les limites du domaine de stabilité électrochimique en oxoacidité sont les suivants :

- La limite basse : correspond à la limite oxoacide fixée arbitrairement à P (CO_2) = 1 bar donc Log (P(CO_2))=0.

- La limite haute : correspond à la limite oxobasique qui fait intervenir l'oxyde alcalin le plus stable thermodynamiquement et qui précipite donc en premier (Li_2O dans notre cas). La largeur en abscisse correspond donc au pK_d^* = 4,89.

Nous parlerons donc de milieu oxoacide dès lors que P(CO_2) > $3,6.10^{-3}$ bar et oxo basique sinon.

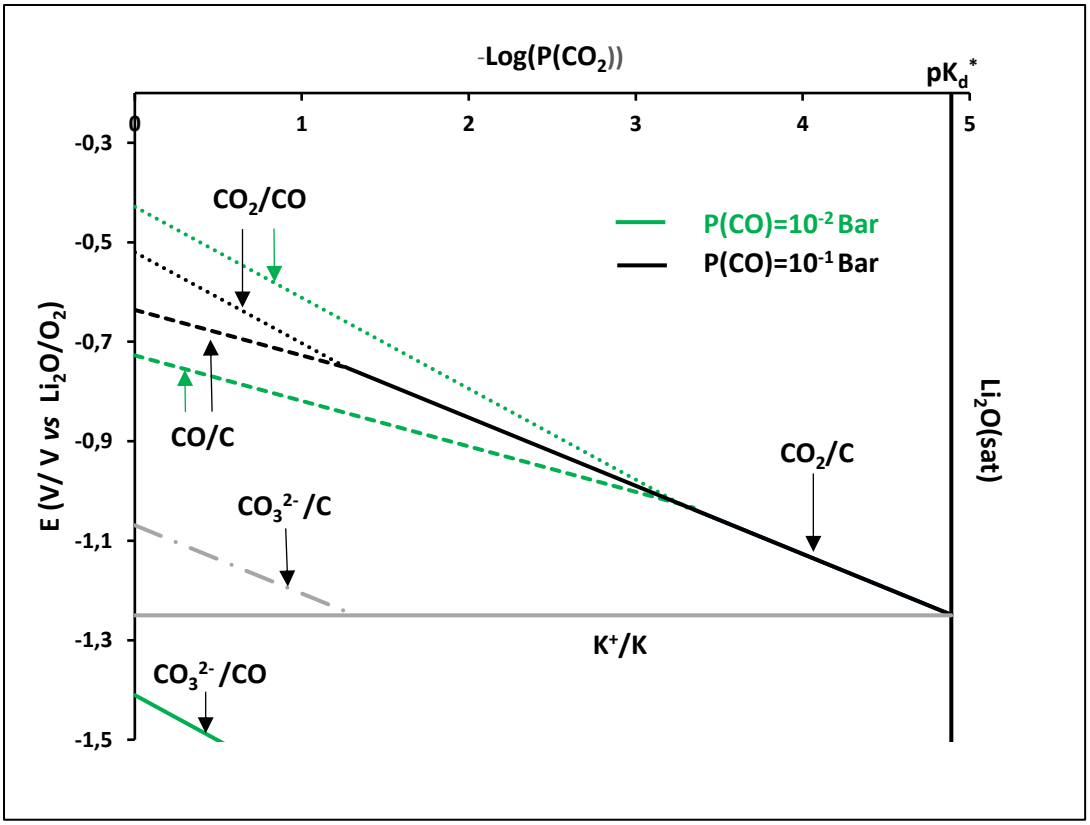


Figure 3-1 : Diagramme potentiel-oxoacidité dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C pour deux pressions de CO : 10^{-2} bar en vert et 10^{-1} bar en noir, la limite du potentiel en réduction est en gris.

Plusieurs prévisions peuvent être déduites de ce diagramme (Figure 3-1) :

- ✓ La réduction électrochimique de CO_2 en CO est thermodynamiquement possible dès que $P(CO_2) > 0{,}05$ bar si $P(CO) = 10^{-1}$ bar, pour une plus large gamme de pression de CO_2 en diminuant P(CO) (e.g. dès $P(CO_2) > 0{,}0005$ bar pour $P(CO) = 10^{-2}$ bar)
- ✓ Pour des pressions de CO_2, $P(CO_2) < 2{,}5.10^{-4}$ bar (milieu oxoabasique), le CO_2 se réduit directement en C.
- ✓ La production de CO par réduction du solvant (CO_3^{2-}) est thermodynamiquement moins favorable à cette température de travail.
- ✓ On peut remarquer que si le CO_2 peut thermodynamiquement être réduit en CO dans les bonnes conditions, le CO est aussi réductible en C. Les deux réactions successives sont assez proches en termes de potentiel. Ainsi, si $P(CO) = 10^{-1}$ bar, la plus grande différence de potentiel sera obtenue pour $P(CO_2) = 1$ bar et elle sera de 0,1 V.

C'est donc à partir de ces considérations thermodynamiques que nous avons entrepris d'étudier les mécanismes de réduction du CO_2 en milieu carbonates fondus (Li-K, 62-38 %mol), à 650°C.

II. Etude expérimentale de la réduction électrochimique de CO_2 dans Li-K 62-38 %mol

1. Choix de l'électrode de travail

Le choix du matériau de l'électrode de travail est critique, car il ne doit pas présenter de réactivité vis-à-vis des éléments présents dans la solution, au moins sur la durée des analyses prévues. En effet, l'objectif ici est d'étudier le comportement électrochimique du CO_2 sur une électrode dite inerte chimiquement, ce qui veut dire qu'aucune autre réaction non liée à la réduction de CO_2 n'est souhaitable. De plus, cette électrode doit assurer des cinétiques rapides de transfert électronique pour pouvoir mettre en évidence des réponses électrochimiques exploitables. Différents métaux ont été envisagés comme matériaux modèles dans les carbonates fondus pour l'étude de la réduction du CO_2.

Tout d'abord, le cuivre a été testé car c'est un matériau dont les propriétés électrocatalytiques pour cette réaction dans les milieux aqueux sont bien connues. Néanmoins, en milieu carbonates fondus, sa réponse électrochimique par voltampérométrie cyclique présente plusieurs pics qui sont liés à la formation d'oxydes de cuivre. La densité de courant de ces pics diminue cycle après cycle et la passivation du métal est atteinte au bout de quelques minutes (Figure 3-2-A).

Le titane, souvent utilisé en aéronautique ou dans des applications biomédicales, a suscité l'intérêt des chercheurs, mais il présente un comportement électrochimique complexe, que l'on peut rapprocher à celui du cuivre avec une déformation et une variation aléatoire de tous les pics présents qui disparaissent après 24 heures d'exposition (Figure 3-2-B).

Le tantale et le tungstène, connus pour leur résistance à la corrosion, ont ensuite été testés comme électrode de travail. Ces deux matériaux semblent inertes mais, aucun pic lié à la réduction de CO_2 n'a été détecté (figures 3-2-C et 3-2-D).

Puis l'or a été testé, les réponses électrochimiques obtenues sur ce métal noble (Figure 3-2-E) sont proches de celles de la littérature [4]. Cependant, la reproductibilité est difficilement obtenue à cause d'une propension de l'or à se passiver dans les carbonates fondus. Le même problème de reproductibilité a été rencontré sur l'électrode en carbone graphite, où les réponses électrochimiques sont très peu intenses (faibles densités de courant), en particulier les pics d'oxydation (Figure 3-2-F).

Les électrodes à base de nickel sont des électro-catalyseurs connus dans les MCFC, où elles subissent une première étape de lithiation qui peut prendre plusieurs heures avant d'être efficaces. Ainsi, les analyses rapides effectuées par voltampérométrie cyclique présentent des pics évolutifs qui ne sont pas liés au phénomène d'oxydo-réduction du CO_2 (Figure 3-2-G) [5].

Finalement, les tests sur électrode de platine ont été les plus convaincants, de par l'intensité et reproductibilité des pics de réduction et d'oxydation obtenus par voltampérométrie cyclique. Pour cette raison, la suite du chapitre va donc être consacrée à l'étude des mécanismes de réduction du CO_2 uniquement sur électrode de platine.

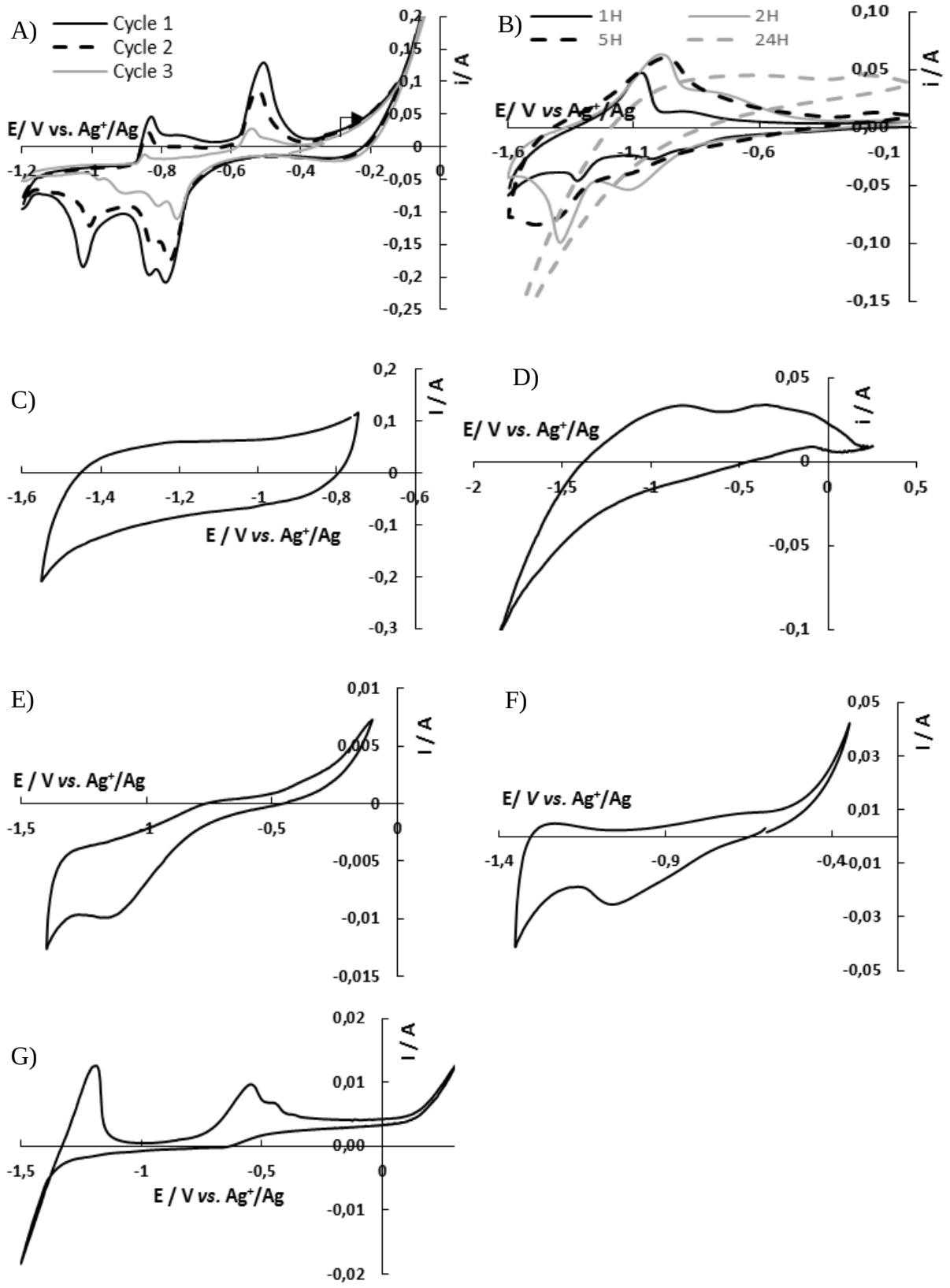


Figure 3-2 : Voltampérogrammes cycliques dans l'eutectique Li-K 62-38 %mol à 650 °C et une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} sous 100 %vol CO_2 sur une électrode en : A) cuivre, B) titane, C) tungstène, D) tantale, E) or, F) carbone graphite G) nickel.

2. Identification des pics de réduction et d'oxydation relatifs au CO_2

Plusieurs techniques électrochimiques ont été utilisées pour mener à bien l'étude des mécanismes. Tout d'abord, la voltampérométrie cyclique a été utilisée pour définir le système de réduction du CO_2 dans Li-K à 650 °C. La Figure 3-3 présente des voltampérogrammes cycliques sous différentes compositions atmosphériques, dans un mélange de CO_2/Ar en *vol* % ou P(CO_2) variant de 0,2 à 0,6 bar. La fenêtre électrochimique est comprise entre -1,9 et 0,5 V/ *vs* Ag^+/Ag, correspondant respectivement à la réduction des carbonates (réaction 3.14) et à leur oxydation (réaction 3.15) [6–10]. Cette fenêtre électrochimique est légèrement plus étendue par rapport à celle obtenue sur l'électrode en or ou en graphite, cela est due probablement à des surtensions plus élevées sur l'électrode de platine [4]. En augmentant la quantité de CO_2 dans l'atmosphère de travail, la densité de courant du pic cathodique, C_1, augmente en valeur absolue. Ce pic C_1 est donc directement lié à la réduction du CO_2 dissous dans le bain de carbonates fondus. Ce pic est associé à un ou deux pics en oxydation : le premier, noté A_1, apparait vers -0,9 V *vs* Ag^+/Ag et le second, A_2, vers -0,3 V *vs* Ag^+/Ag. Il est important de noter que leurs intensités augmentent également lorsque la teneur en CO_2 est accrue. Si le pic C_1 est clairement lié à la réduction du CO_2, le produit de la réaction peut être du carbone selon la réaction (3.13) ou CO selon la réaction (3.12) d'après la littérature. Il a été montré thermodynamiquement que les potentiels de réduction du CO_2 (E = -0,72V *vs* Li_2O/O_2) sont relativement proches de ceux relatifs aux ions carbonate (E = -1,06V *vs* Li_2O/O_2). Les carbonates peuvent également être réduits à la fois en carbone ou en monoxyde de carbone selon les réactions (3.14) et (3.11), cependant cette dernière réaction est thermodynamiquement moins favorable selon la littérature [1].

$$CO_3^{2-} + 2e^- \rightarrow CO + 2O^{2-} \qquad (3.11)$$

$$2CO_2 + 2e^- \rightarrow CO + CO_3^{2-} \qquad (3.12)$$

$$3CO_2 + 4e^- \rightarrow C + 2CO_3^{2-} \qquad (3.13)$$

$$CO_3^{2-} + 4e^- \rightarrow C + 3O^{2-} \qquad (3.14)$$

$$2CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + O_2 + 4e^- \qquad (3.15)$$

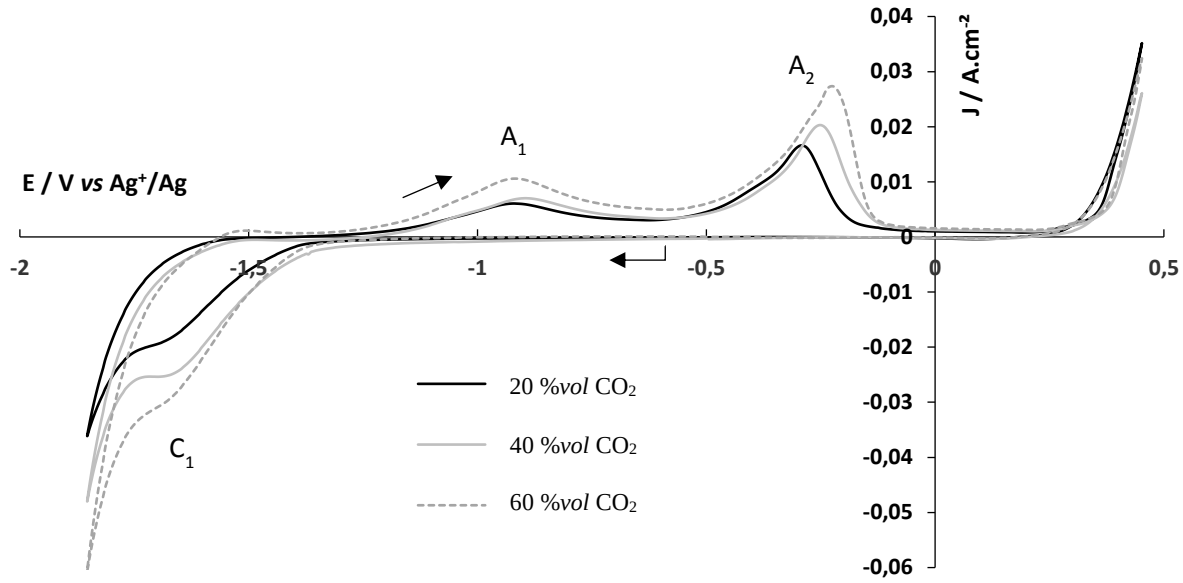


Figure 3-3 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode de platine dans Li-K 62-38 %mol, à 650 °C et une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} sous 20, 40 et 60 % vol CO_2.

Thermodynamiquement, la formation du carbone par réduction électrochimique est plus favorable dans les milieux moins oxoacides (faible en quantité de CO_2), tandis que la formation de CO est favorisée dans les milieux oxacides (fort en quantité de CO_2). Ces prévisions thermodynamiques ont été confirmées en traçant un voltampérogramme cyclique supplémentaire sous très faible quantité de CO_2 ($P(CO_2)$ = 0,01 bar), comme reporté sur la Figure 3-4 (courbe noire). Cela montre clairement que le premier pic d'oxydation A'_1 (vers -1,1 V *vs.* Ag^+/Ag) augmente fortement. On peut supposer que le pic A'_1 représente l'oxydation du carbone obtenu après la réduction des carbonates (limite de réduction) selon la réaction (3.14), ou la réduction du CO_2 (pic C'_1, Figure 3-4) selon la réaction (3.13), dans des conditions moins oxoacides. En effet, l'insert de la Figure 3-4 montre un décalage vers les potentiels plus réducteurs lorsque la pression partielle de CO_2 est réduite de 0,2 (courbe grise) à 0,01 bar (courbe noire). Ceci est en accord avec les prévisions thermodynamiques, en particulier l'équation de Nernst présentée dans le tableau 3-1. De plus, le croisement de la courbe lors du balayage retour (courbe noire Figure 3-4) est caractéristique d'un dépôt solide. Grâce à ces deux arguments, l'attribution du pic A_1' à la réaction d'oxydation du carbone est confirmée. En effet, Happiness *et al.* [5] ont étudié le dépôt de carbone sous atmosphère de CO_2 dans deux eutectiques de carbonates fondus, *i.e.* Li_2CO_3-K_2CO_3 (62-38 %mol) et Li_2CO_3-Na_2CO_3 (52-48 %mol) pour des températures comprises entre 540 °C et 700 °C, sur une électrode de platine. Ils ont observé le même pic A_1' correspondant à l'oxydation du carbone en carbonates. Afin de

prouver que l'oxoacidité joue un rôle sur le mécanisme de réduction, les potentiels des pics A_1 (-0.9 V) et A_1' (-1.1 V) peuvent être comparés. La différence est d'environ 200 mV, ce qui correspond aux potentiels théoriques pour les deux systèmes CO_2/CO et CO_2/C d'après le diagramme d'oxoacidité (Figure 3-1). En effet, pour P(CO) =10^{-1} bar, le potentiel du couple CO_2/CO à P(CO_2) = 0,2 bar est de -0.65 V tandis que celui du couple CO_2/C à P(CO_2) = 0,01 bar est de -0,85 V soit une différence de 0,2 V. Le pic A_1 devrait correspondre à l'oxydation du CO, comme Chery *et al.* l'ont montré sur une électrode d'or à des températures comprises entre 575 et 650 °C [11]. De plus sa forme semble correspondre à l'oxydation d'une espèce soluble. Néanmoins, le pic A_2, qui est plus étroit et présente une forme asymétrique, mérite une analyse plus approfondie avant d'être attribué.

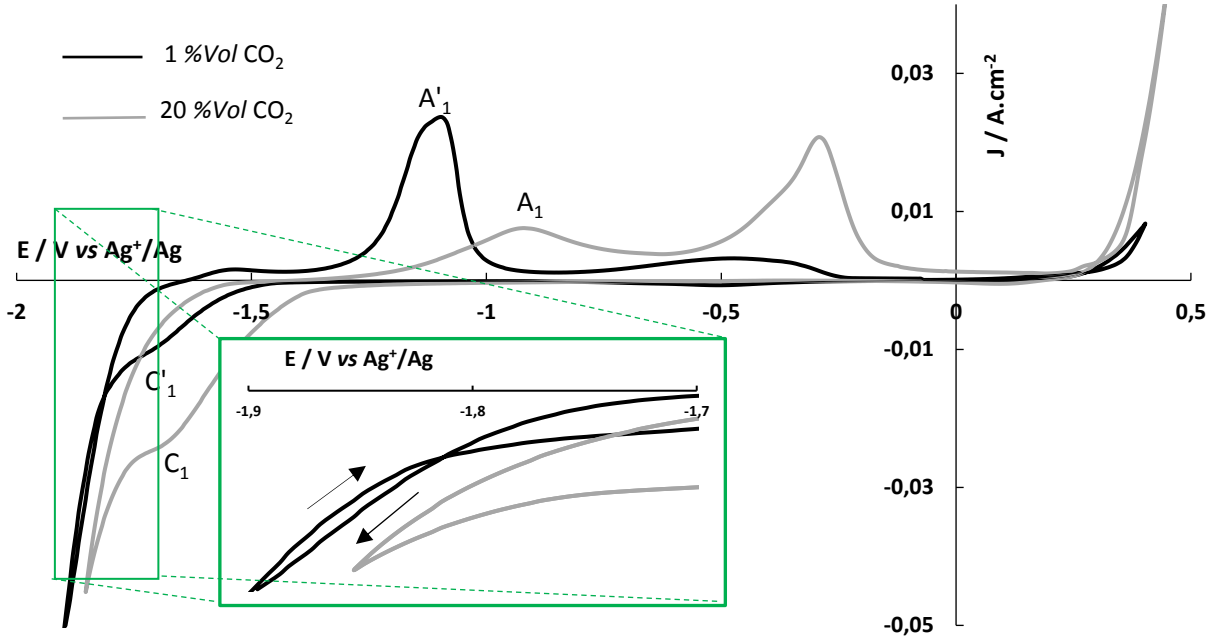


Figure 3-4 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C et 100 mV.s^{-1} sous 1 et 20 %vol CO_2.

Sur la Figure 3-5, différents voltampérogrammes cycliques ont été tracés, faisant varier la valeur du potentiel de réduction de -1,4 à -1,8 V *vs* Ag^+/Ag. En effet, lorsque le potentiel n'est pas suffisamment négatif pour atteindre la limite de réduction, aucun pic d'oxydation n'apparaît autour de -0,9 V vs Ag^+/Ag (pic A_1).

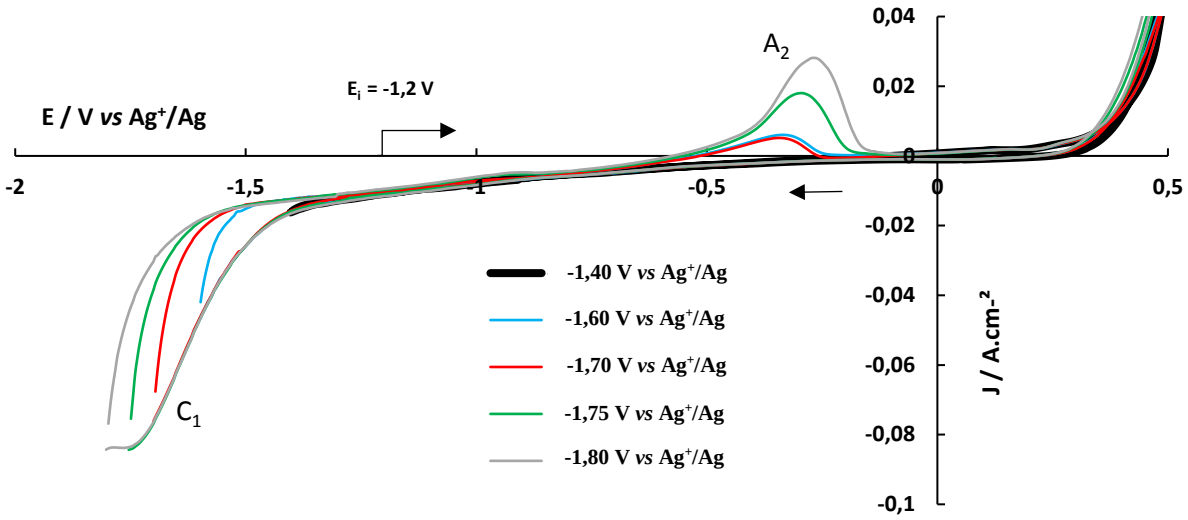


Figure 3-5 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode de platine dans Li-K 62-38 %mol à 650°C et 100 mV.s^{-1} sous 80 %vol. CO_2 entre 0,5 V et les potentiels indiqués.

La variation de la limite du potentiel en réduction de -1,4 à -1,8 V *vs* Ag^+/Ag affecte également le pic d'oxydation A_2, (Figure 3-5). Lorsque le potentiel de réduction est de -1,4 V vs. Ag^+/Ag (courbe en **gras** noir sur la Figure 3-5), soit avant la réduction de CO_2 (C_1), aucun pic d'oxydation n'a été observé. Lorsque le potentiel limite en réduction est plus réducteur (-1,6 ; -1,7 ; -1,75 et -1,8 V *vs* Ag^+/Ag), un pic d'oxydation d'intensité croissante (A_2) apparaît. Ainsi, cette réaction d'oxydation est liée au produit obtenu après réduction du CO_2. Pour confirmer cette observation, une microélectrolyse a été réalisée pendant 360 secondes à -1,6V *vs* Ag^+/Ag, potentiel correspondant à la réduction du CO_2 (C_1). Un voltampérogramme cyclique a été enregistré ensuite, en partant de E_i = -1,2 V *vs* Ag^+/Ag vers l'oxydation. Il a été superposé à un voltampérogramme cyclique sans électrolyse, comme illustré sur la Figure 3-6. La densité de courant relative au pic A_2 a été fortement augmentée après microélectrolyse, de 0,1 A.cm^{-2} à 0,5 A.cm^{-2}. Ceci montre que ce pic A_2 représente, peut-être, la réoxydation du composé produit par la réaction cathodique C_1.

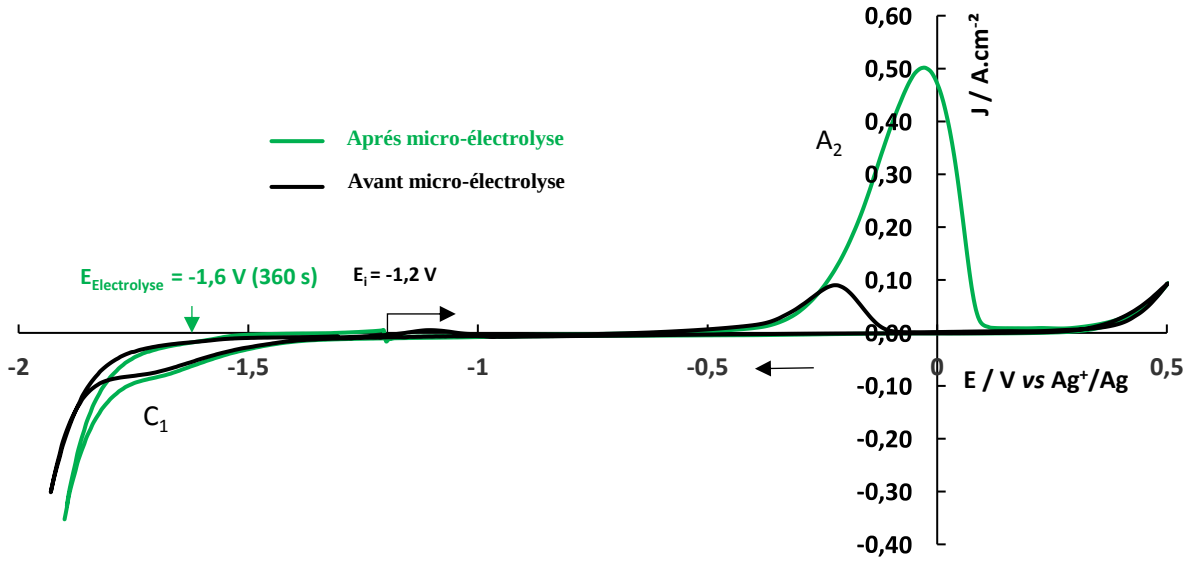


Figure 3-6 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C et 100 $mV.s^{-1}$ sous 100 %vol CO_2 : Avant électrolyse (courbe noire) et après électrolyse (courbe verte) à -1,6 V pendant 360 secondes.

Pour résumer, les expériences électrochimiques ont confirmé les prédictions thermodynamiques [2] , *i.e.* dans des conditions moins oxoacides, la réduction de CO_2 en C est favorisée, tandis que dans des conditions oxoacides (correspondant à la valorisation du CO_2 recherchée), la réduction de CO_2 en CO est favorisée. Deux pics d'oxydation peuvent être observés dans les deux cas : le premier est très probablement lié au CO soluble si P (CO_2) est suffisamment élevée (voir pic A_1) ou à l'oxydation du carbone précédemment obtenu à partir de la réduction du CO_2 ou du CO_3^{2-}, selon le potentiel, pour une très faible pression de CO_2 (pic A_1'). Le deuxième pic d'oxydation (pic A_2) est directement lié à l'oxydation du produit obtenu après réduction de CO_2 (pic C_1). Pour approfondir l'étude, d'autres expériences supplémentaires ont été menées.

3. Détermination du nombre d'électrons échangés

Afin d'analyser la nature des espèces mises en jeu, des analyses complémentaires ont été effectuées par voltampérométrie cyclique, notamment en faisant varier la vitesse de balayage. Elle est présentée sur la Figure 3-7 dans le cas d'un fil de platine plongé dans l'eutectique Li-K sous P (CO_2) = 0,1 bar à 650 °C.

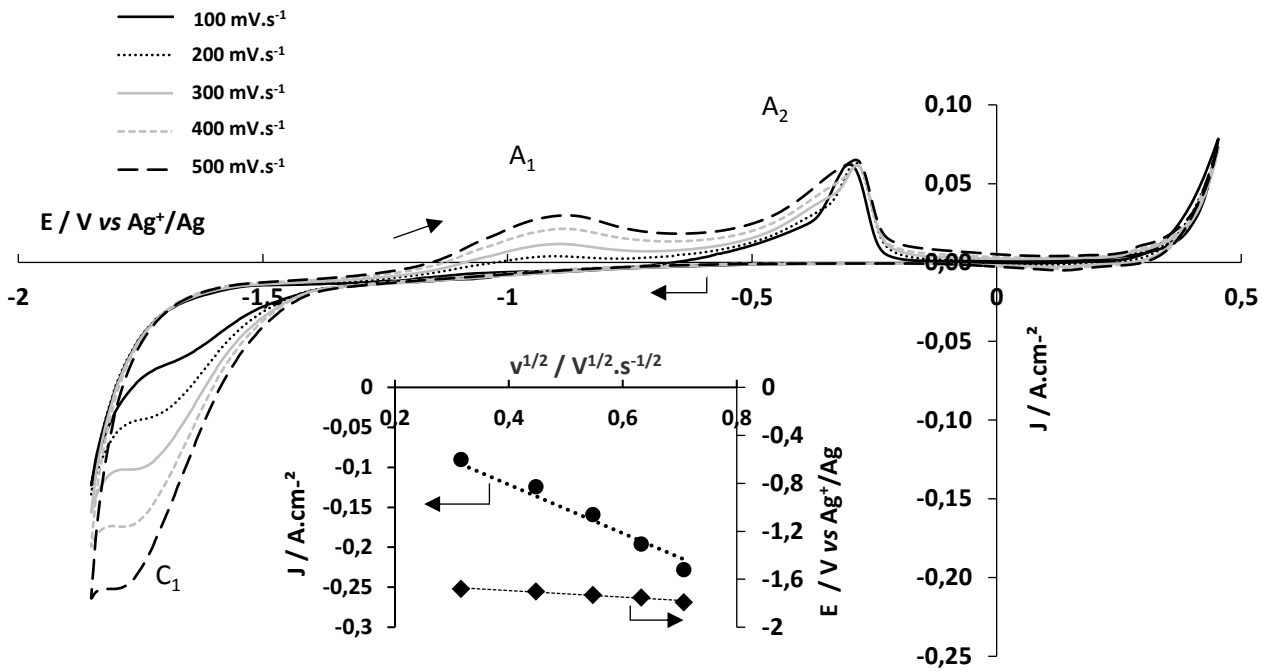


Figure 3-7 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C et 100 mV.s^{-1} sous 10 %vol CO_2 à différentes vitesses de balayages. Insert : variation de la densité de courant (axe de gauche) et du potentiel du pic de réduction (axe de droite) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Il est clair que la densité de courant augmente avec la vitesse de balayage pour les pics C_1 et A_1, tandis que le pic A_2 n'est pas influencé. Afin d'analyser davantage ces observations, l'insert de la Figure 3-7 représente la variation de la densité de courant et le potentiel de réduction du pic C_1 en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. L'ensemble de cette figure fait ressortir trois points importants :

- Le potentiel du pic cathodique C_1 est légèrement dépendant de la vitesse de balayage, ce qui est caractéristique d'un système quasi réversible ;

- La densité de courant du pic de réduction C_1 est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage. Cela confirme que la réduction de CO_2 est bien limitée par la diffusion. Ensuite, si le système redox réversible implique des espèces soluble/soluble, la densité de courant doit suivre la loi de Randles-Sevick (Équation (3.16)), alors que pour un système soluble / insoluble, la loi de Berzins et Delahaye doit être respectée (Équation (3.17)) [12] :

$$J_p = -0.446\ (nF)^{3/2}\ (RT)^{-1/2}\ D^{1/2}\ C_0\ \sqrt{V} \quad (3.16)$$

$$J_p = -0.610\ (nF)^{3/2}\ (RT)^{-1/2}\ D^{1/2}\ C_0\ \sqrt{V} \quad (3.17)$$

Avec,

J_p : la densité de courant ($A.cm^{-2}$)

n : le nombre d'électrons échangés

F : la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$)

C_0 : la concentration de soluté (mol cm^{-3})

R : la constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : la température (K)

D : le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$),

V : la vitesse de balayage ($V.s^{-1}$).

- De plus, vue la forme du pic A_2 symétrique et assez fine, ne variant pas avec la vitesse de balayage, cette oxydation devrait correspondre à celle d'une espèce solide ou fortement adsorbée à la surface.

Dans les équations mentionnées ci-dessus ((3.16) et (3.17)), il y a trois données inconnues : la concentration de CO_2 solubilisé dans les carbonates fondus, le nombre d'électrons et le coefficient de diffusion dans ces conditions expérimentales.

Afin de déterminer lequel des systèmes soluble/soluble ou soluble/insoluble correspond à la réduction de CO_2, la chronopotentiométrie apparaît comme la méthode la plus adaptée. En effet, en comparant le temps de transition de la réaction durant le courant imposé avec celui obtenu avec le courant inverse, il est possible de remonter à la nature du produit réduit à l'électrode (soluble ou insoluble) comme expliqué dans le chapitre 2. Malheureusement, les temps de transition obtenus sur platine (Figure 3-8) sont inférieurs à 0,5 secondes, ce qui rend l'exploitation de ce résultat difficile. Cependant, il est clair qu'un seul plateau est observé vers -1.6V *vs* Ag^+/Ag correspondant au potentiel de réduction du CO_2. Cela veut dire que cette dernière devrait se faire en une seule étape.

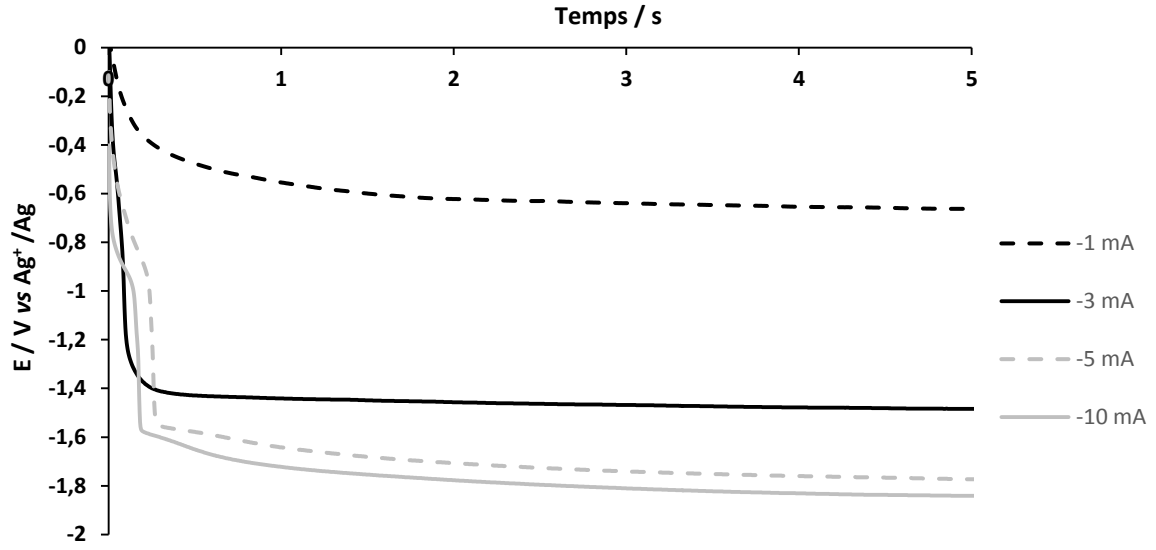


Figure 3-8 : Chronopotentiogrammes sur une électrode de platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 40 % vol CO_2 pour différentes intensités.

Meléndez-Ceballos *et al.* [13] ont étudié la réduction du CO_2 sur une électrode en or dans plusieurs milieux carbonates fondus et à différentes températures, dont dans des conditions identiques à celles étudiées dans ce travail (Li-K 62-38 %mol à 650 °C), *via* des mesures chronopotentiométriques. Les analyses des temps de transition ont montré, d'une part, que le système de réduction du CO_2 est soluble/soluble, et d'autre part, que la réduction simultanée des espèces électroactives diffusant dans les carbonates fondus et des espèces électroactives adsorbées est le mécanisme dominant.

Pour vérifier la présence d'une espèce adsorbée à la surface de l'électrode, la chronopotentiométrie à relaxation de potentiel a été mise en œuvre. Le principe et les résultats sont reportés sur la Figure 3-9. Elle consiste à polariser l'électrode avec un courant de -4 mA permettant la réduction du CO_2 pendant 20 secondes puis à mesurer le potentiel à circuit ouvert de l'électrode de travail en fonction du temps. Avant d'atteindre l'équilibre final (-0,6 V), un plateau de potentiel P_1 est observé lors de la relaxation à environ -1,2V *vs* Ag^+/Ag et qui dure 10 secondes. Ceci est typique de la présence d'une espèce fortement adsorbée à la surface et qui se comporte comme un solide.

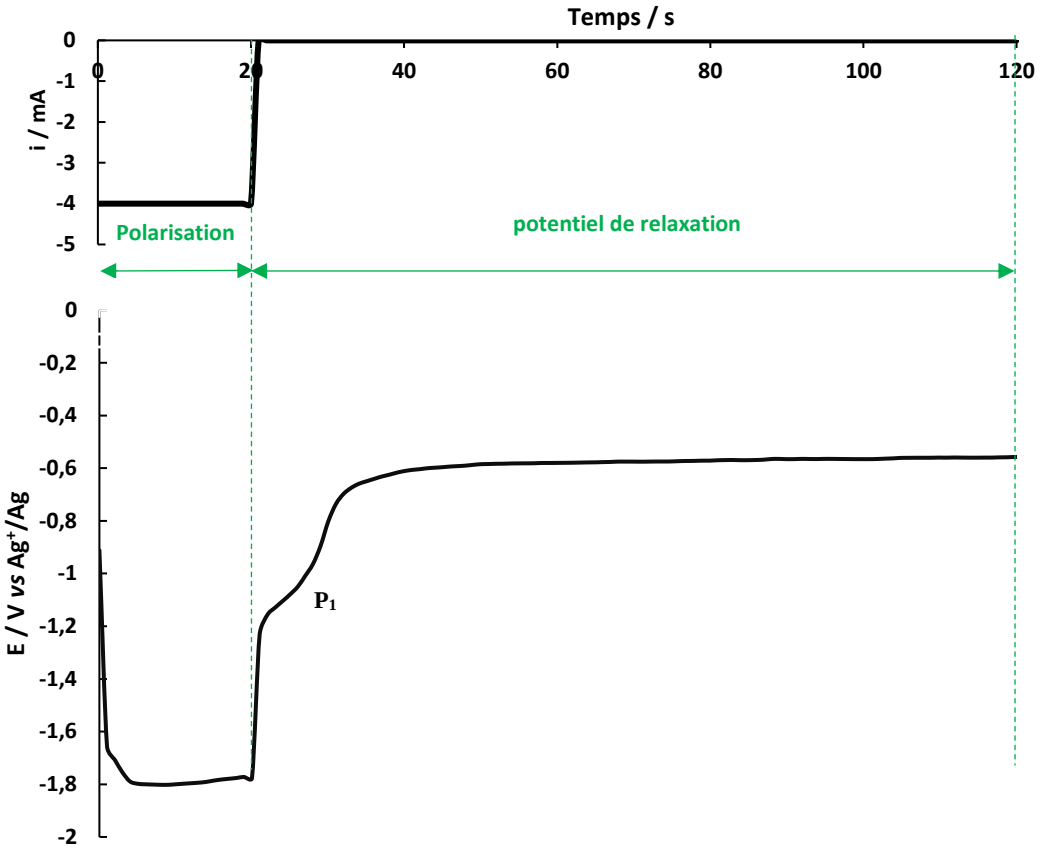


Figure 3-9 : Chronopotentiogrammes à relaxation sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 20 %vol CO_2 après 20 secondes de polarisation à -4 mA.

Afin de déterminer le nombre d'électrons échangés lors de la réduction de CO_2 observée sur la Figure 3-3 (pic C_1), la voltampérométrie à vague carrée a été utilisée en mesurant la largeur à mi-hauteur W.

$$W = 3.52\frac{RT}{nF} \qquad (3.18)$$

Avec,

W : la largeur à mi-hauteur (V)

R : la constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : la température (K)

n : le nombre d'électrons échangés

F : la constante de Faraday (96485 $C.mol^{-1}$)

La validité de l'équation (3.18) est vérifiée dans la gamme de fréquence de 9 à 64 Hz par la relation linéaire entre la densité de courant et la racine carrée de la fréquence (Figure 3-10). De plus, le potentiel du pic de réduction est indépendant de la fréquence indiquant que la réaction est quasi réversible. La largeur à mi-hauteur W est calculée en multipliant par deux la demi-largeur à mi-hauteur notée W' (W = 2W') sur le voltampérogramme (Figure 3-11).

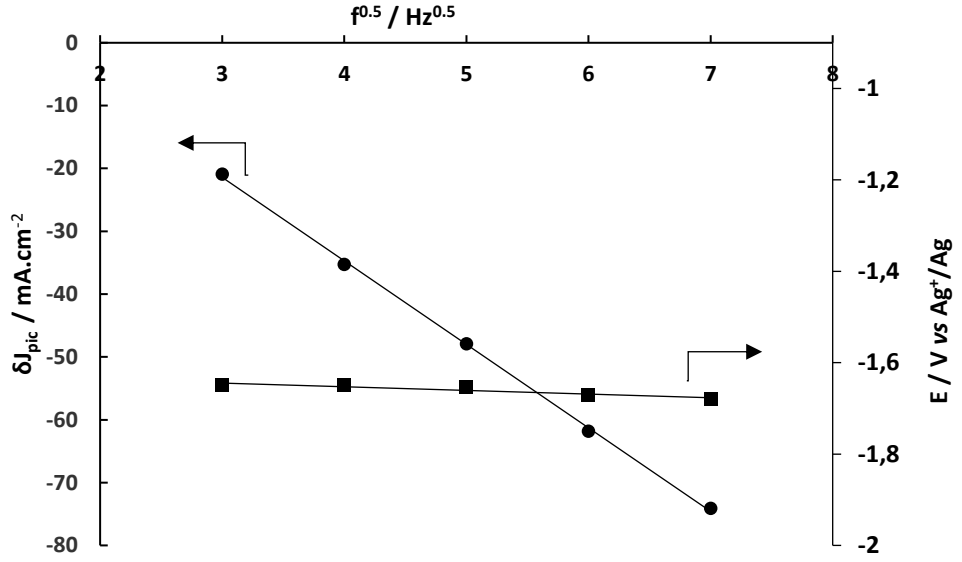


Figure 3-10 : Variation de la densité de courant (axe de gauche) et le potentiel du pic de réduction (axe de droite) en fonction de la racine carrée de la fréquence sur électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 20 %vol CO_2.

La Figure 3-11 présente un voltampérogramme à vague carrée obtenu sur platine pour un système Li-K à P (CO_2) = 0,2 bar à 650 °C à une fréquence de 16 Hz. Un seul pic E_p = -1,6 V *vs* Ag^+/Ag est observé. Il correspond au potentiel de demi-vague en voltampérométrie cyclique de C_1 (cf. Figure 3-3).

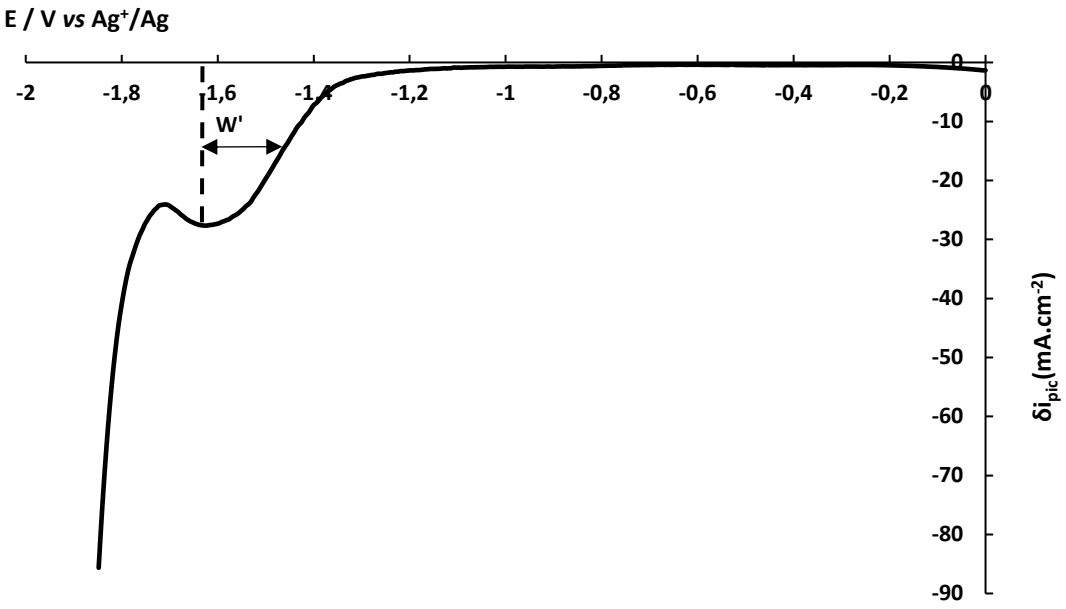


Figure 3-11 : Voltampérogramme à vague carrée sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 20 % vol CO_2.

Le pic obtenu devrait être symétrique pour un système soluble/soluble ou dissymétrique pour un système soluble/insoluble. Le dépôt de carbone (changement de phase à la surface de l'électrode) implique une surtension dite de nucléation : elle traduit une énergie supplémentaire non convertie en courant faradique qui doit être fournie au système pour la formation des premiers germes [14]. Cependant, le potentiel de réduction du solvant étant proche du potentiel du pic de réduction du CO_2 la symétrie du pic n'est pas observable.

La meilleure résolution pour le tracé a été observée pour une fréquence de 16 Hz. La valeur de la largeur à mi-hauteur (W = 2W') est de 300 mV ce qui correspond à un électron échangé après calcul selon l'équation (3.18). Cela confirme, dans les conditions analysées, la réduction du CO_2 en CO selon le mécanisme 1 (réactions (3.1) et (3.2)) et non le mécanisme 2 (réactions (3.1), (3.3) et (3.4)) comme décrit précédemment [11,15].

Dans l'hypothèse où le système serait soluble/insoluble, nous avons supposé que le pic était asymétrique, ce qui nous donne une largeur à mi-hauteur encore plus grande. Sachant que cette largeur est inversement proportionnelle au nombre d'électrons échangés (Équation (3.18)), ce dernier devrait être plus faible, donc une réaction de réduction du CO_2 avec un nombre d'électrons échangés inférieur à un. Ceci n'est pas le cas pour la réduction du CO_2 en C où le nombre d'électrons échangés est de quatre (réaction 3.13). En conséquence, ceci correspond bien à un système soluble/soluble, même si la solubilité du CO semble être 100 à 1000 fois inférieure à la solubilité du CO_2 dans les carbonates fondus (3.10^{-4} mol. Atm^{-1} L^{-1} contre $16{,}9.10^{-2}$ mol. Atm^{-1} L^{-1} à 750 °C) [16,17].

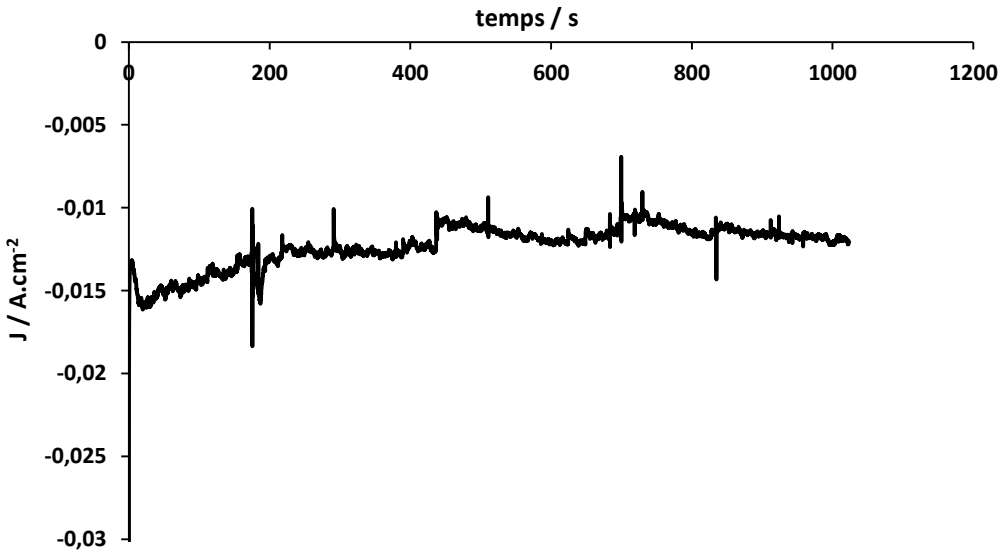


Figure 3-12 : Electrolyse à E = -1,6 V vs Ag^+/Ag sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650°C sous 100 %vol CO_2.

Afin de s'assurer que le produit de la réduction du CO_2 est le CO, nous avons effectué une électrolyse à un potentiel correspondant au potentiel de demi-vague de la réduction du CO_2. La Figure 3-12 représente la variation de la densité de courant au cours du temps en appliquant un potentiel de -1,6 V vs Ag^+ /Ag sur une électrode en platine et sous une pression de 1 bar. La densité de courant enregistrée correspond bien à celle observée en voltampérométrie cyclique et à vague carrée. Elle est de l'ordre de -15 $mA.cm^{-2}$. Des perturbations de signal instantanées allant de -8 $mA.cm^{-2}$ à -18 $mA.cm^{-2}$ sont également observées. Cela est dû à la production de bulles de gaz à la surface de l'électrode. Cette espèce gazeuse ne peut être produite que par une réduction électrochimique du CO_2.

Conclusion

La réduction électrochimique du CO_2 a été étudiée dans l'eutectique Li-K (62-38 %mol) à 650 °C sous différents pourcentages de CO_2. L'ensemble des résultats permet de montrer que :

- le platine présente plusieurs avantages par rapport aux autres métaux testés (Cu, Ti, Ta, W, Au) : inerte chimiquement sur la durée de nos analyses, les cinétiques y sont plus rapides et les courbes sont plus répétables ;

- pour des pressions de CO_2 inférieures à 0,01 bar (milieu peu oxoacide), le CO_2 peut être réduit en carbone, ce qui est en accord avec les prédictions thermodynamiques ;

- dans des conditions oxoacides (P (CO_2) > 0,1 bar), le CO_2 est réduit en CO à un potentiel proche de -1,6 V vs Ag^+/Ag ;

- la réduction du CO_2 est limitée par la diffusion et se produit en une seule étape en échangeant un électron, ce qui est en accord avec l'hypothèse d'une espèce intermédiaire CO_2^- déjà suggérée dans la littérature. Elle est suivie de sa transformation chimique en CO ;

- le CO produit par ce mécanisme de réduction est adsorbé à la surface de l'électrode ;

- le CO finit par être désorbé, solubilisé et libéré sous forme de gaz.

Pour conclure, la réduction du CO_2 est très sensible aux paramètres expérimentaux (oxoacidité, température, …), mais dans les conditions d'électrolyse MCEC le produit de cette réaction est bien le CO adsorbé, progressivement solubilisé et transformé en CO gazeux. Ceci est un résultat significatif au regard du processus de co-électrolyse de H_2O et du CO_2, et pourrait contribuer à un choix approprié d'électrocatalyseur. Ce travail a été valorisé dans un article publié dans IJHE (Electrochemical investigations on CO_2 reduction mechanism in molten carbonates in view of H_2O/CO_2 co-electrolysis [18]). L'utilisation du platine comme électrode de travail n'est intéressante qu'à des fins d'études fondamentales des mécanismes, mais devrait bien sûr être remplacée par une cathode à base de Ni pour les opérations réelles. Dans le chapitre suivant, l'analyse quantitative de la production de CO dans une cellule d'électrolyse type MCEC sera présentée, et en particulier, l'analyse *operando* par chromatographique gazeuse et par spectroscopie de masse sera détaillée.

Références

[1] Lorenz PK, Janz GJ. Electrolysis of molten carbonates: anodic and cathodic gas-evolving reactions. *Electrochimica Acta.*, Vol. 15, p 1025–35, 1970;

[2] Chery D, Lair V, Cassir M. CO_2 electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view. *Electrochimica Acta*., Vol 160, p 74–81, 2015.

[3] Luo Y-R. Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds. CRC Press; 2002.

[4] Chery D, Albin V, Lair V, Cassir M. Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates. *Int J Hydrog Energy* Vol 39, p 12330–9, 2014.

[5] C. Belhomme. Thèse de doctorat. 2000, Paris 6, France.

[6] Hughes MA, Allen JA, Donne SW. Carbonate Reduction and the Properties and Applications of Carbon Formed Through Electrochemical Deposition in Molten Carbonates: A Review. *Electrochimica Acta* 2015;176:1511–21.

[7] Yin H, Mao X, Tang D, Xiao W, Xing L, Zhu H, Capture and electrochemical conversion of CO_2 to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. *Energy Environ Sci* 2013;6:1538.

[8] Ingram MD, Baron B, Janz GJ. The electrolytic deposition of carbon from fused carbonates. *Electrochimica Acta 1966;11:1629–39.*

[9] Lantelme F, Kaplan B, Groult H, Devilliers D. Mechanism for elemental carbon formation in molecular ionic liquids. *J Mol Liq* 1999;83:255–69.

[10] Hughes MA, Allen JA, Donne SW. The properties and performance of carbon produced through the electrochemical reduction of molten carbonate: A study based on step potential electrochemical spectroscopy. *Electrochimica Acta* 2018;278:340–51.

[11] Chery D, Albin V, Meléndez-Ceballos A, Lair V, Cassir M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO_2 into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry. *Int J Hydrog Energy* 2016;41:18706–12.

[12] Zoski CG. Handbook of Electrochemistry. *Elsevier;* 2007.

[13] Meléndez-Ceballos A, Brouzgou A, Crapart C, Albin V, Lair V, Cassir M. Chronopotentiometric Approach of CO_2 Reduction in Molten Carbonates. *J Electrochem Soc* 2017;164:H5175–82.

[14] Nourry C, Massot L, Chamelot P, Taxil P. Data acquisition in thermodynamic and electrochemical reduction in a Gd(III)/Gd system in LiF–CaF_2 media. *Electrochimica Acta* 2008;53:2650–5.

[15] Peele WHA, Hemmes K, de Wit JHW. CO_2 reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture. *Electrochimica Acta* 1998;43:763–9.

[16] Meléndez-Ceballos A, Gürbüz E, Brouzgou A, Albin V, Ringuedé A, Lair V, et al. Input on the Measurement and Comprehension of CO_2 Solubility in Molten Alkali Carbonates in View of Its Valorization. *J Electrochem Soc* 2020;167:064504.

[17] Appleby AJ. Solubilities of Oxygen and Carbon Monoxide in Carbonate Melts. *J Electrochem Soc* 1980;127:1655.

[18] H. Meskine, V. Albin, M. Cassir, A. Ringuedé, et V. Lair, « Electrochemical investigations on CO_2 reduction mechanism in molten carbonates in view of H_2O/CO_2 co-electrolysis », *Int. J. Hydrog. Energy*,, 2020

CHAPITRE 4 : Étude des performances électrochimiques d'une cellule de pile, MCFC et d'électrolyse, MCEC. Analyse *operando* des gaz produits.

Introduction

Nous avons reporté dans le chapitre 3 les conditions de réduction du CO_2 sur une électrode en platine, en mettant en évidence les mécanismes réactionnels correspondants. Dans le chapitre 4, nous allons nous rapprocher des conditions expérimentales de dispositifs réels, en considérant les matériaux de l'état de l'art (électrodes poreuses à base de nickel, matrice en alumine et électrolyte fondu, eutectique de carbonates Li-K, (62-38 %mol) utilisées dans les cellules de type MCFC.

Sur la base d'une configuration classique, nous caractériserons les performances électrochimiques de la cellule notamment en utilisant une matrice et une feuille d'électrolyte fabriquées au sein de l'équipe. Aussi, nous étudierons la réversibilité du dispositif de type pile afin d'évaluer la possibilité de réaliser une électrolyse.

Enfin, les gaz produits seront détectés et analysés *operando* par spectrométrie de masse et chromatographie gazeuse.

I. Assemblage et mise en place de la cellule d'électrolyse

La cellule MCFC/MCEC est composée de deux électrodes à base de nickel (anode et cathode) séparées par une membrane poreuse en aluminate de lithium, appelée matrice, et imprégnée d'électrolyte. À ce stade, les matériaux utilisés ont été fournis par nos partenaires suédois (KTH, Suède) et coréens (KIST, Corée du sud). Ainsi nous avons utilisé une électrode à hydrogène, une à oxygène et une matrice dont les spécificités sont regroupées dans le tableau 4-1. Cette matrice poreuse, imprégnée d'électrolyte fondu, assure la tenue mécanique sans participer à la conduction ionique. L'imprégnation se fait au-delà de la température de fusion de l'électrolyte, à condition d'avoir optimisé la quantité d'électrolyte, présenté soit sous forme de pastille compactée, soit sous forme de feuille mince. Pour notre étude, nous nous sommes focalisés sur le principal eutectique à base de carbonate de lithium et de potassium, Li-K, 62-38mol%. À cet effet, il a été synthétisé et obtenu par coulage en bande selon un protocole mis en place au laboratoire lors de la thèse d'A. Melendez Ceballos, protocole que j'ai optimisé au cours de mon travail de thèse. Les détails sont présentés au chapitre 2.

Tableau 4-1 : Spécificités des matériaux d'électrodes et des matrices fournis par nos partenaires suédois KTH et coréens KIST.

Composants de la cellule	Electrode à hydrogène		Electrode à oxygène		Matrice	
Partenaire	**KIST**	**KTH**	**KIST**	**KTH**	**KIST**	**KTH**
Matériau	Ni + 5 %mas Al	Ni + 5 %mas Cr	NiO lithiée	NiO lithiée	$LiAlO_2$	$LiAlO_2$
Diamètre (mm)	20	19	20	19	36	25
Epaisseur (mm)	0,8	0,6	0,69	0,6	0,25	0,25
porosité (%)	64,6	53,7	63,4	76,9	62,8	51

Les tests de performances électrochimiques réalisés au laboratoire I2E/IRCP sont effectués dans un montage spécifique dans lequel l'électrode à hydrogène est nécessairement en haut de la cellule, et celle à oxygène sur le bas (Figure 4-1-A). J'ai également pu étudier les performances en Suède, au KTH sous la direction de Pr. Carina Lagergren, pendant trois mois (février-avril 2019, financement *via* une bourse Jean Walter Ellidja de l'Académie Française). Dans ce cas, la cellule est légèrement différente (Figure 4-1-B) et sera présentée rapidement.

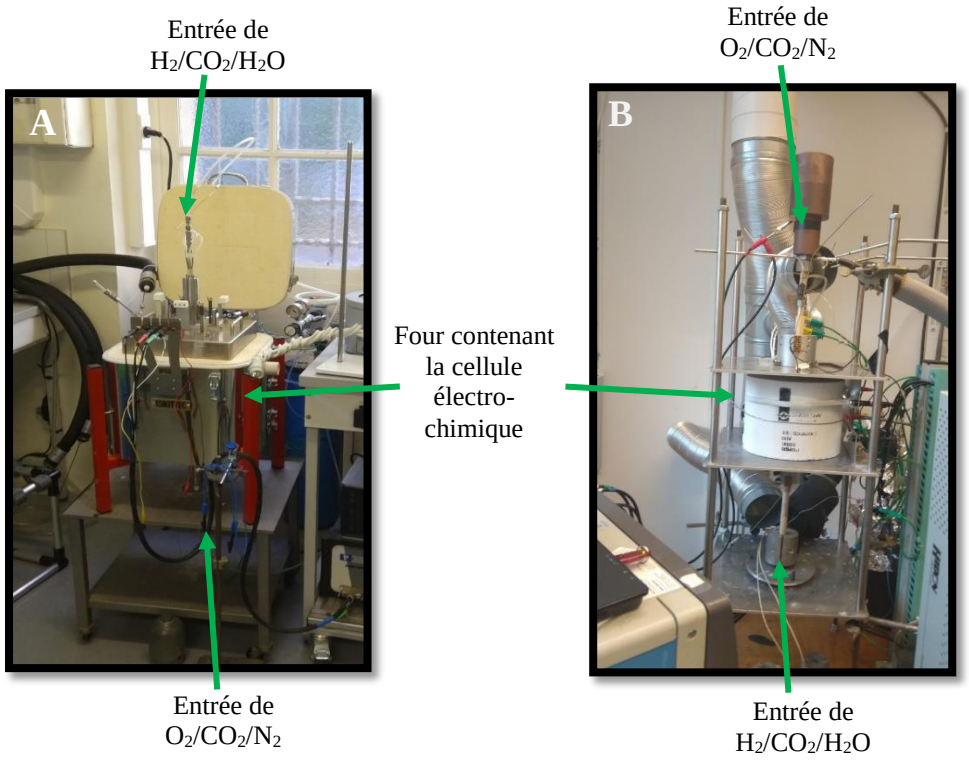


Figure 4-1 : Photo du montage utilisé : A- dans notre équipe, laboratoire I2E/IRCP, B- en Suède, laboratoire KTH.

1. Assemblage de la cellule

Afin d'assurer un fonctionnement correct de la cellule, il est indispensable de déterminer la quantité de carbonates nécessaire pour imprégner correctement la matrice d'alumine. En effet, une faible quantité de carbonate impliquera une conduction ionique faible et par conséquent des performances électrochimiques réduites. En revanche, un excès de carbonate causera une perte de ces performances à cause de la création d'une couche résistive d'électrolyte [1].

Il est donc primordial de calculer les ratios matrice/électrolyte pour assurer un remplissage adéquat de la matrice et des électrodes. Les détails de ce calcul sont présentés en annexe A, Le fonctionnement de la MCFC exige une imprégnation de l'anode de 20 %vol, une imprégnation de la cathode de 40 %vol et une imprégnation de la matrice de 100%vol. Globalement, il faut retenir qu'expérimentalement, le rapport carbonate /matrice doit toujours être supérieur à 100 %vol. Pour notre cellule, ce rapport est en général de 120 %vol.

Dans le cadre de la thèse de A. Meléndez-Ceballos [2], les premiers tests de la cellule complète en mode pile (MCFC) ont été réalisés, ce qui a permis de valider le nouveau dispositif mis en place. Les performances électrochimiques obtenues étaient proches des valeurs de la littérature (0,98 V contre 1,09 V pour l'OCP et 145 $mA.cm^{-2}$ contre 160 $mA.cm^{-2}$ pour la densité de courant à 0,7 V). L'objectif ici est donc d'améliorer ces performances et de faire une étude plus approfondie des phénomènes mis en jeu (notamment par spectroscopie d'impédance électrochimique), de s'assurer de la réversibilité de la cellule en modes pile et électrolyse, de sa durabilité et enfin, d'analyser *operando* les gaz produits en particulier lors de l'électrolyse.

2. Mise au point de la cellule complète

Dans un premier temps, mon travail a consisté à améliorer la configuration de la cellule définie et testée avant mon arrivée. Pour cela, il faut rappeler les points importants ou bloquants dans une telle cellule. Tout d'abord, le rendement d'une pile à combustible est lié directement aux vitesses des réactions anodique et cathodique (activation), aux concentrations des réactifs autour des électrodes (diffusion) et finalement à la résistance interne (matrice, électrolyte et électrode). Dans des piles à carbonates fondus, les pertes des performances électrochimiques liées à l'activation sont minimisées grâce à l'activation thermique en fonctionnant à haute température ainsi que par l'utilisation d'électrodes à base de nickel qui est un bon catalyseur des réactions électrochimiques. Cependant, les pertes électrochimiques liées à la diffusion sont

observées lorsque la consommation des réactifs est limitée par le débit des gaz. Ces deux types de perte de rendement ne pourront pas être empêchés en modifiant uniquement la configuration de la cellule. En revanche, la chute ohmique est associée à la résistance interne causée par la matrice/électrolyte principalement. Pour une distribution des équipotentielles rectiligne la résistance interne est proportionnelle à l'épaisseur de la matrice/électrolyte selon la relation suivante.

$$R = \frac{e}{\sigma S} \qquad (4.1)$$

Avec,

e : L'épaisseur de l'électrolyte/matrice en cm

S : La surface de contact électrolyte/électrode en cm^2

σ : La conductivité en $S.cm^{-1}$

R : La résistance en ohm

D'après l'équation (4.1), il est clair que la diminution de l'épaisseur de la matrice diminuera la résistance interne et par conséquent les pertes par chute ohmique. D'un point de vue théorique, l'utilisation d'une seule matrice semble une solution optimale pour minimiser la chute ohmique. Cependant, le risque du passage de gaz d'un compartiment à l'autre (phénomène de Cross Over) est grand à cause de la fragilisation de la tenue mécanique de la matrice. Par conséquent, si dans un premier temps la cellule comportait trois feuilles de matrice (Configuration a), Figure 4-2), nous avons réduit ce nombre de feuilles à 2 (Configuration b), Figure 4-2). C'est aussi le cas dans la configuration c), utilisée uniquement sur le montage suédois. Dans ce dernier cas, l'électrolyte n'est pas constitué de feuilles mais d'une pastille compactée. Pour le montage local, il n'a pas été possible techniquement d'utiliser une telle pastille pour le moment. C'est pourquoi j'ai utilisé des feuilles d'électrolyte synthétisées puis mises en forme par coulage en bande.

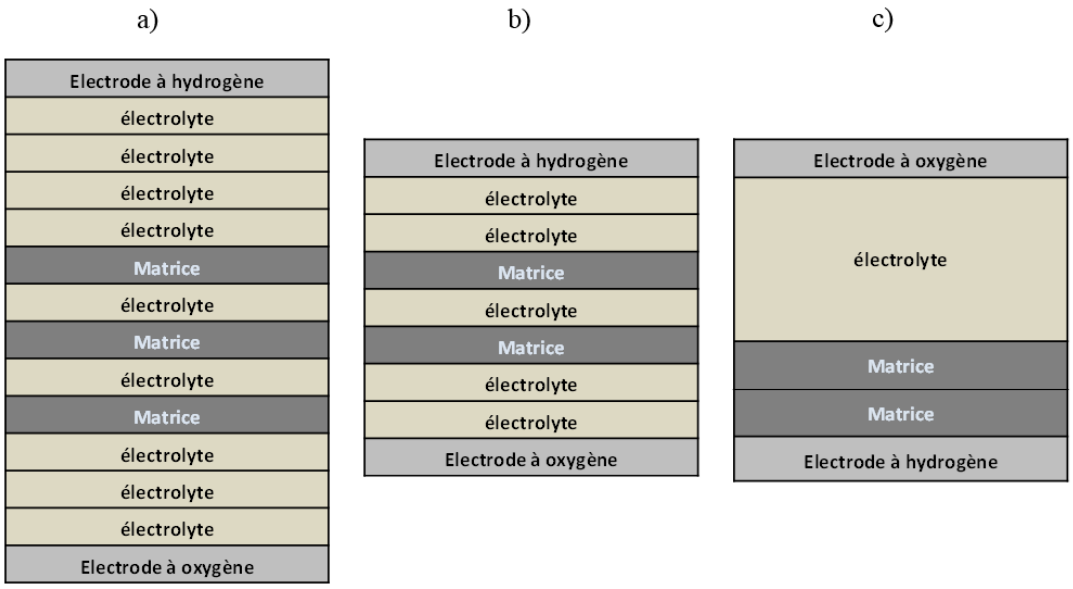


Figure 4-2 : Configurations de la cellule complète utilisées dans le laboratoire I2E/IRCP a) , b) et dans le laboratoire suédois c).

Afin de choisir la configuration optimale entre a) et b) et notamment la cellule la moins résistive, des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées Un test de linéarité a été réalisé entre 10 et 300 mV d'amplitude. Ceci est vérifié entre 50 mV et 250 mV (Figure 4-3).

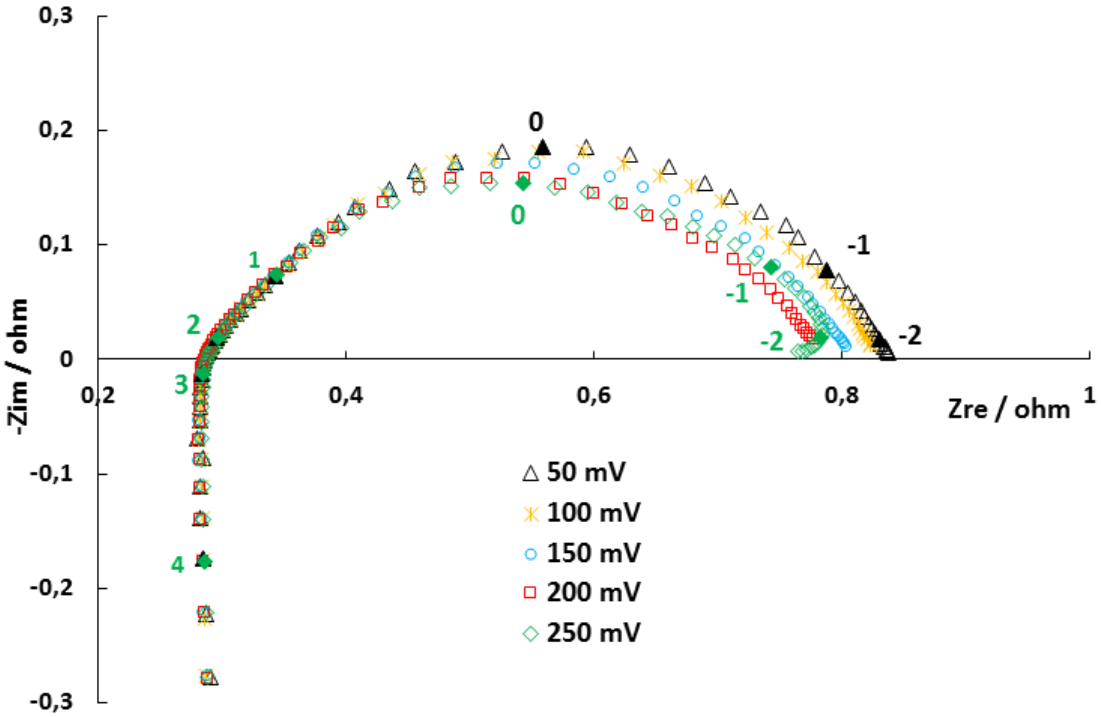


Figure 4-3 : Diagrammes d'impédance enregistrés à l'OCP pour des amplitudes de signal variant entre 50 et 250 mV sous H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à H_2 et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à O_2. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade).

Ainsi, la Figure 4-4 présente les diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist obtenue à 650°C et sous H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) dans le compartiment de l'électrode à H_2 et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) dans le compartiment de l'électrode à O_2, pour une fréquence balayée entre 10^5 et 10^{-3} Hz.

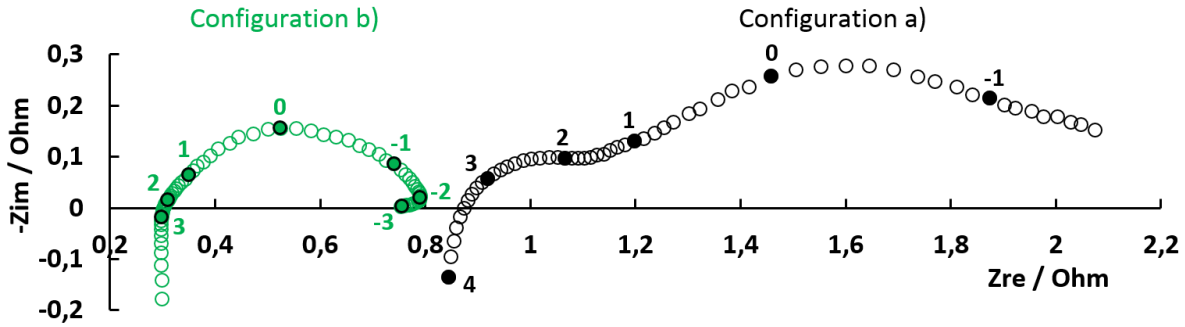


Figure 4-4 : Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist obtenus avec la configuration a) et b) de la (Figure 2)à 650°C sous H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à H_2 et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à O_2 avec une amplitude de 250 mV. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences(11 points par décade).

Ces mesures mettent clairement en évidence la différence de comportement entre les deux configurations pour l'assemblage matrice/électrolyte, mais également sur la réponse de l'ensemble de la cellule. La configuration b) permet de réduire d'un facteur 3 environ la résistance interne (intersection avec l'axe des abscisses aux plus hautes fréquences considérées), passant de 0,9 Ohm à 0,3 Ohm lorsque le nombre de feuilles de matrice passe de 3 à 2, respectivement. Le même gain est observé sur la résistance totale de la cellule (intersection avec l'axe des abscisses aux plus basses fréquences considérées). Par conséquent, nous adopterons une configuration à deux matrices pour la suite des analyses.

3. Performances électrochimiques en mode pile (MCFC)

Désormais, nous devons vérifier les performances électrochimiques de nos cellules. Pour cela nous avons réalisé deux types de mesure. Tout d'abord nous avons suivi le potentiel à circuit ouvert de la cellule en fonction du temps afin de mesurer la force électromotrice de la pile et sa stabilité, puis nous avons tracé des courbes intensité-potentiel afin de déterminer les performances électrochimiques de la cellule en termes de densité de puissance.

On rappelle que pour une pile, il est aisé de prédire la valeur théorique de la force électromotrice, à partir des données thermodynamiques et en particulier la relation de Nernst. En effet, pour notre système, l'hydrogène s'oxyde selon la réaction (4.2) dans le compartiment de l'électrode à H_2 (l'anode de la pile) alors que l'oxygène se réduit avec le dioxyde de carbone dans le compartiment de l'électrode à O_2 (la cathode de la pile) selon la réaction (4.3).

$$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2(\text{anode}) + 2\,e^- \qquad (4.2)$$

Le potentiel de Nernst, E, correspondant à la réaction (4.2), en fonction des pressions partielles des gaz et l'activité des carbonates est :

$$E_{Anode} = E^0_{Anode} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P(CO_2)_{Anode}.P(H_2O)}{P°.P(H_2).a_{CO_3^{2-}}}$$

Avec,

P^0 : La pression standard (1 bar),

T : La température en K

R : La constante des gaz parfaits, 8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$

F : La constante de Faraday, 96485 $C.mol^{-1}$

$$\frac{1}{2}O_2 + CO_2(\text{cathode}) + 2\,e^- \rightarrow CO_3^{2-} \quad (4.3)$$

Le potentiel de Nernst correspondant à la réaction (4.3) est :

$$E_{Cathode} = E^0_{Cathode} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P(CO_2)_{Cathode}.P(O_2)^{1/2}}{P^{\circ 3/2}.a_{CO_3^{2-}}}$$

La réaction globale de la pile est :

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 + CO_2(cathode) \rightarrow H_2O + CO_2(anode) \quad (4.4)$$

La force électromotrice, emf, peut être calculée selon la relation suivante (4.5) :

$$E_{Cathode} - E_{Anode} = \text{emf} = \text{emf}^0 + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P(H_2)P(O_2)^{1/2}}{P(H_2O).P^{\circ 1/2}} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{P(CO_2)_{Cathode}}{P(CO_2)_{Anode}} \quad (4.5)$$

L'emf° standard a été calculée selon la relation suivante (4.6) :

$$\text{emf}^0 = 1{,}2723 - 2{,}7645 * 10^{-4}\,T \text{ [3]} \quad (4.6)$$

Afin de vérifier la valeur de la cellule testée, le potentiel à circuit ouvert (OCP) est enregistré au cours du temps. Ainsi, la Figure 4-5 présente le potentiel à circuit ouvert (OCP) en fonction du temps sous un mélange de gaz H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à hydrogène Ni et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à oxygène NiO à 650 °C.

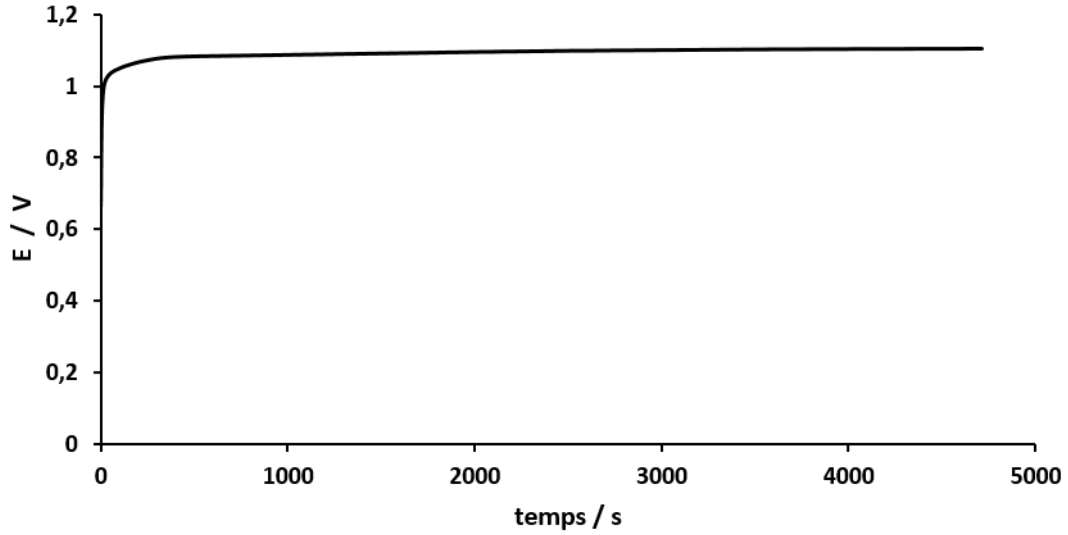


Figure 4-5 : Potentiel à circuit ouvert (OCP) au cours du temps sous un mélange de gaz H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à hydrogène Ni et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à oxygène NiO à 650 °C.

Nous pouvons constater que la valeur de l'OCP est rapidement constante et stabilisée à 1,09 V. Cette valeur est cohérente avec la valeur théorique 1,14 V déterminée à partir de l'équation de Nernst en mode pile (Équation (4.5)).

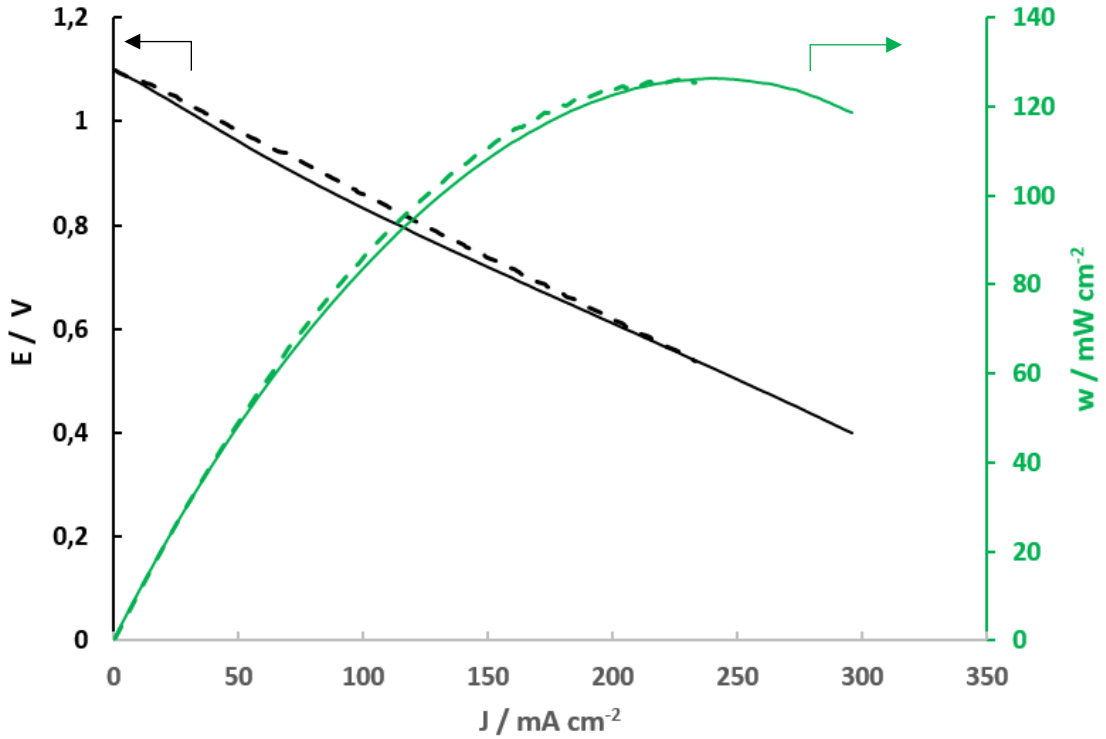


Figure 4-6 : Courbes I-V (courbes noires) et densités de puissance (courbes vertes) après stabilisation, à 10 mV/s et à 650 °C ; sous atmosphère H_2-CO_2-N_2 (64-16-20 %vol) à l'électrode à H_2 (Ni+5%mas Al) et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à O_2 (NiO) obtenues au sein de I2E/IRCP (trait continu) et au sein du laboratoire suédois (traits pointillés).

Les courbes I-V et les densités de puissances ont été ensuite enregistrées dans les mêmes conditions de température et d'atmosphère que l'OCP, après stabilisation de ce potentiel avec deux types de cellule suivant les configurations b) et c), et dans les deux dispositifs, I2E/IRCP et KTH respectivement. Les résultats sont reportés dans la Figure 4-6, regroupant les performances électrochimiques obtenues au sein de notre laboratoire I2E/IRCP (courbes en traits continus) et celles obtenues dans le laboratoire suédois KTH (courbes en pointillés). Les résultats dans les deux cas sont quasi-identiques :

- L'OCP est de 1,09 V dans les deux cas

- La densité de courant de la pile pour un point de fonctionnement de 0,7 V est de 163 mA.cm^{-2} et la densité de puissance est de 114 mW.cm^{-2}.
- La densité de puissance maximale est de 126 mW.cm^{-2} et elle est atteinte à 0,5 V.

À ce stade, la cellule est mise au point et les performances électrochimiques sont cohérentes avec la littérature [4]–[6]. D'autres cellules ont donné des performances un peu plus faibles (115 mW.cm^{-2} au lieu de 126 mW.cm^{-2} comme puissance maximale par exemple). C'est le cas notamment pour la cellule qui a servi dans la suite de ce chapitre pour laquelle l'étude de la durabilité et l'étude de la réversibilité de la cellule MCFC ont été réalisées.

4. Réversibilité et durabilité de la cellule

La cellule unitaire fabriquée à partir des matériaux de l'état de l'art présente des performances en mode pile à combustible cohérentes avec celles de la littérature dans les mêmes conditions. L'objectif est donc de considérer les potentialités de cette même cellule en mode électrolyse. Afin de s'assurer de la réversibilité de la cellule entre le mode pile (MCFC) et le mode électrolyse (MCEC), les courbes de polarisation sont tracées pour des potentiels allant de 1,4 à 0,5 V, avec un balayage continu permettant le passage d'un mode à l'autre, avec les mêmes compositions d'atmosphère, comme le montre la Figure 4-7. Ces courbes sont tracées au démarrage de la cellule (courbe noire continue) puis après 1630 h de fonctionnement (courbe noire pointillée). Dans les deux cas, les mesures sont réalisées à 650 °C et sous un mélange de gaz H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à hydrogène Ni et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à oxygène NiO, quel que soit le mode de fonctionnement. On constate sur la Figure 4-7 que dans les deux cas, il y a continuité de la courbe de polarisation au voisinage de l'OCP en passant du mode électrolyseur (MCEC, pour les densités de courant négatives) au mode pile (MCFC, pour les densités de courant positives). Cela met en évidence la possibilité de faire fonctionner la cellule de carbonates fondus de manière réversible et cela jusqu'à presque 68 jours.

Cependant, les performances électrochimiques dans les deux modes, pile et électrolyseur, ont chuté. Côté pile, la valeur de l'OCP est passée de 1,09 V à 1,02 V, la densité de courant à 0,7 V a été divisée par 3 (de 145 mA.cm^{-2} à 50 mA.cm^{-2}) ainsi que la densité de puissance maximale (de 115 mW.cm^{-2} à 45 mW.cm^{-2}).

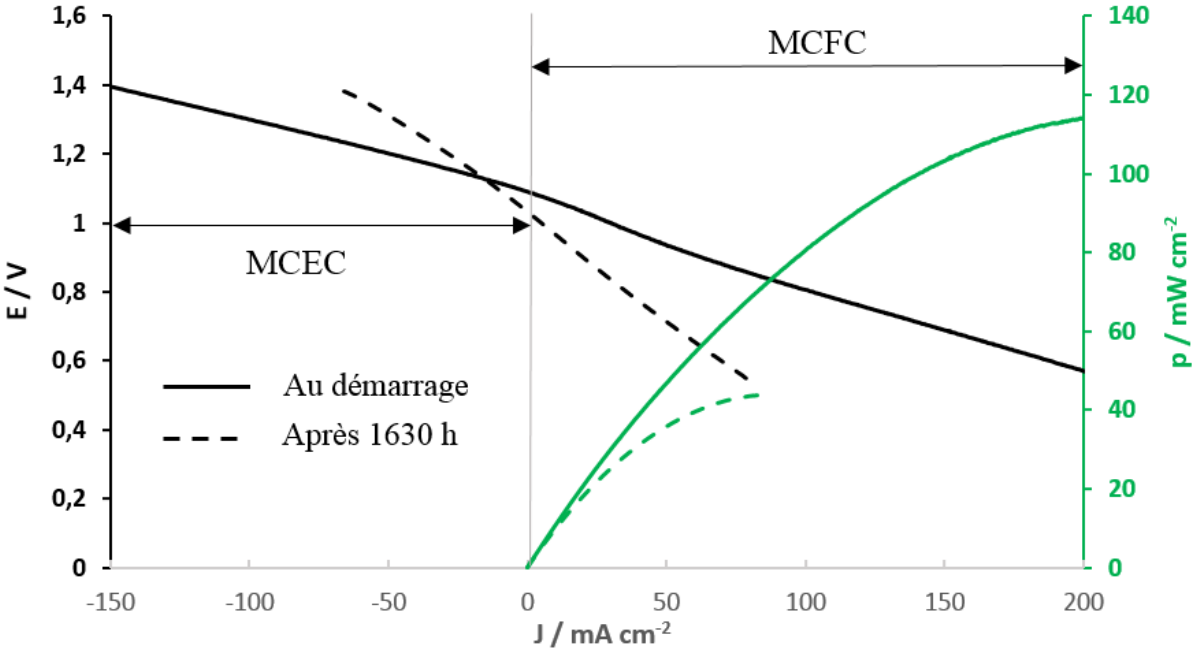


Figure 4-7 : Courbes I-V (courbes noires) et densités de puissance (courbes vertes) au démarrage (courbe en traits continus) et après 1630 h de fonctionnement (courbe en pointillés) avec un balayage compris en 1,4 et 0,5 V à 10 mV.s^{-1} , 650 °C et sous un mélange de gaz H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à hydrogène Ni et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à oxygène NiO.

Coté électrolyseur, une valeur de potentiel de 1,3 V au lieu de 1,2 V doit être appliquée afin d'obtenir une densité de courant de -50 mA.cm^{-2}, ce qui représente une surtension, donc un coût énergétique, de 100 mV.

Ces chutes de performances sont non négligeables et afin de mieux comprendre le comportement de la cellule complète et sa réversibilité, des mesures d'impédance ont été réalisées à 650°C et sous un mélange de gaz H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à hydrogène Ni et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à oxygène NiO comme illustré sur le diagramme de Nyquist (Figure 4-8).

Ainsi, une surtension de 0,15 V a été appliquée par rapport à l'OCP (OCP+0,15V /courbe grise) pour simuler le mode électrolyse, de la même manière le mode pile a été simulé en appliquant une surtension de -0,15 V par rapport à l'OCP (OCP-0,15 V /courbe noire). La courbe obtenue à l'OCP est représentée quant à elle par la courbe verte sur cette même Figure. Une première analyse rapide permet de déterminer la résistance totale du système, R_{tot}. Celle-ci est de 0,76 Ω en mode électrolyse, de 0,81 Ω à l'OCP et de 1,02 Ω en mode pile. Concernant la résistance interne, aucune modification n'est à noter, elle reste de 0,23 Ω dans tous les cas.

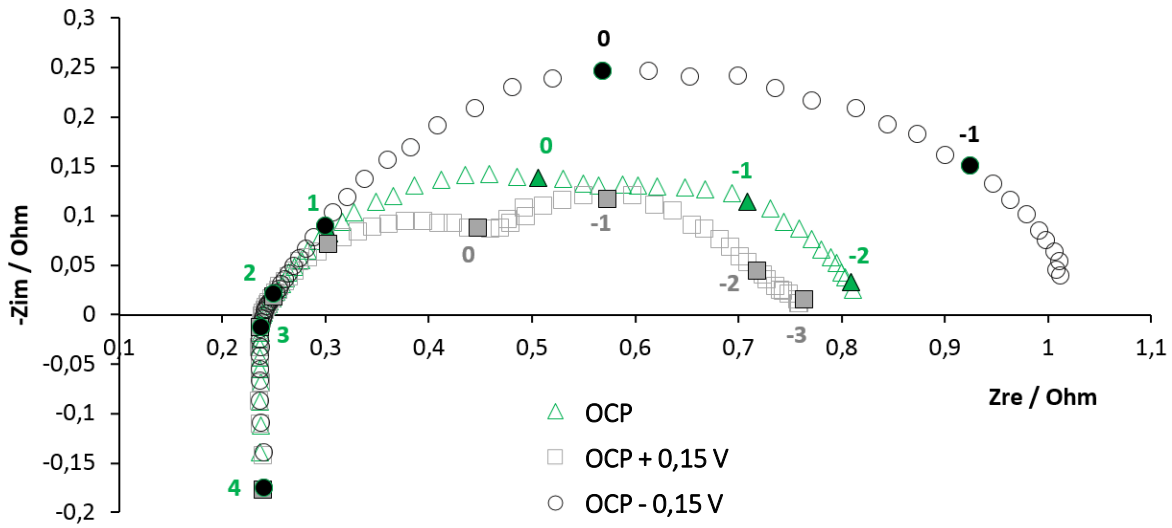


Figure 4-8 : Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP,en mode electrolyse (OCP+0,15 V) et en mode pile (OCP-0,15 V) à 650 °C et sous un mélange de gaz 64-16-20 %vol H_2-CO_2-H_2O à l'électrode à hydrogène Ni et 15-30-55 %vol O_2-CO_2-N_2 à l'électrode à oxygène NiO, pour une amplitude de signal appliquée de 250 mV. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences.

Il est important de souligner à ce stade de l'étude que nous n'avons pas décomposé les diagrammes d'impédance de la cellule complète, ce qui aurait pu permettre de déterminer le nombre de contributions constituant notamment les phénomènes interfaciaux, que ce soit à l'interface électrolyte/matrice – électrode ou électrode/gaz. Par ailleurs, dans la suite de cette partie, nous ne pourrons discuter que qualitativement la sensibilité de la cellule aux modifications de la composition des gaz, notant que nous avons gardé la même amplitude de signal de 250 mV que celle définie précédemment pour déterminer la meilleure configuration de cellule, et qui ne correspond pas nécessairement aux meilleures conditions de linéarité dans le cas des études sur cellules complètes. Tous les diagrammes d'impédance ayant été mesurés dans ces mêmes conditions, nous nous permettrons de souligner certaines tendances.

Conformément à la litterature [6], [7], il s'avère que la résistance totale de la cellule est plus faible en mode électrolyse qu'en mode pile et qu'à l'OCP, et donc que la cellule présente une polarisation plus faible pour la réduction de l'eau et/ou CO_2.

L'ensemble des résultats est récapitulé dans le tableau 4-2.

Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des performances électrochimiques de la cellule au démarrage et après 1630 h de fonctionnement.

	Mode pile MCFC		**OCP (V)**	**Mode électrolyseur MCEC**
	P_{max} ($mW.cm^{-2}$)	I / $mA.cm^{-2}$ à 0,7V		E / V à -50 $mA.cm^{-2}$
Au démarrage	115	145	1,09	1,2
Après 1630 h	45	50	1,02	1,3
R_{tot} / Ohm	1,02		0,81	0,76

Si les performances électrochimiques au démarrage sont en accord avec la littérature, ce n'est plus vrai après 68 jours de fonctionnement. Hu *et al.* [8] ont étudié la durabilité de la cellule en mode électrolyse pendant 2165 h à une température de 650 °C, montrant que le potentiel reste stable sous une densité de courant de -160 mA.cm². Il est important de souligner ici que les auteurs ont dû ajouter de l'électrolyte plusieurs fois au cours de leur étude, ce qui a permis de stabiliser les performances obtenues. Jeong Lee *et al.* [9] ont démontré, dans des conditions extrêmes, une perte de carbonate de 0,0072 grammes par heure due à la vaporisation de l'électrolyte dans le cas des milieux Li-K à 800 °C, qui doit être compensée par un ajout d'électrolyte régulier.

Notre configuration ne nous permet pas d'ajouter de l'électrolyte *operando*, cela pourrait expliquer les pertes de performances, à la fois dans les modes MCFC et MCEC, au cours du temps. Par ailleurs, la dégradation pourrait également être attribuée au dépôt de carbone provoqué par une électrolyse plus exhaustive. En effet, dans le chapitre 3, il a été montré thermodynamiquement que la différence de potentiel entre la réduction du CO_2 en CO et du CO_2 en C peut varier d'environ 200 mV à environ 600 mV dans ce mélange de carbonates fondus à 650 °C, en fonction principalement de la pression partielle de CO_2 (ici moins de 1 bar) et la pression partielle de CO. La valeur de cette dernière est supposée être comprise entre 0,1 et 10^{-2} bar, selon les conditions expérimentales. Néanmoins, il a été impossible d'observer la formation ou non de carbone, par analyse *ex situ* de la cellule après le test. En effet, les deux coupelles de porte-cellule sont collées après la fusion des carbonates et il a été impossible de les séparer pour récupérer les électrodes sans une attaque à l'acide nitrique.

5. Analyse de sensibilité aux gaz réactifs

Afin de mieux comprendre le comportement de la cellule dans les deux modes de fonctionnement, pile/électrolyse, l'influence des gaz ($CO_{2,Ni}$, H_2, $CO_{2,NiO}$ et O_2) a été étudiée en traçant les courbes de polarisation et en réalisant des analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique, à 650 °C. L'ensemble des gaz utilisés et leur composition volumique sont reportés dans le tableau 4-3.

Tableau 4-3 : Compositions volumiques des atmosphères cathodique et anodique.

	Pourcentage des gaz (%vol)						
	Composition de l'électrode à $H_{2,Ni}$				Composition de l'électrode à $O_{2,NiO}$		
	H_2	CO_2	H_2O	N_2	O_2	CO_2	N_2
Standard	64	16	20	0	15	30	55
Influence d'O_2	64	16	20	0	**5**	30	65
					15	30	55
					30	30	45
Influence de CO_2 (O_2/NiO)					15	**5**	80
					15	**15**	70
					15	**30**	60
Influence d'H_2	**5**	16	20	59	15	30	55
	20	16	20	44			
	40	16	20	24			
Influence de CO_2 (H_2/Ni)	40	**5**	20	35			
	40	**16**	20	24			
	40	**30**	20	10			

Il est intéressant de mentionner les deux points suivants :

- Cette étude concerne l'influence de la concentration des gaz sur le comportement de la cellule complète et non l'étude de la cinétique de chaque électrode séparément. Ceci n'est possible que si le montage possède une électrode de référence pour chaque compartiment, ce qui n'est pas réalisable à ce jour dans notre montage.

- D'après l'équation de la force électromotrice (Équation (4.5)), il est clair que sa valeur dépend de la composition des gaz, pour une température donnée. Afin de normaliser et faciliter la lecture des résultats, nous avons choisi de référencer chaque analyse à son propre potentiel à circuit ouvert, $E^{I=0}$ et donc de définir une différence de potentiel η selon l'équation (4.7) avec E le potentiel enregistré durant le balayage :

$$\eta = E - E^{I=0} \qquad (4.7)$$

5.1 Influence des gaz de l'électrode à oxygène, à base de NiO

Au niveau de l'électrode à O_2, les gaz pouvant influer sont le dioxyde de carbone et l'oxygène. C'est pourquoi les courbes de polarisation (Figures 4-9-a et 4-10-a) ainsi que les diagrammes de Nyquist (Figures 4-9-b et 4-10-b) sont tracés à différents pourcentages de CO_2 et O_2. Nous observons, comme reporté dans les Figures 4-9-a et 4-10-a que la continuité de polarisation à l'OCP est vérifiée pour les deux compositions de gaz (15 %vol et 30 %vol). Pour le pourcentage de 5 %vol de CO_2 et d'O_2, la continuité de polarisation est toujours vérifiée mais un changement de pente est observé en s'éloignant de l'OCP. Cela ne reflète pas l'irréversibilité de la cellule mais plutôt une limitation de la quantité de matière. En effet, il est clair que la puissance de la cellule en mode pile diminue en réduisant la quantité de CO_2 ou O_2, tandis qu'en mode électrolyse les performances sont identiques à partir de 15 %vol. Cela peut être expliqué par une limitation par le transport de matière en raison de la consommation de CO_2 et d'O_2 à l'électrode en mode pile selon la réaction (4.3). Celle-ci est inversée en mode électrolyse et donc le mélange CO_2/O_2 est produit à partir des carbonates. La consommation de CO_2/O_2 étant nulle pour ce mode de fonctionnement (électrolyse), aucune limitation de transport ne pourra augmenter la résistance du système ou diminuer les performances, seule la valeur de l'OCP changerait.

L'effet de la variation de CO_2 et d'O_2 est plus clair par spectroscopie d'impédance, comme le montrent les Figures 4-9-b et 4-10-b. La forme des diagrammes n'est pas modifiée et la résistance interne à haute fréquence est constante. En revanche, l'augmentation de l'impédance est observée à basse fréquence pour 5 %vol de CO_2 (Figure 4-9-b) et en diminuant la quantité d'O_2 (Figure 4-9-a). Donc le phénomène à basse fréquence est lié au transport de matière. Néanmoins, la cellule est plus sensible aux basses fréquences à la variation d'O_2 qu'à CO_2 dans les gammes explorées. Cela peut être constaté sur la Figure 4-10-a où la réversibilité s'améliore en augmentant la quantité d'O_2.

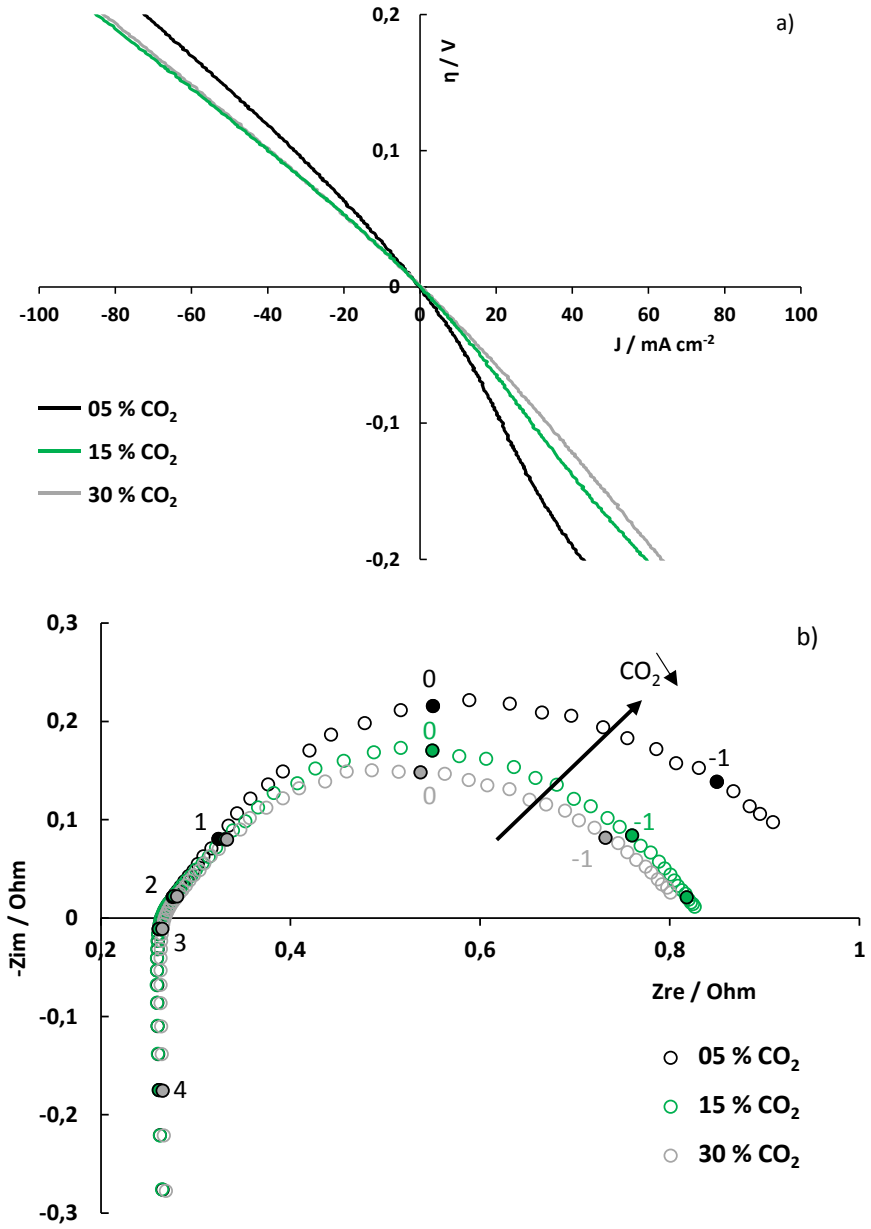


Figure 4-9 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages de $CO_{2,NiO}$ en mode électrolyse et en mode pile. b). Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages de $CO_{2,NiO}$, à une amplitude de 250 mV et une température de 650 °C. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade).

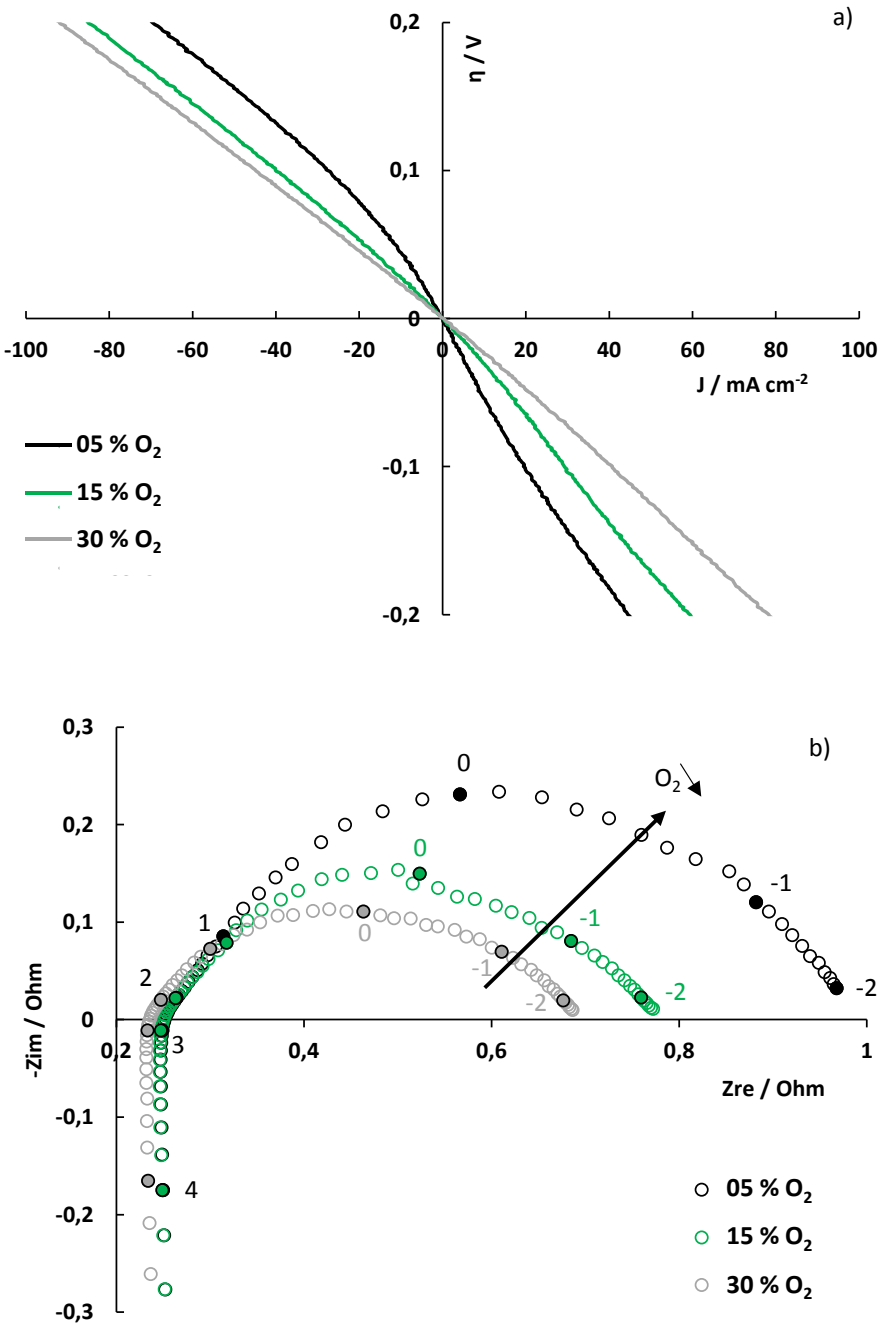


Figure 4-10 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages d'O_2 en mode électrolyse et en mode pile. b) Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages d'O_2, pour une amplitude de signal de 250 mV et une température de 650 °C. Les symboles remplis représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade).

5.2 Influence des gaz de l'électrode à H_2, Ni

L'effet de la variation de la composition dans le mélange de gaz fourni à l'électrode à hydrogène, à base de Ni, est étudiée de la même façon que précédemment, en modifiant cette fois-ci la composition des gaz CO_2 et H_2. Les résultats sont présentés dans la Figure 4-11 pour le CO_2 et dans la Figure 4-12 pour le H_2. Ainsi on observe qu'une concentration plus élevée de CO_2 en mode électrolyse améliore les performances (Figure 4-11-a). Cela confirme les résultats de la littérature et s'explique par l'électrolyse du dioxyde de carbone. Cette réaction est généralement présente dans le processus de la co-électrolyse [4], [10], [11]. Ces résultats sont confirmés par spectroscopie d'impédance présentés dans la Figure 4-11-b où il est clair que l'impédance augmente à basse fréquence avec la diminution de la quantité de CO_2 tandis que la résistance interne reste stable ce qui montre une limitation de transport à basse fréquence comme observé coté O_2.

En mode pile, les performances de la cellule présente une légère augmentation de performance en passant de 5 %vol à 16 %vol de CO_2 tandis que le passage de 16 %vol à 30 %vol de CO_2 ne change rien au niveau des courbes de polarisation, comme le montre la Figure 4-11-a. Les diagrammes d'impédance présentés dans la Figure 4-11-b montrent que l'impédance continue à diminuer lorsque la quantité de CO_2 augmente et que le phénomène aux plus basses fréquences lui est clairement attribuable. Ce résultat peut être constaté dans la Figure 4-12 où l'augmentation de la quantité de H_2 améliore les performances en mode électrolyse. En sachant que l'H_2 est un produit de réaction cela ne devrait pas changer les performances. Cela peut être expliqué par l'augmentation de la consommation d'hydrogène qui réagit avec le CO_2 selon la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS - réaction (4.15)), tout en tenant compte d'une amplitude de signal trop élevée. Alors que la pression partielle de CO_2 ne modifie pas la résistance interne, il est bon de souligner que le pourcentage de dihydrogène la modifie légèrement.

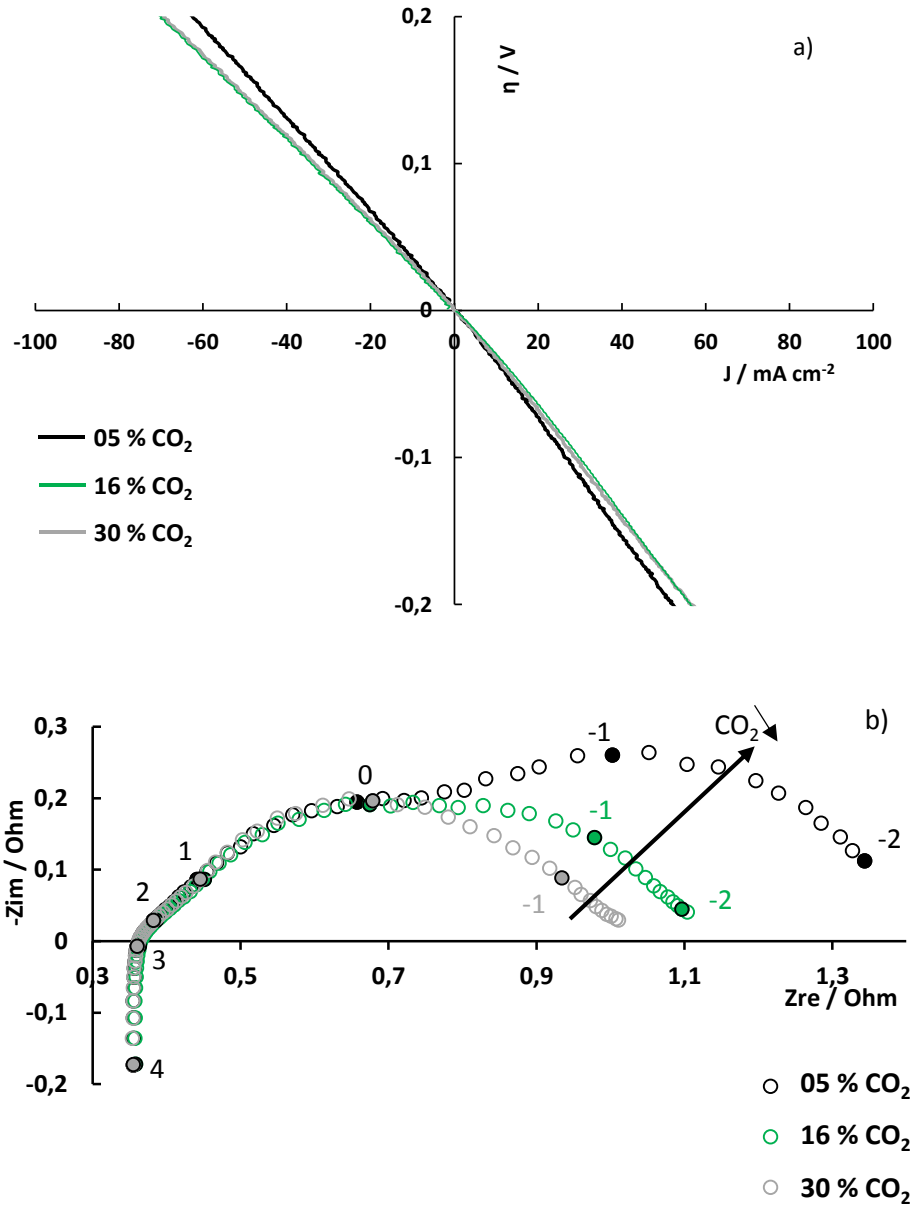


Figure 4-11 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages de $CO_{2,Ni}$ en mode électrolyse et en mode pile. b) Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages de $CO_{2,Ni}$. et une température de 650 °C. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade).

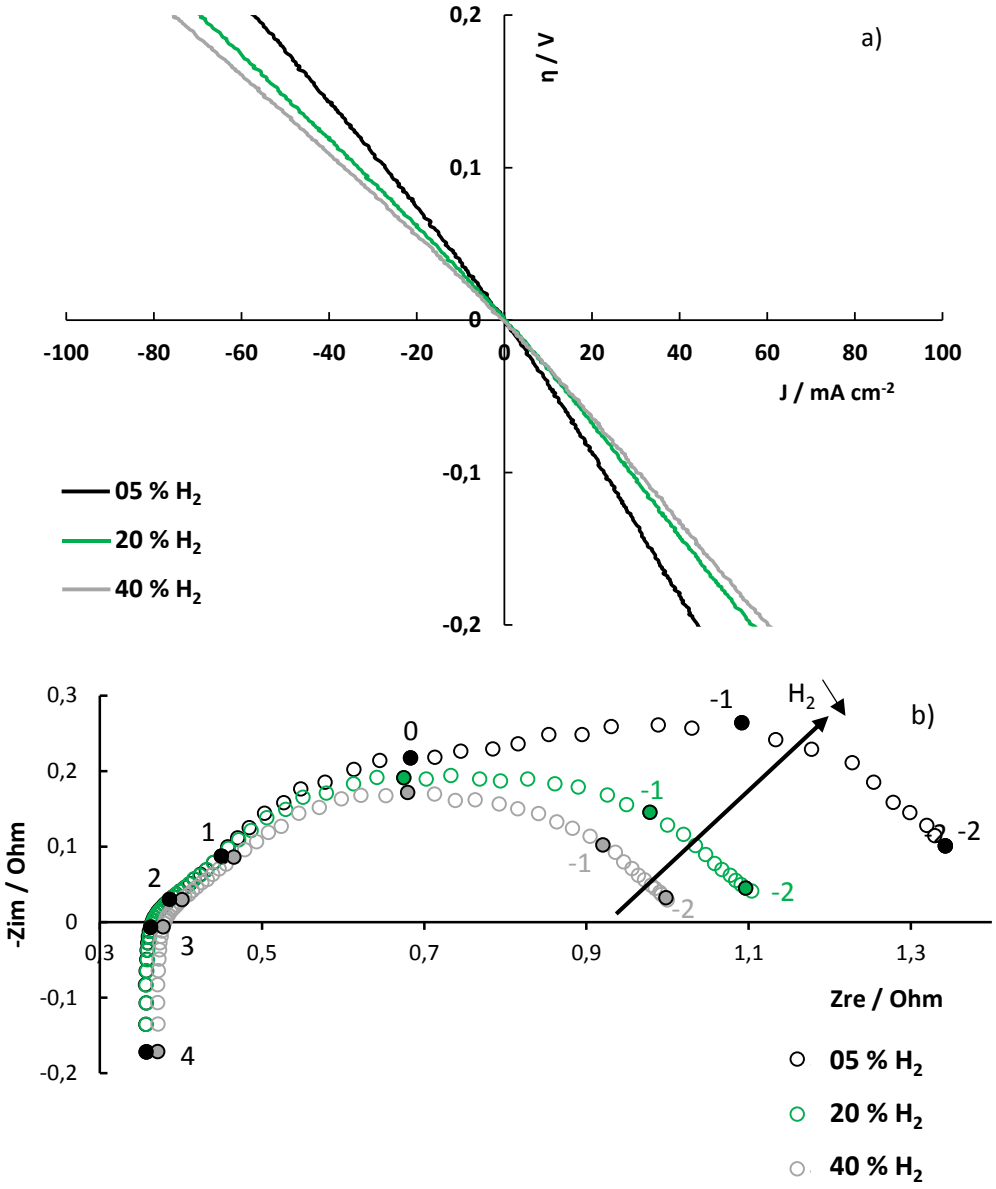


Figure 4-12 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages de H_2 en mode électrolyse et en mode pile. b) Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages de H_2. et une température de 650°C. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade).

Comme nous l'avions mentionné précédemment, il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation des diagrammes d'impédance, l'amplitude étant très probablement trop élevée par rapport à la linéarité du système.

II. Electrolyse et analyse des gaz

Pendant le fonctionnement de la cellule en mode électrolyse « MCEC », l'hydrogène est produit selon la réaction de réduction (réaction (4.8)) à la cathode (électrode à hydrogène, à base de Ni), tandis qu'à l'anode (électrode à oxygène, à base de NiO), le dioxyde de carbone et l'oxygène sont obtenus par la réaction (4.9).

$$H_2O + CO_2 + 2\,e^- \rightarrow H_2 + CO_3^{2-} \qquad (4.8)$$

$$CO_3^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2\,e^- \qquad (4.9)$$

Étant donné que le CO_2 est l'un des réactifs d'entrée (H_2O, H_2, CO_2), il est possible de le réduire électrochimiquement en CO selon le mécanisme proposé dans le chapitre 3. La faisabilité de cette réaction a été évoquée également dans la littérature. En effet, plusieurs études expérimentales et théoriques ont été menées dans différents eutectiques de carbonates fondus dans une gamme de températures comprise entre 450 °C et 800 °C, montrant que cela est possible et que cette opération sélective nécessite des conditions très contrôlées, notamment en terme de potentiel [12]–[18]. Les mécanismes de réduction proposés par ces auteurs sont nombreux. Ils varient d'une réaction en une étape avec un ou deux électrons échangés à deux étapes avec deux électrons échangés. De plus, tous ces mécanismes peuvent conduire à une éventuelle production de CO. Afin de montrer la présence physique du CO, la réversible MCFC a été couplée à un appareil de chromatographie. Dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire suédois « KTH-Stockholm », la cellule a été couplée à un spectromètre de masse. Les deux couplages ont pour but d'analyser les gaz de sortie de l'électrode à H_2, à base de Ni et l'électrode à O_2, à base de NiO.

1. Point de vue thermodynamique

La cellule réversible à carbonates fondus implique un grand nombre de gaz dans les deux atmosphères des deux compartiments, cathodique et anodique, et une température de fonctionnement élevée. Cela nécessite une analyse thermodynamique préalable afin de comprendre et prédire les réactions possibles se produisant dans la cellule, sur la base des données du NIST – JANAF, tableaux de données thermochimiques [19], puis extrapolés à 650°C en utilisant l'approximation d'Ellingham, négligeant ainsi les variations d'enthalpie de réaction et d'entropie de réaction sur une gamme de température variant de 100 à 700 °C. Dans

l'ensemble, les gaz impliqués dans la cellule entière, tant du côté de l'hydrogène que de l'oxygène, sont le CO_2, H_2, N_2, O_2 et H_2O. Il faut également prendre en considération la possible présence de carbone, C, de monoxyde de carbone, CO, et de méthane, CH_4, trois produits potentiels obtenus par électrolyse directe ou indirecte - les deux premiers provenant de l'électro réduction du CO_2 (électrolyse) et le troisième éventuellement obtenu par d'autres réactions chimiques. En ce qui concerne le côté oxygène, aucune réaction ne se produit car seuls du CO_2, N_2 et de l'O_2 sont présents, en négligeant tout croisement de gaz des deux compartiments (CrossOver).

Le côté hydrogène, qui est le plus intéressant pour nous car c'est le côté cathode en mode MCEC, pourrait comporter divers processus impliquant le CO_2, H_2, H_2O, C, CO et CH_4. Le Tableau 4-4 regroupe toutes les réactions chimiques considérées avec ces réactifs, ainsi que l'enthalpie libre de réaction, ou énergie de Gibbs, ($\Delta_rG°$) et l'enthalpie de réaction ($\Delta_rH°$) correspondantes à 650°C. Les réactions inverses ont également été prises en compte en cas de besoin et elles sont toutes normalisées pour former soit une mole de CH_4 (réactions (4.10) à (4.13)) soit une mole de CO (réactions (4.14) à (4.18)).

Tableau 4-4 : Enthalpies libres et enthalpies des différentes réactions possibles, valeurs extrapolées à 650 °C. Les quatre premières réactions chimiques sont normalisées pour former une mole de CH_4 et les autres sont normalisées pour produire une mole de CO

#	*Nom*	*Réaction*	*$\Delta_rG°$ à 650 °C ($kJ.mol^{-1}$)*	*$\Delta_rH°$ à 650 °C ($kJ.mol^{-1}$)*
(4.10)	Vaporeformage du methane inverse	$CO + 3\ H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O$	7,79	-224,46
(4.11)	Reformage à sec du methane inverse	$2\ CO + 2\ H_2 \Leftrightarrow CH_4 + CO_2$	2,25	-260,26
(4.12)	Craquage du methane inverse	$C + 2\ H_2 \Leftrightarrow CH_4$	11,15	-88,69
(4.13)	Méthanation	$CO_2 + 4\ H_2 \Leftrightarrow CH_4 + 2\ H_2O$	13,32	-188,66
(4.14)	Boudouard inverse	$0{,}5\ CO_2 + 0{,}5\ C \Leftrightarrow CO$	4,45	85,78
(4.15)	Gazification du carbone	$C + H_2O \Leftrightarrow CO + H_2$	3,36	135,77
(4.16)	Réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS)	$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O$	5,53	35,80
(4.17)	Vaporeformage du méthane	$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3\ H_2$	-7,79	224,46
(4.18)	Reformage à sec du méthane inverse	$0{,}5\ CH_4 + 0{,}5\ CO_2 \Leftrightarrow CO + H_2$	-1,13	130,13

Les produits attendus de l'électrolyse de CO_2 dans notre cas sont les combustibles gazeux : CO ou CH_4. Pour une meilleure lecture, la Figure 4-13 présente l'évolution des changements d'enthalpie libre standard des réactions produisant du CO et du CH_4 avec la température. Les données ont été calculées à température ambiante et de 400 à 1000 K (127 °C à 727 °C). Les réactions ont été réécrites afin d'avoir la même quantité normalisée de CH_4 ou CO produite.

Dans tous les cas, à notre température de travail (symbolisée par un trait vertical rouge Figure 4-13), les équilibres présentent des valeurs d'enthalpie libre de réaction faible (de quelques $kJ.mol^{-1}$) et donc des constantes de réaction proches de l'unité.

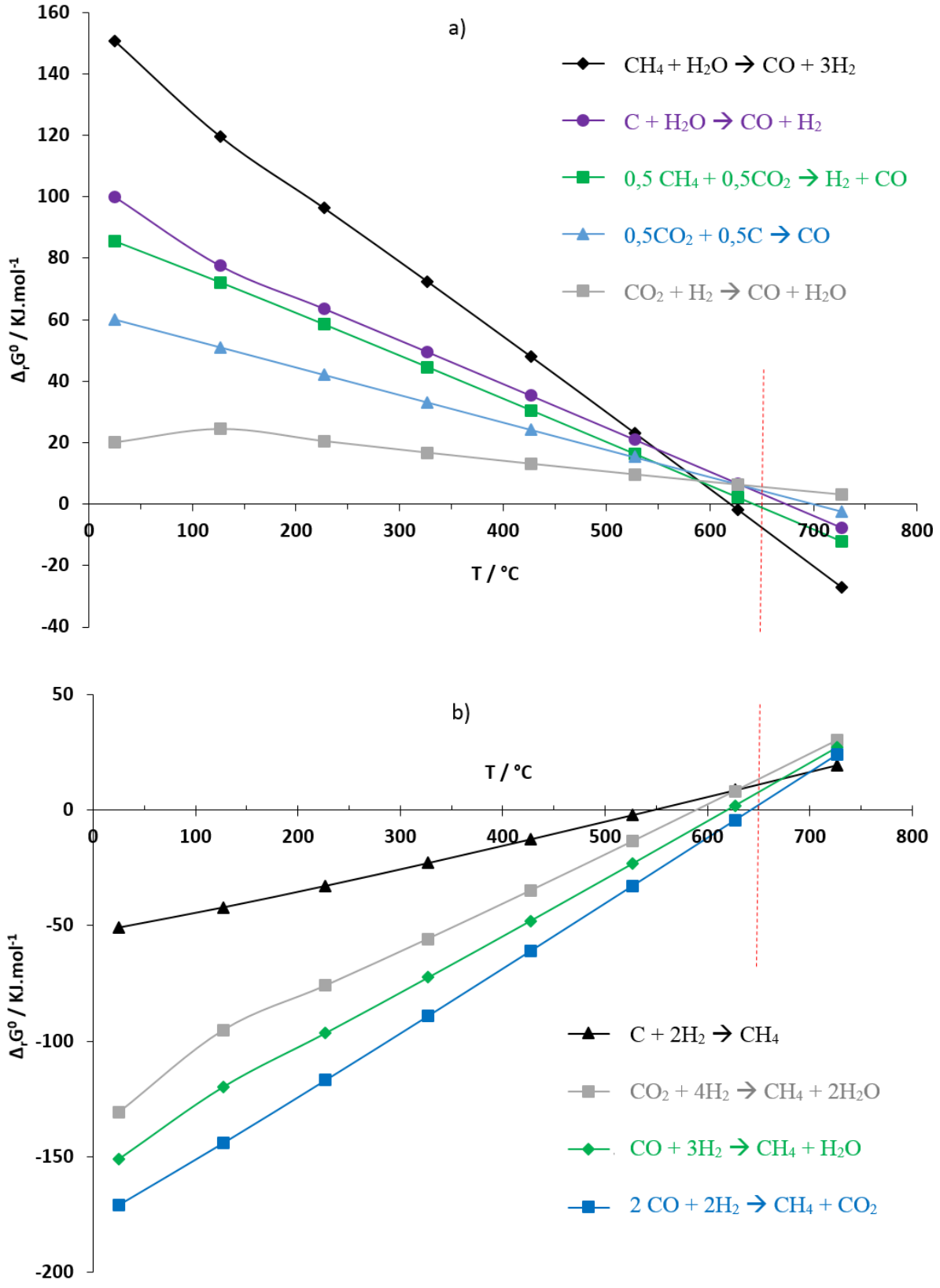


Figure 4-13 : Enthalpies libres des réactions produisant du CH_4 (a) et du CO (b) en fonction de la température.

Nous pouvons néanmoins souligner que tous les processus impliquant la production de méthane présentent un changement d'énergie de Gibbs légèrement positif, ce qui signifie que l'équilibre sera légèrement en faveur des réactifs, et que les deux seules réactions avec une valeur d'enthalpie libre légèrement négative sont le reformage de la vapeur d'eau ou du CO_2.

À partir de ces données et des conditions expérimentales de notre système (en particulier la composition initiale des mélanges de gaz), il est aisé de calculer la composition des gaz à l'équilibre. Ainsi, thermodynamiquement, si le gaz d'entrée est constitué d'un mélange H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol), la composition à l'équilibre doit être celle du tableau 4-5.

Tableau 4-5 : Composition des gaz à l'état initial et à l'état final, à l'équilibre thermodynamique, d'après des réactions probables, en pourcentage volumique, à T = 650 °C et P = 1 bar.

	H_2 %vol	**CO_2 %vol**	**H_2O %vol**	**CO %vol**	**CH_4 %vol**
État initial	64,0	16,0	20,0	0	0
Équilibre	53,5	8,1	30,1	7,0	1,3

D'un point de vue thermodynamique, nous nous attendons à observer et détecter du CO et du CH_4. Néanmoins, le système électrochimique et ses cinétiques peuvent modifier les résultats, surtout après polarisation.

2. Analyse des gaz par spectrométrie de masse

Dans un premier temps, je suis parti trois mois (février à avril 2019) en Suède après l'obtention d'une bourse de mobilité, Jean Walter Zellidja de l'Académie française. La motivation de ce déplacement résidait essentiellement dans le fait que l'équipe du Prof. C. Lagergren possède une expertise reconnue dans les piles à combustible à carbonates fondus et leur fonctionnement en mode électrolyse, avec en particulier l'existence d'un montage complet fonctionnel et performant. La collaboration avec le laboratoire suédois KTH, avait pour but de mettre en place un montage d'analyse des gaz pour la cellule d'électrolyse MCEC grâce à un spectromètre de masse couplé à la cellule complète (MS-CC). Cela devait permettre d'analyser les gaz au niveau des entrées et des sorties des deux électrodes (électrode à H_2 et électrode à O_2). Mon travail a donc consisté dans un premier temps à calibrer le spectromètre de gaz avec les composés *adhoc* avant de le coupler à la cellule électrochimique pour une détection *operando* optimale.

a. Analyse des gaz aux entrées :

Dans un premier temps, comme tout système d'analyse, il a été primordial de calibrer le spectromètre de masse avec les gaz utilisés avant d'analyser les gaz d'entrée. Cette analyse constitue une référence pour les analyses des gaz de sortie à venir. Tout d'abord, nous avons analysé les gaz arrivant à l'électrode à O_2, CO_2-O_2-N_2 (67-33-0 %vol). La Figure 4-14 présente la réponse, « *online* », du spectromètre en pourcentage molaire au cours du temps. On constate que cela correspond parfaitement à la composition introduite.

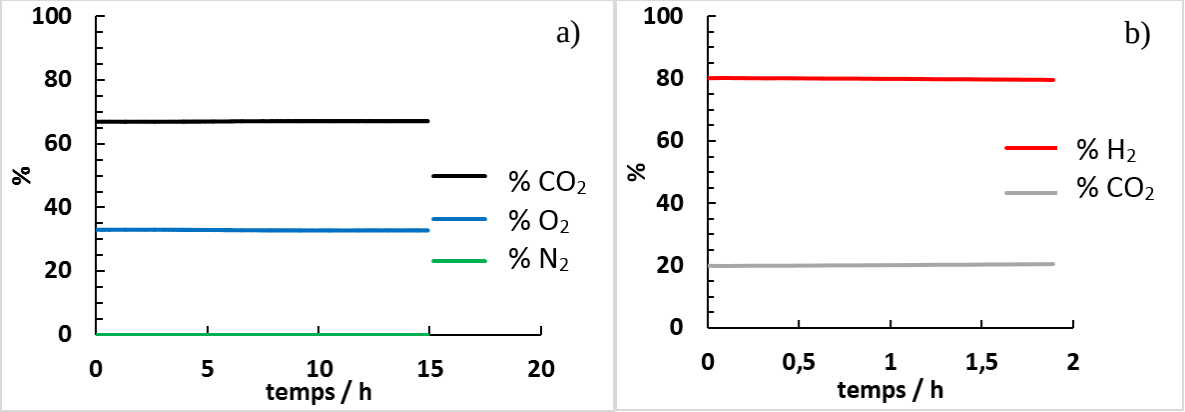


Figure 4-14 : Composition du mélange de gaz d'entrée détecté par spectrométrie de masse à l'électrode à O_2 a) et à l'électrode à H_2 avant humidification b).

Le mélange de gaz alimentant l'électrode à H_2 est un mélange de H_2-CO_2 (80-20 %vol), humidifié dans un ballon d'eau chauffé à 60°C donnant la composition standard connue H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol). Il faut souligner que le spectromètre de masse n'est pas adapté pour analyser plus de 5 %vol d'eau. De plus, le capillaire qui achemine les gaz au spectromètre n'est pas chauffé ce qui entraine systématiquement une condensation d'eau. Pour ces raisons, seul le mélange avant humidification a pu être analysé. La Figure 4-14-b prouve que les deux pourcentages en H_2 et CO_2 attendus, respectivement 80 %vol et 20 %vol sont stables au cours du temps.

La calibration étant validée, nous pouvons envisager d'analyser les gaz de sortie de la cellule électrochimique.

b. Analyse des gaz des sorties :

- Électrode à O_2

Après avoir confirmé la nature et la proportion des gaz d'entrée, les gaz de sortie de l'électrode à O_2 ont été analysés dans plusieurs conditions. Trois paramètres ont été étudiés ainsi que leur variation :

- Le mode de fonctionnement de la cellule : pile (360 mA / 120 $mA.cm^{-2}$), OCP et électrolyse (-240 mA / -80 $mA.cm^{-2}$)
- La composition de gaz à l'électrode à H_2
- La composition de gaz à l'électrode à O_2

Le tableau 4-6 regroupe l'ensemble des paramètres de chaque condition de travail.

Tableau 4-6 : Ensemble des expériences réalisées sous 6 conditions de fonctionnement différentes pour l'analyse des gaz de sortie de l'électrode à O_2.

Expérience N°	**Mode de fonctionnement**	**Pourcentage des gaz (%vol)**						
		Composition de l'électrode à H_2				Composition de l'électrode à O_2		
		H_2	CO_2	H_2O	N_2	O_2	CO_2	N_2
1	OCP	64	16	20	0	33	67	0
2	OCP	0	0	0	100	33	67	0
3	Pile	64	16	20	0	33	67	0
4	Électrolyse	64	16	20	0	33	67	0
5	Électrolyse	64	16	20	0	0	0	100
6	OCP	64	16	20	0	0	0	100

Dans un premier temps, le mélange de gaz de la sortie de l'électrode à O_2 est analysé selon les conditions de l'expérience 1 où la composition de gaz fourni est CO_2-O_2 (67-33 %vol). Étant à l'OCP aucune réaction électrochimique ne devait se faire et la composition de gaz de sortie devait être identique à l'entrée. Ce n'est pas ce qui a été observé expérimentalement car la quantité de CO_2 obtenue est de 77 %vol au lieu de 67 %vol comme le montre la courbe noire de la Figure 4-15 (expérience 1). Afin de vérifier l'origine de cet écart, seul le diazote N_2 (non réactif) a été introduit du côté de l'électrode à H_2. Cette expérience est notée condition 2. On remarque dans la Figure 4-15 (expérience 2) que la quantité de CO_2 est de 67 %vol comme attendu, cela montre qu'il y a peut-être une fuite liée à une mauvaise étanchéité entre les deux compartiments. Cependant, la cellule présente toujours des bonnes performances

électrochimiques, raison pour laquelle nous avons décidé de continuer nos analyses en prenant en compte la possibilité de passage de gaz d'un compartiment à l'autre.

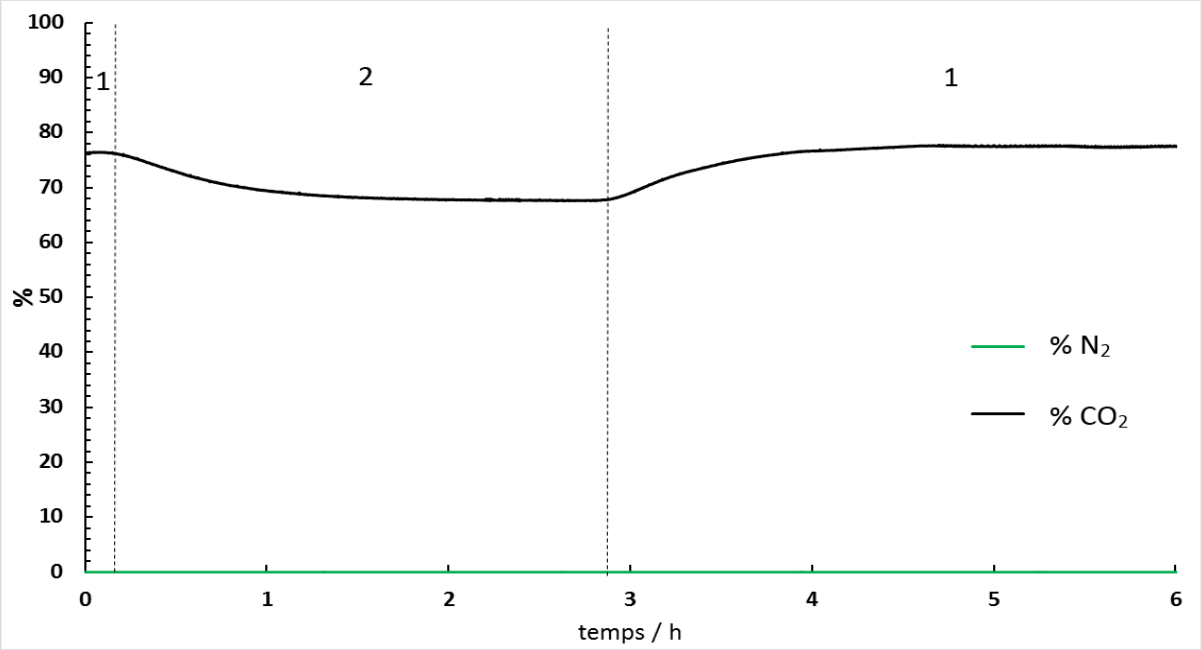


Figure 4-15 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à O_2 dans les conditions de l'expérience 1 et l'expérience 2.

Dans un deuxième temps, la composition des gaz des deux compartiments est fixée puis le mode de fonctionnement a été changé entre pile (expérience 3), OCP (expérience 1) et électrolyse (expérience 4). La Figure 4-16 montre une différence de 2 %vol de CO_2 entre le mode OCP (expérience 1) et en mode pile (expérience 3). Cette différence représente la quantité de CO_2 consommé à l'électrode à O_2 en mode pile selon la réaction de réduction de CO_2 en CO_3^{2-} (réaction (4.3)). Afin de comparer cette valeur à la théorie, le taux d'utilisation U de CO_2 est calculé selon la relation suivante (équation (4.19)) :

$$U(\%) = \frac{N(nombre\ de\ mole\ du\ réactif consommé)}{N(nombre\ de\ mole\ du\ réactif\ initial\ )} * 100 \qquad (4.19)$$

Avec :

$$\text{N (nombre de mole du réactif consommé)} = \frac{I}{nF}\ (\text{mol.s}^{-1}) \qquad (4.20)$$

$$\text{N (nombre de mole du réactif initiale)} = Q * x(\%)\ (\text{mL.min}^{-1}) \qquad (4.21)$$

n : le nombre d'électron échangé

I : le courant en A

F : la constante de Faraday 96485 $C.mol^{-1}$

Q : le débit volumique total d'entrée (150 $mL.min^{-1}$)

x : le pourcentage volumique du réactif d'entrée

Afin d'homogénéiser les unités, l'unité du rapport I/nF est convertie de $mol.s^{-1}$ en $mL.min^{-1}$. Pour cela, on peut utiliser le volume occupé par une mole de gaz parfait (22,4139 $L.mol^{-1}$) à température et pression normales (273,15 K à 1 atm) :

$$\frac{I}{nF}(mol.s^{-1}) * 22{,}4139(\mathrm{L}.mol^{-1}) * 10^3\left(\frac{cm^3}{L}\right) * 60\left(\frac{s}{min}\right) = 13{,}9361 * \frac{I}{n}(mL.min^{-1})$$

Le taux d'utilisation devient :

$$U(\%) = 1393{,}61 * \frac{I}{n*Q*x} \qquad (4.22)$$

Avec :

n : le nombre d'électron échangé

I : le courant en A

Q : le débit volumique total d'entrée (150 mL min^{-1})

x : le pourcentage volumique du réactif d'entrée

Cette relation (équation (4.22)) peut être utilisée aussi dans le mode électrolyse pour calculer le taux de conversion.

D'après l'équation (4.22), le taux d'utilisation de CO_2 dans l'électrode à O_2 dans l'expérience 3 est de 2,5 %vol, et si on prend en compte les 10 %vol de CO_2 de plus (77 %vol de CO_2), le taux d'utilisation devient 2,17 %vol ce qui est inférieur à la valeur théorique de 7,3 %.

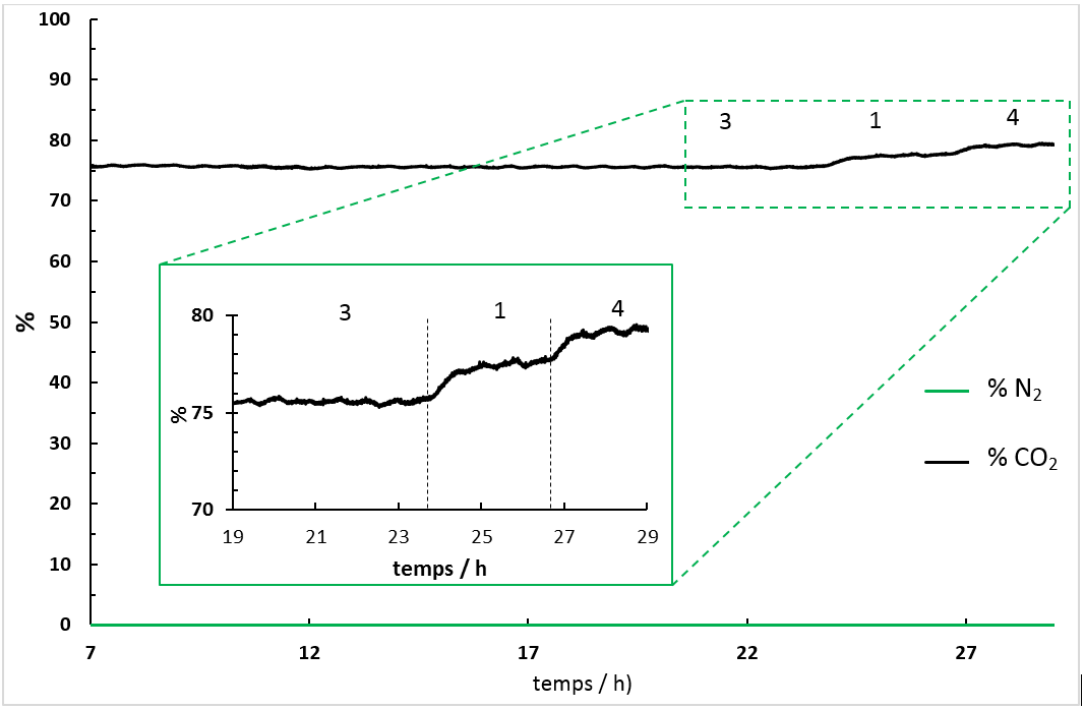


Figure 4-16 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à O_2 dans les conditions de l'expérience 3, l'expérience 1 et l'expérience 4.

La Figure 4-16 présente la variation de la quantité de CO_2 en passant du mode OCP (expérience 1) au mode électrolyse (expérience 4). Le pourcentage de CO_2 augmente lorsqu'on passe de l'OCP au mode électrolyse. Cet écart de 1,6 %vol est relié à la quantité de CO_2 produite à la l'électrode à O_2 durant l'électrolyse sous courant de -240 mA (-80 $mA.cm^{-2}$). Cette valeur n'est pas très loin de la valeur théorique qui est de 6,9 %vol, calculée à partir de l'équation (4.22).

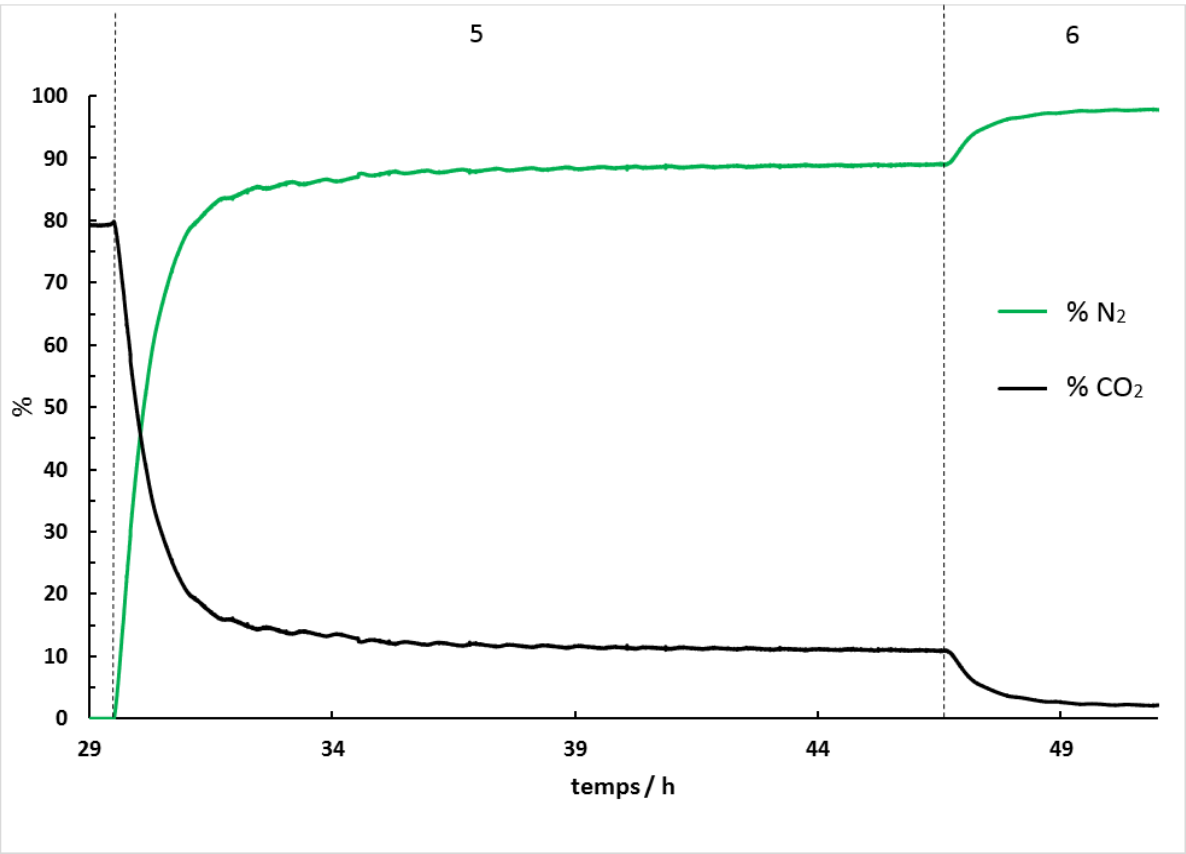


Figure 4-17 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à O_2 dans les conditions de l'expérience 5 et l'expérience 6.

Dans un troisième temps, le mélange de gaz introduit à l'électrode à O_2 est composé uniquement de N_2, condition adaptée parfaitement pour le mode électrolyse. En effet, le CO_2 et l'O_2 sont produits selon la réaction (4.9) et aucun gaz réactif n'est nécessaire en théorie. La Figure 4-17 montre l'évolution de la quantité de CO_2 en appliquant un courant de 240 mA (électrolyse) dans les conditions de l'expérience 5 puis à l'OCP selon l'expérience 6. La quantité de CO_2 détecté durant l'électrolyse est de 11 %vol correspond à un taux d'utilisation de 9,1% (pour un débit de 100 $mL.min^{-1}$), ce qui est proche de la valeur théorique (10,4 %). Tandis qu'à l'OCP (expérience 6) la quantité de CO_2 mesuré est de 2,1 %vol alors que seul le N_2 est introduit à l'électrode et aucune réaction n'est possible à l'OCP. Cela est expliqué auparavant par la possibilité de présence d'une fuite entre les deux compartiments.

- Électrode à H_2

L'objectif était en suite de faire le même type d'analyse du côté de l'électrode à hydrogène. Malheureusement, par manque d'équipement sur la durée du court séjour, cette partie d'analyse

des gaz de sortie de l'électrode n'a pas pu être faite correctement. Pour cette raison, seules des perspectives sont présentées.

Le mélange de gaz présent dans l'électrode à H_2 est composé de H_2, CO_2, H_2O et N_2 puis d'autres gaz peuvent être formés électrochimiquement et/ou chimiquement tels que le CO et le CH_4. L'eau étant présente dans les gaz de sortie dans tous les modes de fonctionnement, il est indispensable de sécher les gaz avant leur arrivée dans le capillaire. La Figure 4-18 montre le montage effectué pour piéger l'eau présente à la sortie de la cellule. Le mélange de gaz est acheminé vers un récipient contenant du gel de silice qui absorbe l'eau, puis le mélange de gaz asséché et peut être réintroduit dans le spectromètre de masse.

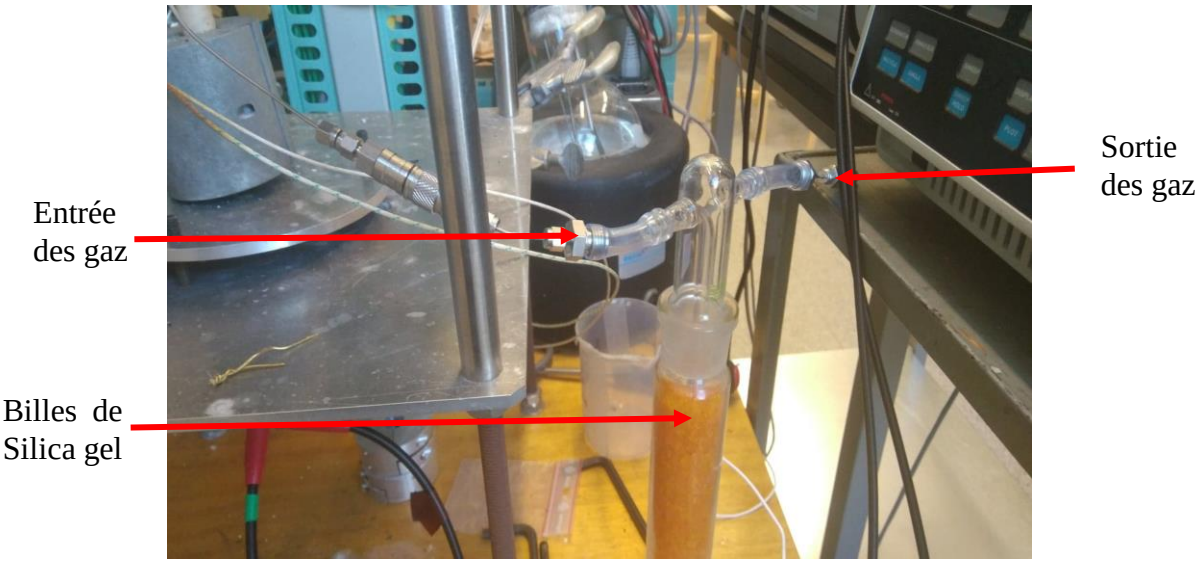


Figure 4-18 : Montage utilisé pour sécher le mélange de gaz de sortie de l'électrode à H_2

La première analyse avec ce montage est présentée dans la Figure 4-19, où les résultats sont présentés en valeur brut de pression (torr) en fonction du temps (h). Il n'est pas possible de les présenter en pourcentage (%vol) étant donné que certains gaz n'ont pas pu être calibrés auparavant (en particulier, H_2O, CO, et CH_4). La première observation évidente est l'instabilité du signal. Ceci est probablement dû à un problème d'acheminement de gaz vers le spectromètre de masse. En effet, sachant que le flux qui s'écoule dans ce type de capillaire est de 24 $\mu L.min^{-1}$ et que le récipient, où les gaz sont séchés et homogénéisés, a un volume d'environ 200 mL, il faut 138h pour aspirer la totalité de ce volume. De plus, ce capillaire a un diamètre de quelques µm, ce qui peut provoquer une déstabilisation du signal. Une autre explication peut être la présence d'eau liquide formée par condensation qui obstrue le capillaire, rendant la mesure instable voire impossible. De plus l'analyse des gaz montre la présence de N_2 et O_2 (Figure

4-19) alors que le gaz envoyé ne contient que H_2, CO_2 et H_2O. Cela renforce l'idée que le débit d'acheminement de gaz étant très faible la quantité d'air présente dans le récipient n'a pas dû être totalement évacuée, même après 138 h.

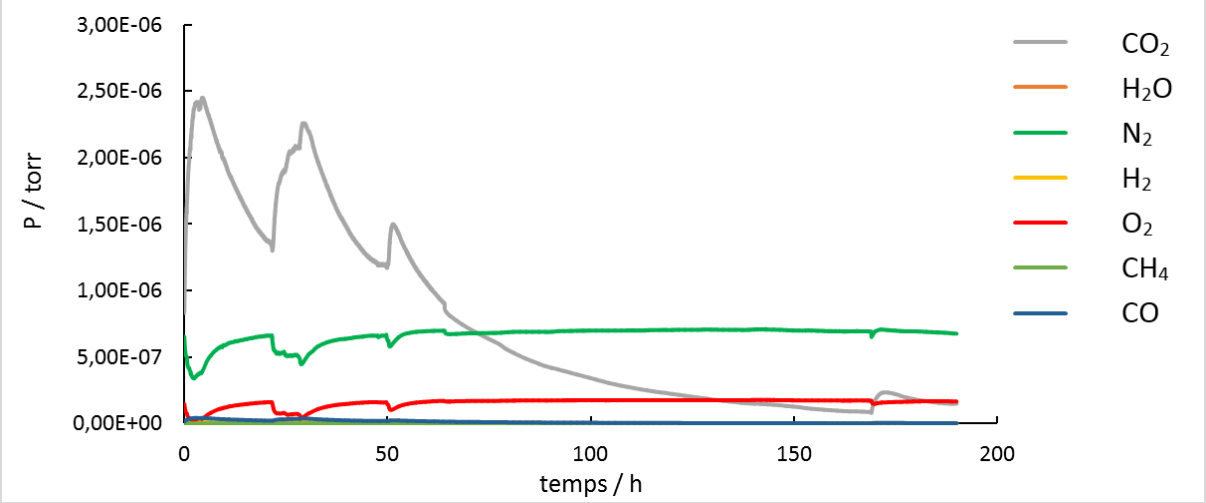


Figure 4-19 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à H_2.

Afin de pouvoir réaliser cette expérience correctement, il faut assurer les deux points suivants :

- Utiliser un capillaire chauffant de 1mL.min^{-1} afin de pouvoir analyser l'eau et éviter sa condensation.
- Calibrer et étalonner les gaz qui peuvent être formés, CO ou CH_4.
- Il est possible de tracer des droites d'étalonnage manuellement en travaillant avec plusieurs concentrations connues au lieu d'un étalonnage automatique qui pourrait fausser les résultats à la moindre présence d'autres gaz non pris en compte auparavant.

Finalement, outre l'intérêt de la spectrométrie de masse pour une analyse de gaz en continu. Cette technique présente des limites vis-à-vis de l'analyse de l'eau. À cet effet, la chromatographie en phase gazeuse (GC) présente un avantage remarquable et l'analyse des gaz de sortie de cette électrode à H_2 a pu être réalisée au sein de notre laboratoire grâce à un couplage CG-pile, détaillé dans le chapitre 2.

3. Analyse des gaz par chromatographie en phase gazeuse

Comme précédemment, une calibration préalable des gaz est nécessaire et elle a été effectuée à la fois pour les gaz d'entrée (H_2, H_2O, CO_2) mais aussi pour les éventuels gaz de sortie (CO,

CH_4). Le tableau 4-7 présente les temps de rétention pour chacun d'eux dans les chromatogrammes enregistrés. Ainsi, les temps étant très différents, il sera aisé d'attribuer les gaz pour chaque analyse.

Tableau 4-7 : Temps de rétention enregistrés pour les gaz : H_2, H_2O, CO_2, CO, CH_4

Gaz	**H_2**	**CH_4**	**CO_2**	**CO**	**H_2O**
Temps de rétention (min)	1,3	2,4	3,5	7,5	11

L'objectif étant principalement de détecter et de quantifier le CO produit, nous avons réalisé un étalonnage spécifique pour ce gaz. La courbe d'étalonnage du CO, représentée dans la Figure 4-20, a été obtenue pour 4 concentrations différentes de CO diluées dans le méthane, de 0 à 5 %vol. La relation entre l'aire du chromatogramme (y) et la quantité de CO (x) suit la variation linéaire y = 0,0404 x, avec un coefficient de corrélation R^2 = 0,9480.

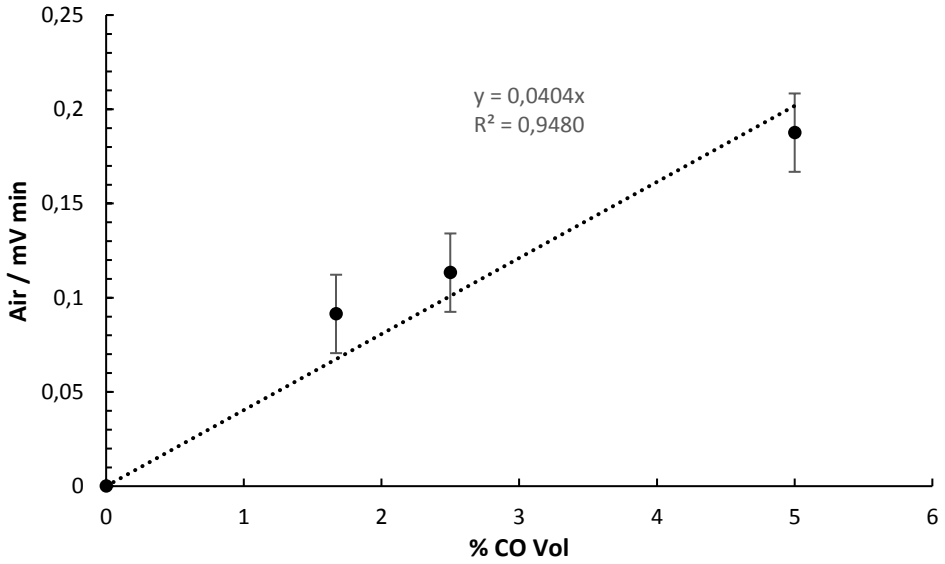


Figure 4-20 : Droite d'étalonnage de CO par chromatographie gazeuse.

Il est clair que la précision est faible pour ce type d'analyse. Cela peut s'expliquer par différentes raisons. Tout d'abord, la gamme de composition choisie est faible (0 à 5 %vol). Ceci s'explique par la disponibilité de gaz CO pour lequel nous n'avions qu'une bouteille à 5 %vol. Nous avons donc dilué deux fois ce gaz mais les systèmes de débitmètres utilisés ne permettent que d'estimer le pourcentage de dilution d'autant que la mélange s'est effectué via une jonction en T et pas dans un ballon, en jouant uniquement sur les débits des gaz entrants (CO et diluant). Nous n'avons donc que 3 points (plus l'origine) pour faire une régression linéaire.

Si la droite de calibration est perfectible, cela nous a néanmoins permis d'avoir une première estimation de quantification. Un travail ultérieur est nécessaire pour optimiser les droites d'étalonnage pour différents gaz, en particulier le CO.

Nous avons donc analysé les gaz d'entrée et de sortie au niveau de l'électrode à hydrogène. Les chromatogrammes de la Figure 4-21 montrent l'analyse des gaz de l'atmosphère d'entrée standard à la cathode (électrode à hydrogène Ni), H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol). On peut observer trois pics à 1,2 min, 3,5 min et 11 min correspondant respectivement aux temps de rétention précédemment déterminés de H_2, CO_2 et H_2O. Les pics négatifs correspondent à la déstabilisation du système lors du changement de position de «bypass» V1 ou V2. En effet, le passage d'une position à une autre prend quelques secondes et la vanne est fermée pendant cette courte période. Cela provoque une surpression traduite par un pic négatif.

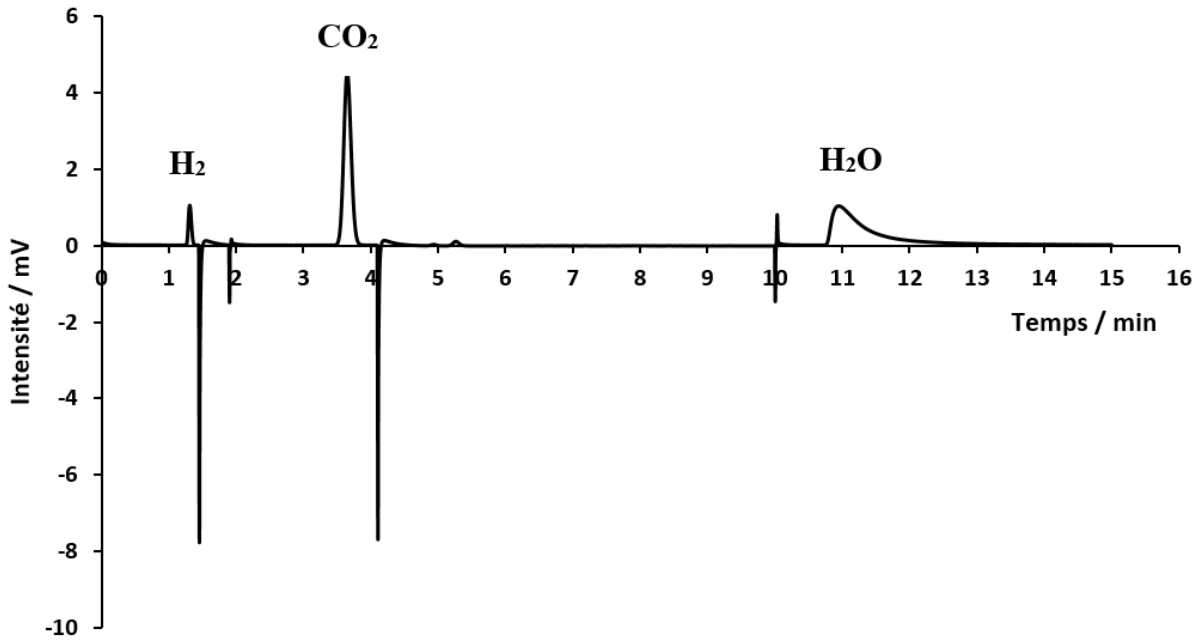


Figure 4-21 : Chromatogramme du mélange de gaz d'entrée de l'électrode à H_2, H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol).

Ensuite, différents échantillons de gaz de sortie de cathode (électrode à hydrogène Ni) ont été analysés. Cela a été fait à l'OCP et après 10 minutes de polarisation à trois potentiels d'électrolyse : 1,2 V, 1,3 V et 1,4 V. La Figure 4-22 montre la superposition de tous les pics obtenus pour une plage de temps de rétention spécifique. Après l'électrolyse, un nouveau pic apparaît à un temps de rétention de 7,5 min, sa surface dépendant du potentiel appliqué. Le temps de rétention confirme que ce pic est lié à la présence de CO. Il est a noté que le CO n'a

pas été observé à l'OCP. La quantité produite a ensuite été obtenue grâce à la courbe d'étalonnage.

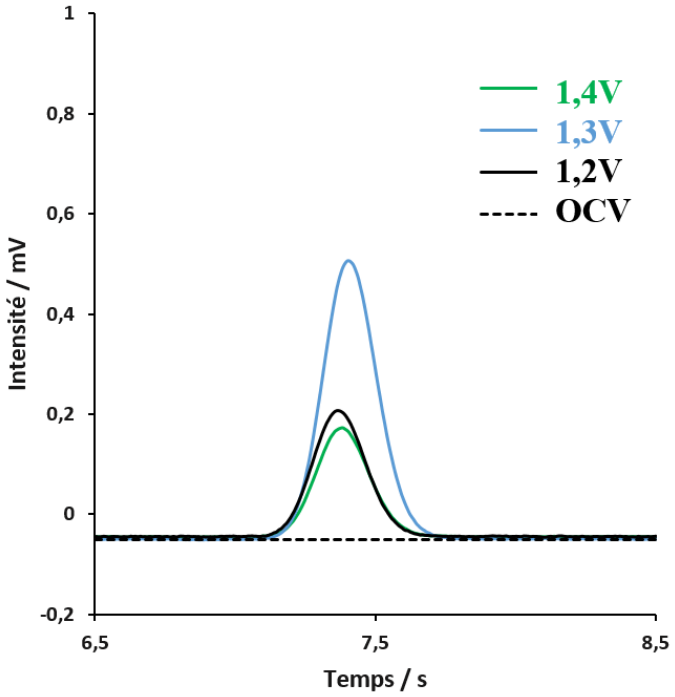


Figure 4-22 : Détection de pic de CO par chromatographie en phase gazeuse.

Il est important de mentionner qu'aucune trace de CH_4 n'a été observée que ce soit à l'OCP ou pendant l'électrolyse. D'un point de vue purement thermodynamique, nous avons vu précédemment que le CO et le CH_4 devaient être présents de l'ordre de 7 %vol pour le CO et de 1 %vol pour le CH_4, à l'OCP. Cependant, lorsque les gaz de sortie sont analysés par chromatographie gazeuse, ils le sont à une température inférieure à 90 °C et la longueur de tuyau est d'environ 2 m et un diamètre de 1 mm. Selon la Figure 4-13, à des températures plus basses, le CO devrait réagir chimiquement et la réaction thermodynamiquement la plus favorable est la réaction (4.16) (vaporeformage du méthane inverse). L'hydrogène étant largement présent dans l'atmosphère (64-16-20 %vol H_2-CO_2-H_2O), et en excès par rapport à tout CO produit, seule cette réaction devrait se produire. Comme nous avons observé du monoxyde de carbone et non du méthane, nous pouvons conclure que cette réaction est probablement cinétiquement lente, ou que la détection du méthane n'est pas optimisée dans nos conditions actuelles.

Pour le CO, on observe une augmentation de sa détection avec le potentiel d'électrolyse.

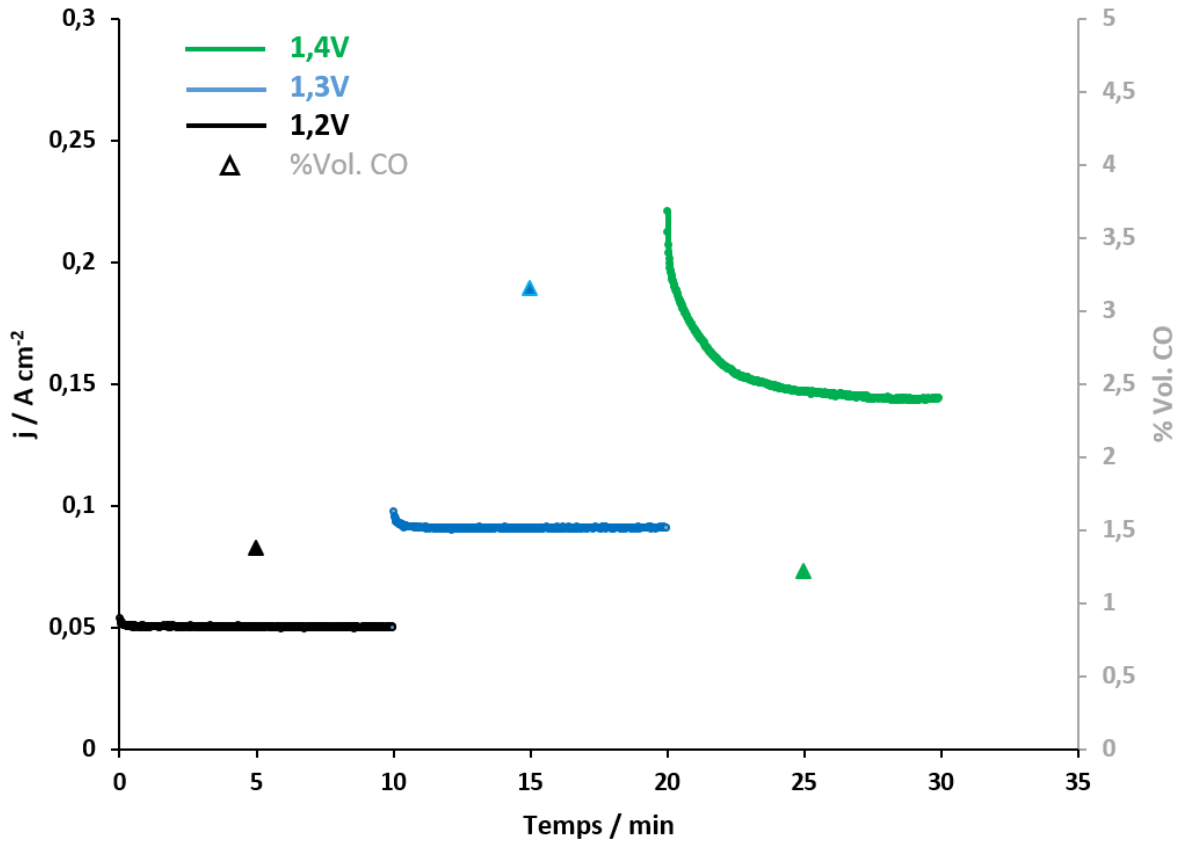


Figure 4-23 : Évolution de la densité de courant en fonction du temps au cours des trois électrolyses ainsi que le pourcentage volumique de CO détecté en sortie de cathode après ces électrolyses.

La Figure 4-23 montre l'évolution de la densité de courant en fonction du temps au cours des trois électrolyses (axe gauche) ainsi que le pourcentage volumique de CO détecté à la cathode après ces électrolyses (axe droit). Les densités de courant mesurées à 1,2 V et 1,3 V se stabilisent rapidement respectivement à -50 mA.cm^{-2} et -100 mA.cm^{-2}, en accord avec la courbe de polarisation au démarrage de la Figure 4-7. Cependant, quelques minutes sont nécessaires pour la stabilisation de la densité de courant à -150 mA.cm^{-2} pour un potentiel appliqué de 1,4 V. L'abaissement de la densité de courant, en valeur absolue, pendant la première minute d'électrolyse (1,4 V) peut s'expliquer par le dépôt de carbone. Cela peut diminuer la porosité de l'électrode et empêcher le passage des gaz réactifs.

Le pourcentage de CO produit par l'électrolyse du CO_2 à 1,2 V est d'environ 1,5 %vol (-50 mA.cm^{-2}) et il est doublé après l'électrolyse à 1,3 V (3 %vol CO), la densité de courant doublant également (-100 mA.cm^{-2}). En appliquant un potentiel plus élevé de 1,4 V, la densité de courant augmente (-150 mA.cm^{-2}) mais moins de CO est produit (1,3 %vol). Cela pourrait être compris par la transformation du CO_2 en C en appliquant des potentiels supérieurs à 1,3 V.

À ce stade, nous avons pu identifier les gaz de sortie et tenter des premières quantifications. Ces résultats encourageants sont certes perfectibles et il est important de continuer à optimiser le système de détection *operando*. De plus, un lien plus étroit avec des calculs thermodynamiques sous courant est à envisager afin de comparer et d'expliquer nos résultats.

Conclusion

Au cours de ce chapitre la cellule complète MCFC a été mise au point à partir de matériaux de l'état de l'art et les performances électrochimiques connues dans la littérature (160 $mA.cm^{-2}$ à 0,7 mV et 120 $mW.cm^{-2}$) ont été atteintes pour la première fois au sein de notre laboratoire « IRCP-I2E ».

La réversibilité de la MCFC a été également étudiée, sous plusieurs atmosphères, et le comportement inverse des dispositifs MCFC/MCEC a été confirmé, montrant que les performances ont tendance à baisser au cours du temps dans nos conditions d'études. Après 1630 h de fonctionnement, les performances ont été divisées par trois. Cet inconvénient pourrait être résolu en ajoutant des carbonates fondus, comme mentionné dans la littérature.

Cette étude a montré aussi très clairement que le produit de la réaction de réduction du CO_2 en fonctionnement MCEC, dans des conditions spécifiques, est le CO, qui a été détecté pour la première fois dans une telle configuration par GC en ligne. En parallèle, comme les gaz de sortie passent d'un électrolyseur à 650 °C à un appareil de chromatographie gazeuse dont la température est beaucoup plus basse (proche de l'ambiante), une approche thermodynamique a été développée pour analyser l'apparition de réactions chimiques impliquant tous les gaz présents dans la cellule. Selon nos prévisions et résultats, la faisabilité de produire du CO, et non du CH_4, par exemple, a été discutée mais les études sont à poursuivre. Ceci a fait l'objet d'un article dans IJHE (CO_2 electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO [20])

Enfin, au cours de mon stage de trois mois à KTH-Stockholm, le couplage cellule réversible RMCFC à un spectromètre de masse a été mis en place. Les premiers résultats de l'analyse des gaz du côté O_2 sont encourageants et montrant des rendements proches de la théorie. L'analyse des gaz du côté H_2 pourrait être effectuée en changeant le capillaire par un autre permettant de plus gros débits (e.g. 1 $mL.min^{-1}$) et il s'avère indispensable de pouvoir le thermostater pour éviter la condensation de l'eau.

Dans l'ensemble, la détection semi-quantitative par chromatographie gazeuse du CO produit électrochimiquement ainsi que l'analyse par spectromètre de masse devraient permettre dans les prochaines études un rendement plus précis du système MCEC.

Afin d'améliorer les performances électrochimiques d'une cellule réversible à base de carbonates fondus, il est possible d'améliorer la géométrie et l'empilement du système mais

aussi de modifier les matériaux constitutifs de la cellule. Nous avons vu par exemple que l'épaisseur de la matrice et son imprégnation par l'électrolyte fondu avait une grande importance sur les performances. Pour cette raison, nous avons commencé à synthétiser cette matrice et à la mettre en forme par coulage en bande. L'étude des caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques ainsi que leur optimisation est en cours au laboratoire, dans le cadre d'une autre thèse. Si jusque-là nous avons utilisé les matériaux de l'état de l'art pour les piles à combustibles, et en particulier les électrodes, il est possible que ceux-ci ne soient pas optimaux. Pour cette raison, une partie de mon travail a été de fabriquer, caractériser et de tester de nouveaux matériaux d'électrodes. Cette étude fait l'objet du chapitre 5.

Références

[1] K.-J. Lee, Y.-J. Kim, S. Koomson, et C.-G. Lee, « Analysis of Cell Performance with Varied Electrolyte Species and Amounts in a Molten Carbonate Fuel Cell », *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 9, nº 2, p. 141‑148, 2019,

[2] Meléndez Ceballos A, Thèse de Doctorat, 2017, Université Pierre et Marie Curie, France.

[3] J.-H. Koh, B. S. Kang, « Theoretical study of a molten carbonate fuel cell stack for pressurized operation », *Int. J. Energy Res.*, vol. 25, nº 7, p. 621‑641, 2001.

[4] J. P. Perez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, M. Della Pietra, S. J. McPhail, « A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in fuel cell mode and electrolysis mode », *Appl. Energy*, vol. 226, p. 1037‑1055, 2018.

[5] J. Milewski, T. Wejrzanowski, Ł. Szabłowski, R. Baron, A. Szczęśniak, K. Ćwieka, « Development of Molten Carbonate Fuel Cells at Warsaw University of Technology », *Energy Procedia*, vol. 142, p. 1496‑1501, 2017.

[6] L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, et C. Lagergren, « Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 23, p. 12323‑12329, 2014.

[7] J. P. Pérez-Trujillo, F. Elizalde-Blancas, S. J. McPhail, M. Della Pietra, B. Bosio, « Preliminary theoretical and experimental analysis of a Molten Carbonate Fuel Cell operating in reversible mode », *Appl. Energy*, vol. 263, p. 114630, 2020.

[8] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, « Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell », *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, nº 25, p. 13427‑13433, 2016.

[9] K.-J. Lee, T.-K. Kim, S. Koomson, C.-G. Lee, « Performance of molten carbonate fuel cell with Li-Na and Li-K carbonate electrolyte at extremely high-temperature condition », *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 35, nº 10, p. 2010‑2014, 2018.

[10] P. Kazempoor et R. J. Braun, « Hydrogen and synthetic fuel production using high temperature solid oxide electrolysis cells (SOECs) », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, nº 9, p. 3599‑3612, 2015.

[11] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, « Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC) », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, nº 9, p. F1020‑F1028, 2015.

[12] V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, et I. Lubomirsky, « Conversion of CO_2 to CO by electrolysis of molten lithium carbonate », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, nº 4, 2010.

[13] D. Chery, V. Lair, et M. Cassir, « CO_2 electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view », *Electrochimica Acta*, vol. 160, p. 74‑81, 2015.

[14] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, M. Cassir, « Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO_2 into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, nº 41, p. 18706‑18712, 2016.

[15] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, « Overview on CO_2 Valorization: Challenge of Molten Carbonates », *Front. Energy Res.*, vol. 3, 2015.

[16] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, « Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 23, p. 12330‑12339, 2014.

[17] A. Meléndez-Ceballos, A. Brouzgou, C. Crapart, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, « Chronopotentiometric Approach of CO_2 Reduction in Molten Carbonates », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, nº 8, p. H5175‑H5182, 2017.

[18] A. Borucka, « Electrochemical behaviour of the CO/CO_2 gas electrode in molten alkali carbonates—I. Experimental technique and thermodynamic results », *Electrochimica Acta*, vol. 13, nº 3, Art. nº 3, 1968.

[19] Chase MW. In: NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed. J. Phys. Chem. Ref. Data; 1998. Monograph No. 9.

[20] H. Meskine, E. Gürbüz, V.Albin, A.Meléndez-Ceballos, M.Cassir, A.Ringuedé, V.Lair « CO_2 electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO », *Int. J. Hydrog. Energy*, 2020.

CHAPITRE 5 : Nouveaux matériaux d’électrode pour les piles à carbonates fondus et les piles hybrides, MCFCs/HFCs.

Introduction

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'électrolyse du CO_2 dans les carbonates fondus (650 °C) permet la production de CO. Les tests réalisés dans une cellule réversible MCFC/MCEC ont été réalisés à partir de matériaux classiques des systèmes de piles, à base de nickel. Ce matériau est aussi présent dans les autres systèmes réversibles de type SOFC/SOEC permettant la réduction de la vapeur d'eau et/ou la co-électrolyse CO_2/H_2O à haute température (T = 800 °C). Dans ce cas, les électrodes sont des cermets à base de nickel pour la phase métallique et à base de l'électrolyte (YSZ, zircone stabilisée à l'yttrium) pour la phase céramique.

Si l'assemblage tout solide des cellules SOEC est un avantage, la conductivité ionique de l'électrolyte fondu des MCEC est aussi un point fort. Ainsi, il nous est apparu judicieux de combiner les deux technologies afin de développer des systèmes hybrides, dénommés par la suite HFC/HEC (Hybrid Fuel Cell/Hybrid Electrolysis Cell). Pour ces cellules, l'électrolyte est un composite de carbonates fondus et d'oxyde solide. Nous avons choisi dans cette étude un électrolyte à base de Li-K fondu dans une matrice de SDC (CeO_2-Sm_2O_3). Par conséquent nous avons imaginé développer des nouvelles électrodes afin d'augmenter les performances de ce type de système. En effet, le choix de la cérine samariée coté électrode à H_2, est intéressant pour améliorer la compatibilité thermique entre l'électrolyte et l'électrode, et apporter de la conductivité ionique au matériau d'électrode. Si le nickel est un constituant de choix pour les systèmes à haute température, il est à noter qu'en solution aqueuse, les électrodes sont généralement à base de cuivre, bon marché, et jouant le rôle d'électro-catalyseur [1,2]. De plus, le cuivre semble améliorer la résistance à la corrosion des cermets [3].

C'est pourquoi nous avons envisagé de fabriquer une électrode de type cermet à base de SDC, de nickel et de cuivre. La voie de synthèse retenue est la combustion [4] et ce chapitre détaille le procédé pour la fabrication de poudres de différentes compositions, leurs caractérisations, leur mise en forme avant test en cellule électrochimique.

I. Synthèse de poudre de cermet à base de nickel et mise en forme

La synthèse par combustion consiste à mélanger des poudres de sels métalliques (à base de nickel ou de cuivre) avec un combustible. Le mélange fondu va alors réagir à température élevée. Dans ce travail, les poudres de cermet ont été obtenues via une synthèse par combustion de l'urée, de formule $CO(NH_2)_2$ ou de la glycine, $C_2H_5NO_2$. Les réactifs pour les espèces métalliques (nickel, cuivre) et pour les espèces céramiques (cérium et samarium) sont des précurseurs à base de nitrate : $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, $Sm(NO_3)_3.6H_2O$. Le tableau des différents produits utilisés et le procédé de fabrication détaillé sont présentés dans le chapitre 2.

1. Synthèse de matériaux par combustion de l'urée

La détermination des quantités à mélanger est primordiale. Elle repose sur la chimie de la propulsion (« *propellant chemistry* »). Il s'agit de calculer la valence équivalente des différents réactifs impliqués, puis de les équilibrer pour déterminer les coefficients stœchiométriques, et donc la quantité théorique de combustible (e.g. urée) requise pour réaliser la réaction entre nitrates et urée. On attribue à chaque atome une valence correspondant à son degré d'oxydation dans la molécule : pour le carbone +4, l'oxygène -2, l'azote 0 et +1 pour l'hydrogène. On voit que les molécules d'H_2O ont une valence équivalente à 0, elles n'interviennent donc pas dans les calculs.

Dans le cas de $Ni(NO_3)_2$ (pour la synthèse de l'oxyde de nickel seul), la valence pour l'atome de nickel est prise à +2, son degré d'oxydation dans la molécule. On somme alors toutes les valences atomiques pour obtenir la valence équivalente de la molécule. Le sel $Ni(NO_3)_2$ a ainsi une valence de -10 (= valence du nickel (2) – 2 fois valence des nitrates (-6)), tandis que l'urée a une valence de +6 (= valence du carbone (4) + valence de l'oxygène (-2) + 2 fois valence de NH_2 (2)). Pour équilibrer ces valences, il faut donc mettre 10/6 (= 5/3) équivalents d'urée pour 1 équivalent du précurseur de nickel. On finit d'équilibrer l'équation à droite en comptant les atomes et en considérant qu'une réaction de combustion donne comme produits CO_2, N_2 et H_2O, en plus du produit souhaité.

On obtient alors l'équation suivante :

$$Ni(NO_3)_2 + 5/3\ CO(NH_2)_2 \rightarrow NiO + 5/3\ CO_2 + 8/3\ N_2 + 10/3\ H_2O \qquad (5.1)$$

Pour la synthèse de l'oxyde de cuivre, les coefficients stœchiométriques restent inchangés car le précurseur de cuivre a la même valence équivalente que celui du nickel. On a donc :

$$Cu(NO_3)_2 + 5/3\ CO(NH_2)_2 \rightarrow CuO + 5/3\ CO_2 + 8/3\ N_2 + 10/3\ H_2O \qquad (5.2)$$

Pour les synthèses des différents alliages de nickel-cuivre, l'équation-bilan sera tout simplement une combinaison linéaire des équations (5.1) et (5.2), en prenant les fractions molaires de nickel et de cuivre comme coefficients de cette combinaison.

Pour la synthèse du SDC ($Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{2-\delta}$), les calculs changent légèrement car les précurseurs de cérium et de samarium possèdent un groupement nitrate de plus par rapport aux précurseurs de nickel et de cuivre. En considérant que le cérium et le samarium ont chacun une valence de +3 (leur degré d'oxydation dans le précurseur), on trouve une valence équivalente pour les molécules de $Ce(NO_3)_3$ et $Sm(NO_3)_3$ de -15, et l'urée a toujours une valence équivalente de +6. Il faut donc ajouter 15/6 (= 5/2) équivalents d'urée pour 1 équivalent de précurseur de Ce ou Sm. On finit d'équilibrer l'équation à droite en comptant le nombre d'atomes. On obtient l'équation suivante :

$$0,85\ Ce(NO_3)_3 + 0,15\ Sm(NO_3)_3 + 5/2\ CO(NH_2)_2 \rightarrow Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{2-\delta} + 5/2\ CO_2 + 4\ N_2 + 5\ H_2O \qquad (5.3)$$

Finalement, l'équation-bilan de la synthèse du matériau d'électrode SDC-(Ni,Cu) est obtenue par combinaison linéaire des réactions (5.1), (5.2) et (5.3), en prenant une nouvelle fois les fractions molaires de nickel, de cuivre et de SDC comme coefficients de cette combinaison.

Généralement, les produits obtenus en fin de combustion, avant broyage, sont des oxydes qui se présentent sous forme de coraux comme illustré dans la Figure 5-1.

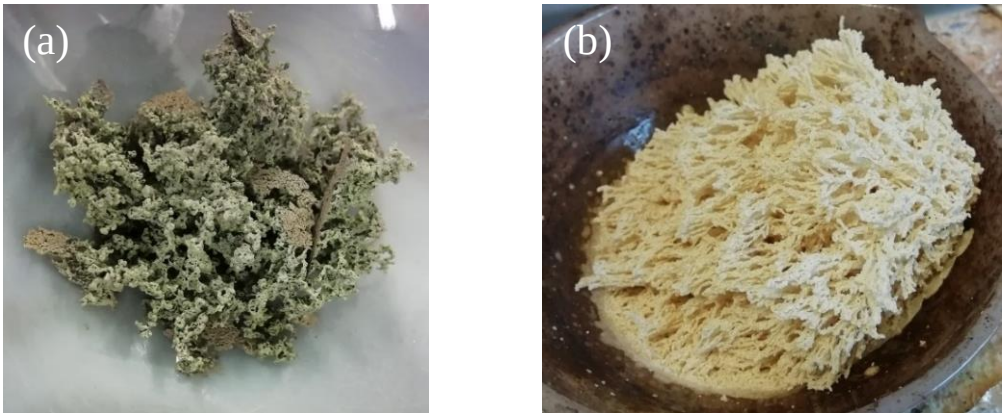


Figure 5-1 : Photographie de « coraux » obtenus par voie urée-nitrate à 800 °C (a) d'une poudre d'oxyde de nickel ; (b) d'une poudre de SDC.

2. Synthèse de matériaux par combustion de la glycine

Une autre synthèse par combustion a été testée également en remplaçant l'urée par un autre combustible (la glycine, $C_2H_5NO_2$). Les calculs de valence équivalente et donc l'équation de la réaction s'en trouvent quelque peu modifiés. Dans le cas de la synthèse de NiO par exemple, on conserve une valence équivalente de -10 pour $Ni(NO_3)_2$, mais la glycine a désormais une valence équivalente de +9. Pour équilibrer ces valences, il faut donc mettre 10/9 équivalents de glycine pour 1 équivalent du précurseur de nickel. Comme dans le cas de l'urée, on finit d'équilibrer à droite avec NiO, CO_2, N_2 et H_2O. On obtient l'équation suivante :

$$Ni(NO_3)_2 + 10/9\ C_2H_5NO_2 \rightarrow NiO + 20/9\ CO_2 + 14/9\ N_2 + 25/9\ H_2O \qquad (5.4)$$

Les poudres obtenues par combustion de la glycine semblent plus fines que celles obtenues avec combustion de l'urée. Des analyses ultérieures par diffraction des rayons X devront être effectuées à cet effet.



Figure 5-2 : Photographie d'une poudre NiO synthétisée par voie glycine-nitrate à 800 °C.

II. Caractérisations physico-chimiques des poudres synthétisées

Les poudres synthétisées ont été caractérisées, sans traitement thermique ultérieur (état brut) et après réduction sous H_2 à 800 °C, grâce aux techniques suivantes :

- La diffraction des rayons X pour déterminer les phases constituant la poudre.
- La calorimétrie différentielle à balayage couplée à l'analyse thermogravimétrique (DSC/ATG), pour définir d'éventuelles modifications de phases et les températures associées.
- La microscopie électronique en transmission, pour évaluer la taille des particules ainsi que pour comparer les données obtenues par DRX.
- La microscopie électronique à balayage, pour observer la morphologie et la porosité (surfacique et volumique) puis l'EDS pour déterminer la distribution des éléments.

1. Diffraction des rayons X

Le but est dans un premier temps d'identifier et analyser les phases ainsi que de vérifier leur qualité avec l'absence d'impuretés, à l'aide du logiciel HighScore (MALVERN PANALYTICAL) et la base de données de l'ICDD. Puis, dans un deuxième temps, de réaliser un affinement par les dichotomies successives à l'aide du logiciel FullProf Suite pour en extraire le système cristallographique, le groupe d'espace et affiner les paramètres de maille qui pourront ensuite être exploités de façon à distinguer, par microscope électronique en

transmission, les différentes phases du matériau. Les résultats, associés aux numéros des fiches de l'ICDD correspondantes, sont exposés dans le tableau 5-1.

Tableau 5-1 — Résultats obtenus par la méthode des dichotomies successives pour les différentes phases étudiées

Phase	Système cristallographique	Groupe d'espace	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	N° ICDD
SDC	Cubique	Fm-3m	5,430	90,000	04-016-4573
NiO	Cubique	Fm-3m	4,178	90,000	04-001-9373
CuO	Monoclinique	C2/c	5,132 3,423 4,684	90,000 99,318 90,000	04-007-1375
Cu_2O	Cubique	Pn-3m	4,269	90,000	04-007-9767
Ni	Cubique	Fm-3m	3,524	90,000	04-010-6148
Cu	Cubique	Fm-3m	3,616	90,000	04-009-2090
Ni-Cu	Cubique	Fm-3m	3,563	90,000	04-003-7260

L'intérêt d'utiliser la synthèse par combustion est d'obtenir des poudres bien cristallisées dans leur état brut, avec de petites tailles de cristallites, afin d'accroitre la conductivité ionique de la phase SDC. Cela permet également d'augmenter la surface active de la phase métallique qui joue le rôle de catalyseur et conducteur électronique dans le matériau d'électrode. À cet effet, deux paramètres peuvent être ajustés :

- La température d'enfournement pour le déclenchement de la combustion.
- La quantité de combustible.

Nous avons fait varier la température entre 600 et 800 °C et la quantité de combustible entre la quantité stœchiométrique (100 %), 1,5 et le double, notée 150 % et 200 % respectivement. Cependant, nous avons constaté une combustion très violente pour les 100 % et 150 % traduite par une flamme et une perte quasi-totale du produit de la synthèse. Pour cette raison, seule la poudre à 200 % a été analysée par la suite.

La Figure 5-3 montre les diffractogrammes de la poudre brute et broyée de SDC-CuO synthétisée par voie urée-nitrate à 600 °C, 700 °C et 800 °C. Comme attendu, la cristallinité est

d'autant plus élevée et les phases mieux définies que la température est accrue, notamment à 800 °C. La cristallinité augmente pour toutes les phases, ce qui, théoriquement, améliore les propriétés électrochimiques et électro-catalytiques du cermet.

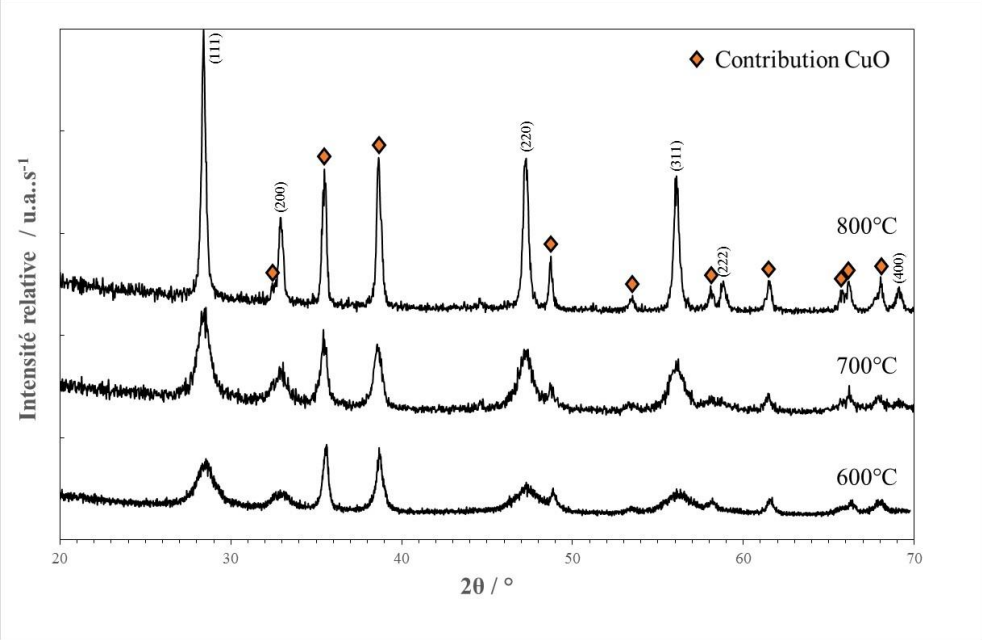


Figure 5-3 : Diffractogrammes des poudres SDC–CuO : (50–25,25) %mas synthétisées par voie urée-nitrate à 600 °C, 700 °C et 800 °C avec 200 % d'urée.

Il est possible de distinguer les contributions des catalyseurs métalliques de nickel et de cuivre sous leur forme oxyde en comparant, à l'aide de la Figure 5-4, les diffractogrammes de la SDC seule et du composite SDC-(NiO,CuO). On voit ici que l'oxyde de nickel et l'oxyde de cuivre forment deux phases distinctes, ce qui est logique, compte tenu que l'un possède un système cristallographique cubique et l'autre monoclinique (voir tableau 5-1). Soulignons que l'oxyde de cuivre identifié est CuO et non Cu_2O.

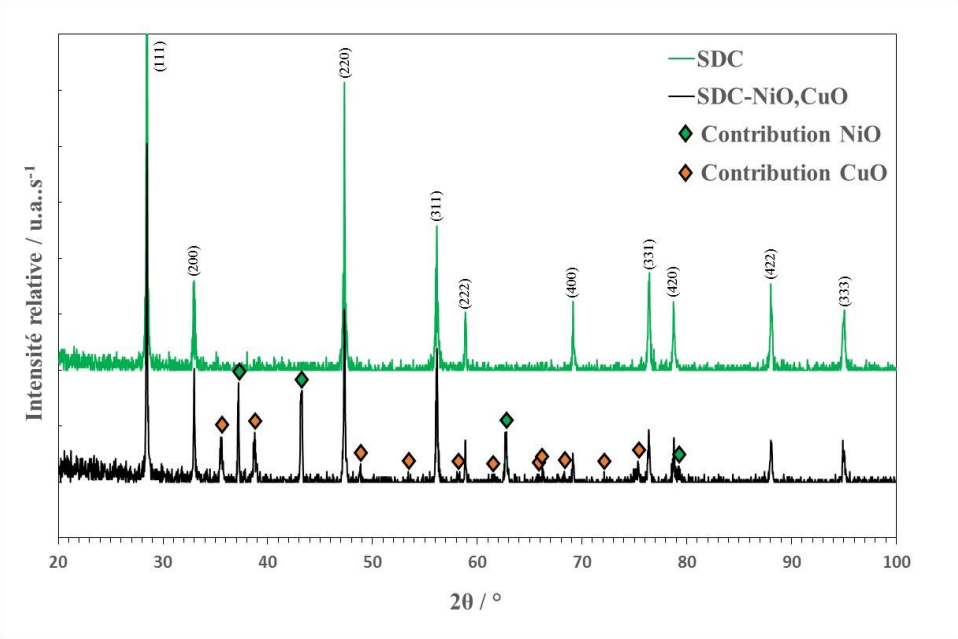


Figure 5-4 : Diffractogrammes de $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,9}$ (SDC) et du composite SDC–NiO,CuO : (50–25,25) %vol synthétisés par voie urée-nitrate à 800 °C.

Les deux phases d'oxyde de nickel et d'oxyde de cuivre ont alors été caractérisées séparément de manière à obtenir plus de précision quant aux intensités les plus faibles. Il a alors été possible de distinguer plusieurs phases au sein de ces mêmes échantillons. Associée à l'oxyde de nickel, répertorié au tableau 1, une faible proportion de nickel métallique a été détectée à l'annexe B-1 (environ 3 %mol non affiné). Concernant l'oxyde de cuivre, l'annexe B-2, trois phases différentes ont été détectées, l'oxyde de cuivre (II) CuO, l'oxyde de cuivre (I) Cu_2O et le cuivre sous sa forme métallique Cu (0) en proportions non affinées 75, 15, 10 %mol, respectivement. Il faut ajouter que la phase cubique Cu_2O ne semble pas former de solution solide avec le NiO cubique, sans doute à cause de leur stœchiométrie différente qui induit un réseau de Bravais différent.

Comme expliqué auparavant, le cermet sera intégré comme matériau d'électrode à H_2 pour réduire les phases oxyde de Ni, Cu et obtenir des catalyseurs métalliques. Pour cette raison, la réduction du composite SDC-(NiO,CuO) et du mélange d'oxydes sans SDC a été mise en œuvre avec traitement thermique à 800 °C sous une atmosphère composée de 75%vol d'H_2 et 25%vol de N_2 pendant 5 heures avec une rampe de chauffe de 3 °C.min^{-1}. Les diffractogrammes correspondant à ces poudres sont présentés à la Figure 5-5. Par identification et par comparaison entre les deux poudres, on voit clairement qu'après réduction, une seule phase métallique

constituée du Ni et Cu est formée, cet alliage étant la phase métallique du cermet associé à la phase oxyde non modifiée SDC.

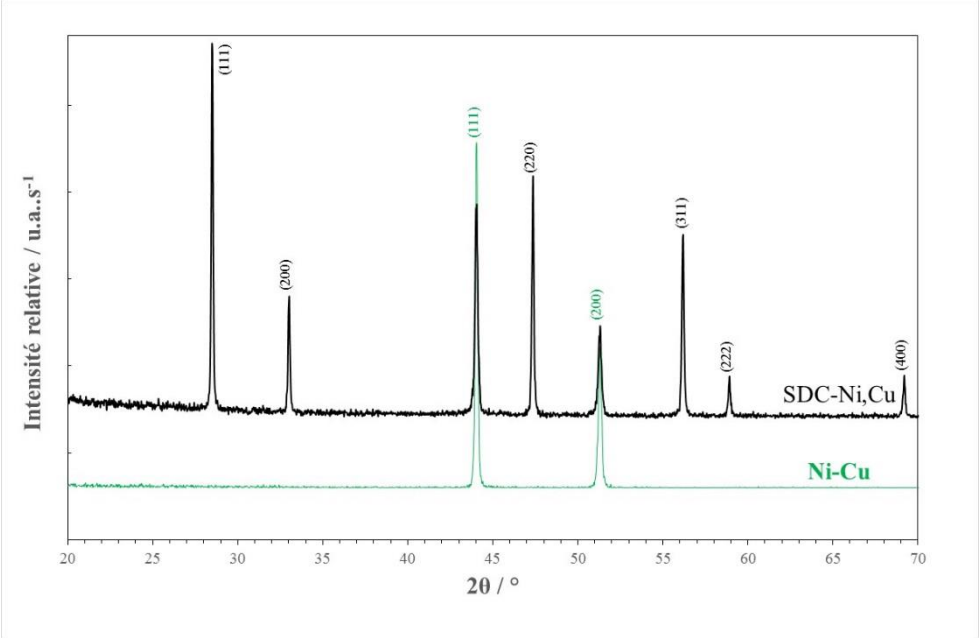


Figure 5-5: Diffractogrammes du cermet SDC–Ni,Cu : (50–25,25) %mas et du mélange métallique Ni-Cu : (50-50) %mas synthétisés par voie urée-nitrate à 800 °C.

La Figure 5-6 montre clairement, en accord avec les fiches de l'ICDD, que dans ce cas, le nickel et le cuivre ne forment pas deux phases distinctes mais bien une seule, du fait qu'ils possèdent tous deux un système cristallographique cubique avec un paramètre de maille très proche. De plus, les paramètres de maille de $Ni_{1-x}Cu_x$ sont représentés en fonction du %mol du cuivre (x) dans la Figure 5-6b. Théoriquement la valeur de ce paramètre de l'alliage NiCu est intermédiaire entre celui du nickel et celui du cuivre métallique. Cependant, celui calculé par affinement structural du diffractogramme de la poudre $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ (Figure 5-6a) montre une composition légèrement différente de celle attendue: $Ni_{0.56}Cu_{0.44}$.

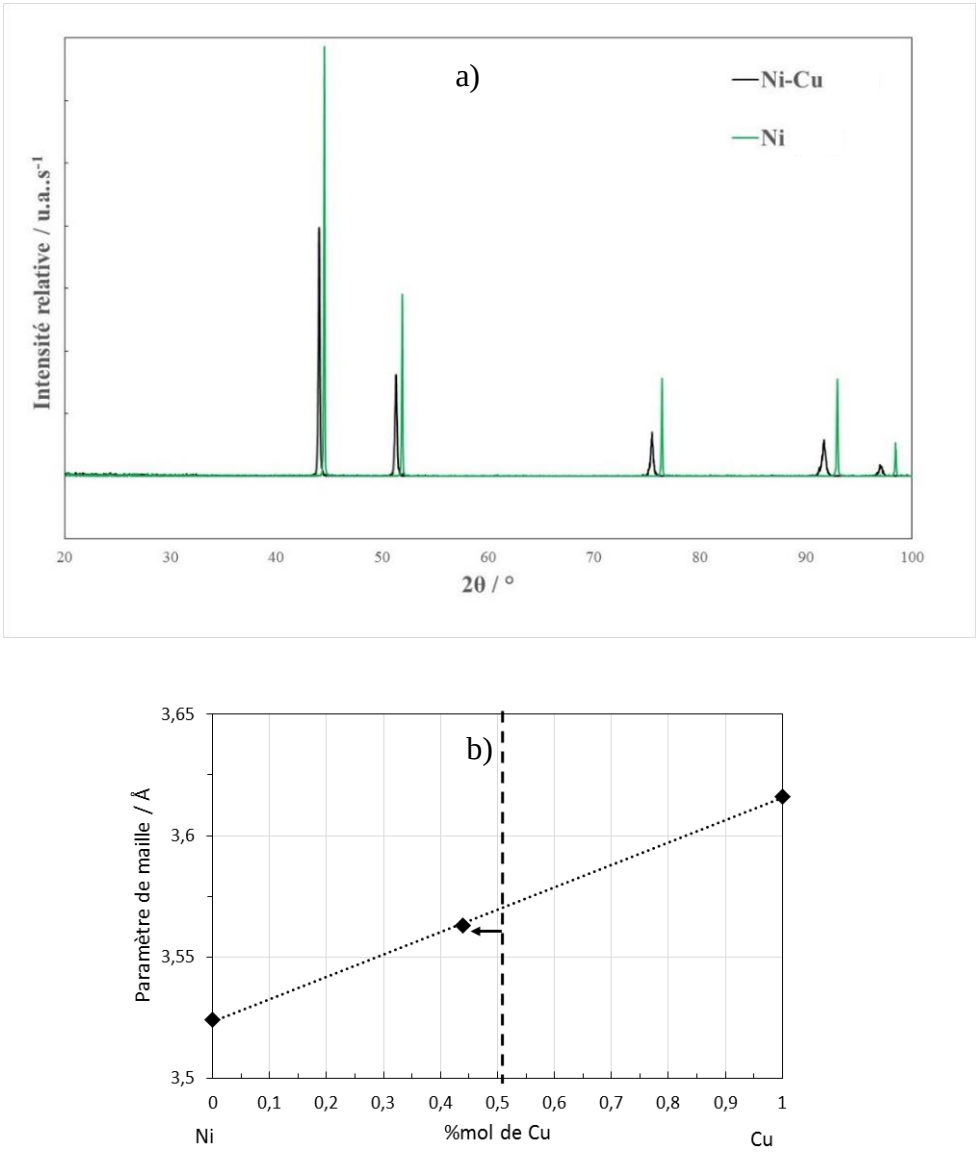


Figure 5-6 -a) : Diffractogrammes du mélange Ni-Cu : (50–50) %mas et du nickel métallique synthétisés par voie urée-nitrate à 600 °C et 800 °C respectivement, puis réduits à 800 °C sous H_2,. b) Paramètres de mailles de NiCu selon le pourcentage en cuivre.

Concernant les différentes voies de synthèse par la méthode de combustion, les cermets préparés à 800 °C par la voie urée-nitrate (UN) et par la voie glycine-nitrate (GN), ont été comparés. Au premier abord, la Figure 5-7 semble montrer que la voie glycine-nitrate fournirait au cermet une taille de cristallite inférieure et une meilleure cristallinité comparée à la voie urée-nitrate. Il serait intéressant de comparer l'aspect et la microstructure des cristallites de ces deux matériaux par observations MEB/EDS et MET.

Nous avons fait le choix de continuer notre étude par voie urée-nitrate (UN) dans un premier temps et la voie glycine nitrate (GN) sera privilégiée pour une étude ultérieure ce qui permettera par la suite d'effectuer une étude comparative plus approfondie.

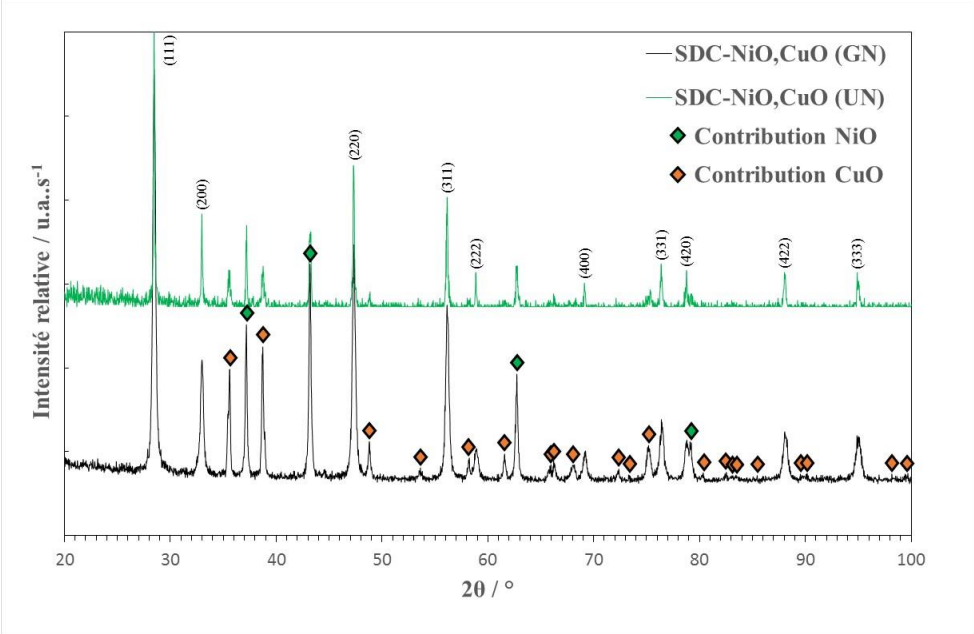


Figure 5-7 : Diffractogrammes de deux composites SDC–NiO,CuO : (50–25,25) %mas., l'un préparé par voie urée-nitrate (UN) à 800 °C et l'autre par voie glycine-nitrate (GN) à 800 °C.

2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet d'obtenir des images à très haute résolution, typiquement jusqu'à l'échelle atomique. Ces images optiques permettent d'examiner la morphologie ainsi que la taille des cristallites. Les phases en présence et leurs paramètres cristallographiques pourraient être vérifiés par la méthode de réflexion des électrons dans une zone sélectionnée SAED (*selected-area electron diffraction*). En effet, les clichés de diffraction avec les tâches de Dirac obtenus sont représentatifs du réseau réciproque d'un cristallite isolé et les distances inter-réticulaires $d_{h,k,l}$ sont aisément déduites à partir de la distance L entre deux tâches situées sur un même axe avec le calcul $d_{h,k,l} = \frac{1}{L}$. Il est alors possible de comparer les résultats avec ceux de la diffraction des rayons X.

Les phases métalliques et céramiques du cermet ont été caractérisées séparément dans un premier temps.

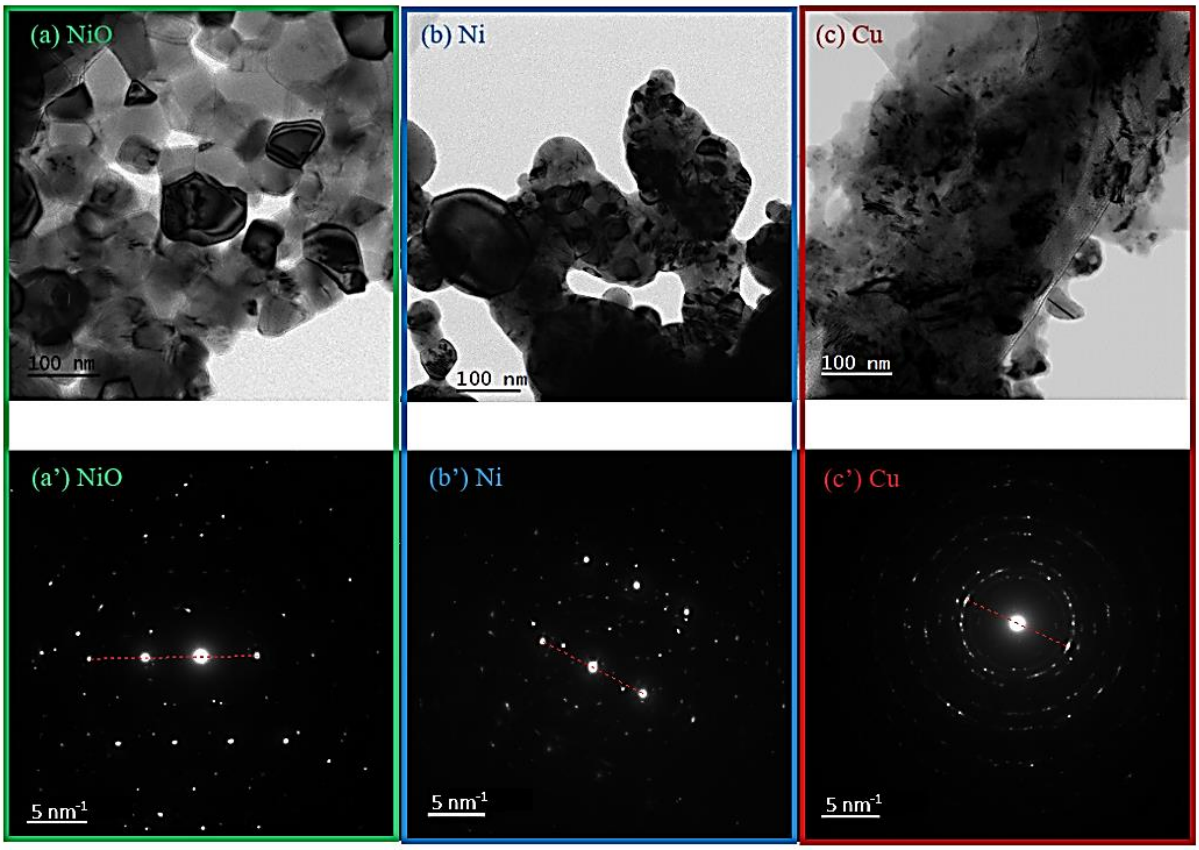


Figure 5-8 : Clichés MET de l'échantillon : (a) NiO ; (b) Ni et (c) Cu et les clichés de diffraction de l'échantillon : (a') NiO ; (b') Ni et (c') Cu.

La Figure 5-8 montre les clichés MET de NiO, Ni et Cu (a, b et c respectivement). Nous pouvons noter que les grains de poudre ne sont pas isolés mais forment un squelette de particules, et ce malgré leur dispersion dans le solvant (préparation de la grille). Globalement, la taille des particules observées varie entre 30 et 150 nm. La Figure 5-8 présente aussi les clichés de diffraction correspondant à NiO, Ni et Cu (a', b' et c', respectivement). Les longueurs mesurées entre les tâches de Dirac correspondent aux distances inter-réticulaires d_{hkl} respectivement des fiches de l'ICDD des annexes B-16, B-15 et B-12. Les principaux résultats sont les suivants :

- 2,104 Å pour le NiO correspondant au plan théorique [200] ($d_{hkl\ théorique}$ = 2,089 Å)
- 2,032 Å pour le Ni correspondant au plan théorique [111] ($d_{hkl\ théorique}$ = 2,034 Å)
- 2,096 Å pour le Cu correspondant au plan théorique [111] ($d_{hkl\ théorique}$ = 2,085 Å)

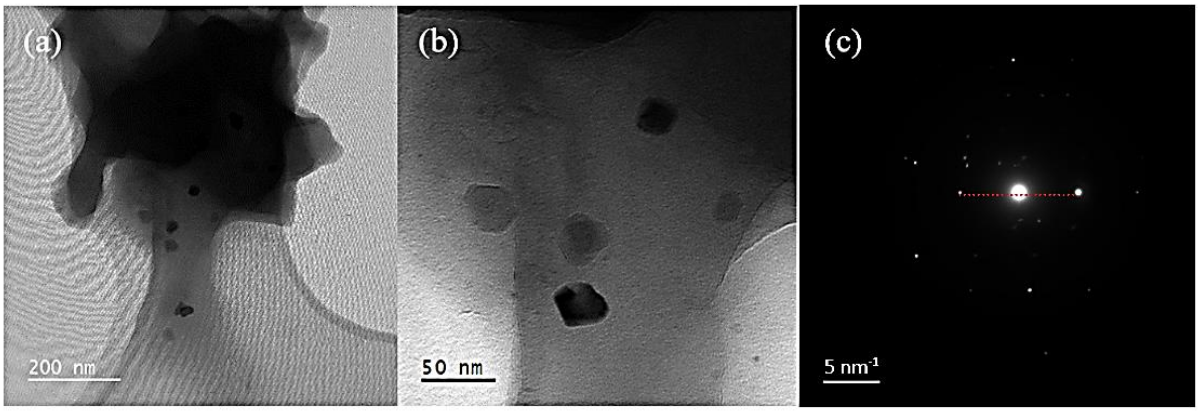


Figure 5-9 : a) et (b) Clichés MET de l'échantillon $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ après réduction (c) cliché de diffraction d'un cristallite $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$.

De la même manière que précédemment, un échantillon de NiCu a été caractérisé. Cependant, très peu de nanoparticules ont été observées, comme le montre la Figure 5-9a) et 5-9b). Néanmoins, le cliché de diffraction de ces nanoparticules de la Figure 5-9 c) donne une valeur de d_{hkl} = 2,026 Å correspondant bien au plan [111] ($d_{hkl\ théorique}$ = 2,057 Å) de l'alliage $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ d'après la fiche de l'annexe B-17.

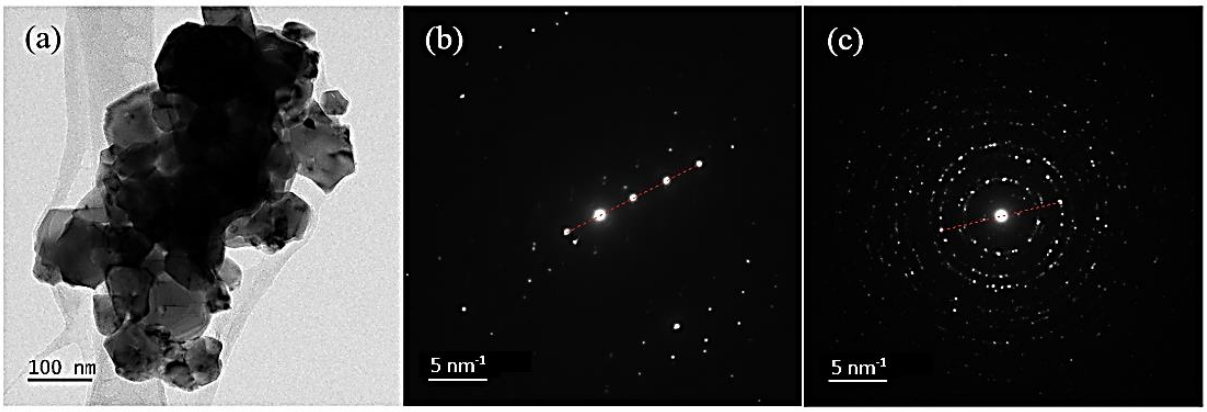


Figure 5-10 : a) Cliché MET de la poudre SDC (b) et (c) clichés de diffraction d'un cristallite SDC.

Le cliché MET de la phase céramique SDC montre des nanoparticules de l'ordre de 100 nm comme illustré dans la Figure 5-10a). Le calcul des d_{hkl} à partir des clichés de diffraction de ces nanoparticules présentés dans les Figures 5-10b) et 5-10c), montre qu'il s'agit bien de la phase céramique SDC. En effet, les deux valeurs de d_{hkl} 1,322 et 1,916 Å correspondent respectivement au plan [400] ($d_{hkl\ théorique}$ = 1,358 Å) et [220] ($d_{hkl\ théorique}$ = 1,921 Å) en se référant à la fiche de l'annexe B-18.

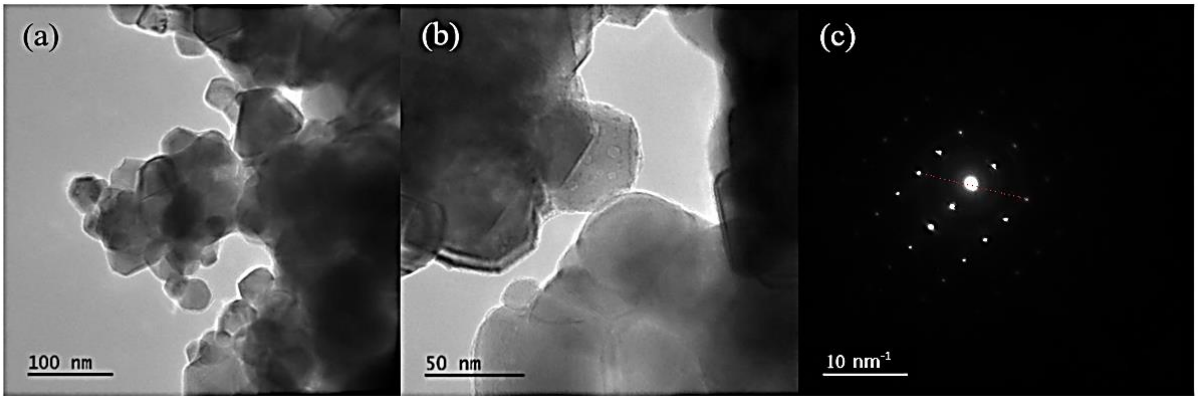


Figure 5-11 : a) et (b) Clichés MET de l'échantillon SDC-NiCu. (c) cliché de diffraction d'un cristallite SDC dans le cermet SDC-NiCu.

Finalement, la phase qui nous intéresse le plus dans cette étude, le cermet SDC-NiCu, a été caractérisée. Il a pu être démontré que la taille des cristallites variait entre 50 et 100 nm de diamètre, Figure 5-11a) ; cependant, il a été difficile de distinguer la phase céramique de la ou les phases métalliques. Il est tout de même possible de voir au centre de la Figure 5-11b) un cristallite de SDC d'environ 50 nm de diamètre repéré grâce au cliché de diffraction correspondant (Figure 5-11c). En effet, la valeur de d_{hkl} 1,5604 Å correspond au plan [222] ($d_{hkl\ théorique}$ = 1,568 Å) de la phase SDC. Concernant la phase métallique aucune valeur de d_{hkl}, calculée à partir du cliché de la Figure 5-12d), ne correspond aux valeurs théoriques de la phase $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ ou même de Ni et/ou Cu métallique. Ceci nous laisse penser qu'il y a présence d'une ou de plusieurs phases métalliques de type Ni_xCu_{1-x}, notamment les toutes petites nanoparticules de la Figure 5-12a), 5-12b) et 5-12c).

Une analyse par MEB/EDS va être réalisée par la suite afin de distinguer les différentes phases présentes dans le cermet.

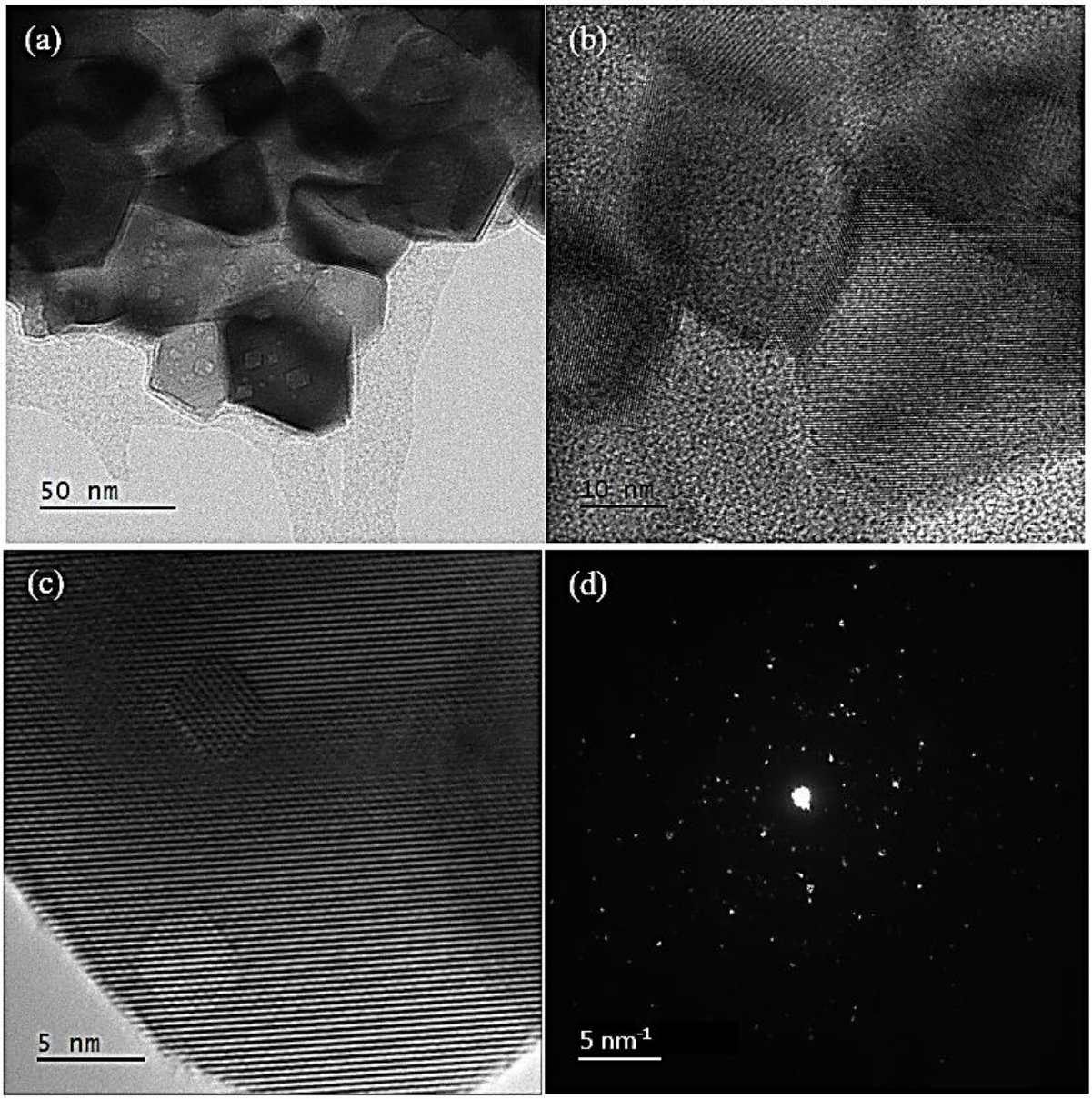


Figure 5-12 : (a), (b) et (c) Clichés MET de l'échantillon SDC-NiCu. (d) cliché de diffraction du cermet SDC-NiCu.

3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB/EDS a été utilisé afin d'illustrer la morphologie et de distinguer les différentes phases présentes dans le cermet. Le Ni, Cu et $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ ont été analysés en premier, les poudres de ces différents éléments ont été mises sous forme de pastille par pressage comme expliqué dans le chapitre 2 puis elles ont été réduites sous H_2. Ensuite, une analyse des poudres réduites $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ et SDC-NiCu, a été réalisée sans étape de mise en forme. Il est intéressant de

mentionner que l'enrobage des échantillons réduits peut provoquer une oxydation de la partie métallique c'est pourquoi seuls les échantillons d'oxydes ont été enrobés.

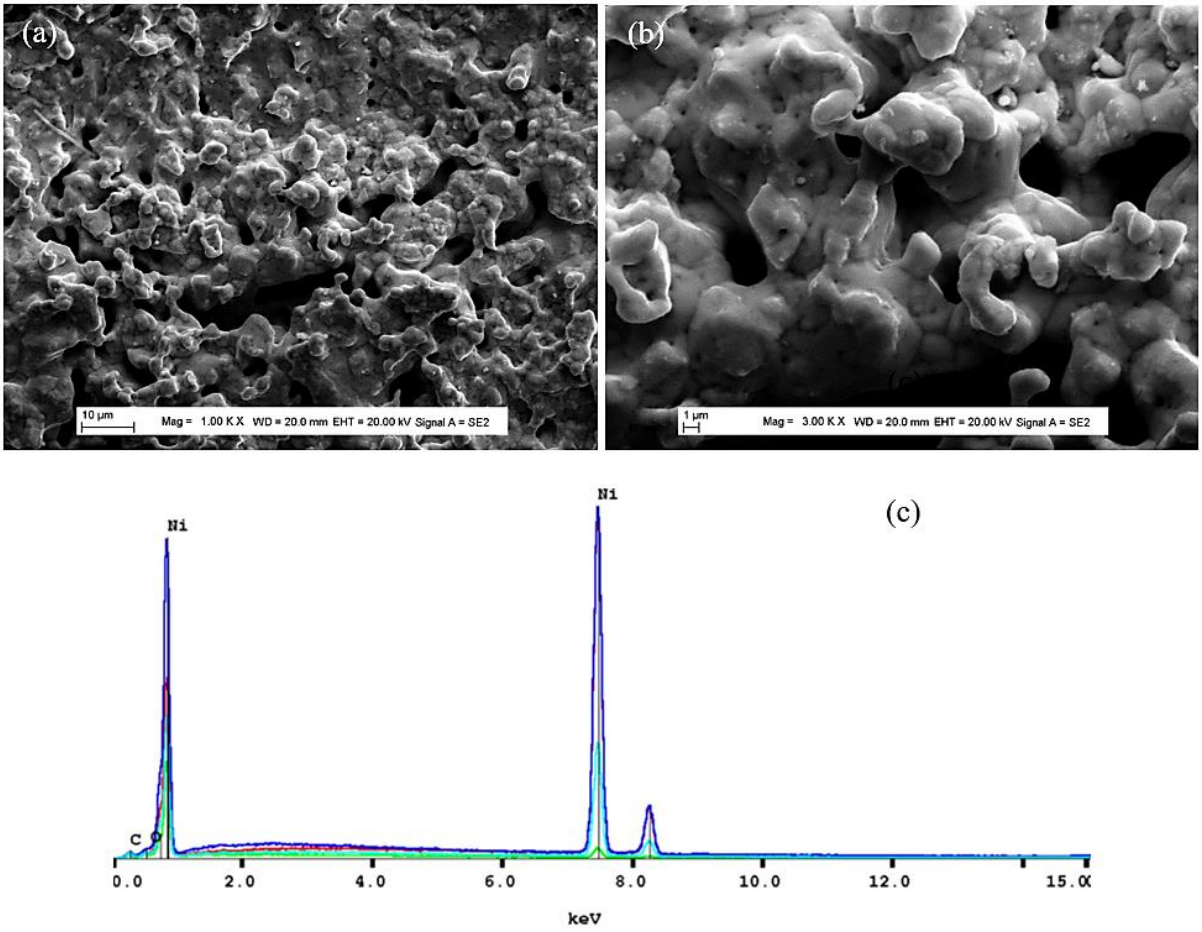


Figure 5-13 : (a) et (b) Images de la surface de la pastille de nickel métallique obtenues au MEB. (c) Spectre EDS pour Ni métallique.

Les observations par MEB ont montré dans un premier temps une porosité surfacique, comme le montre la surface de l'échantillon de Ni dans la Figure 5-13a) et 5-13b). L'analyse EDS (Figure 5-13c) confirme que l'oxyde de nickel a été bien réduit en nickel métallique pur. Néanmoins, quelques traces d'oxygène et de carbone ont été observées. Ces éléments peuvent s'adsorber depuis l'atmosphère environnante (air – pas de stockage en boite à gants des pastilles ni de transfert protégé dans la chambre du MEB). Les mêmes observations ont été enregistrées, pour le Cu et le NiCu, présentés respectivement dans l'annexe B-3 et B-4.

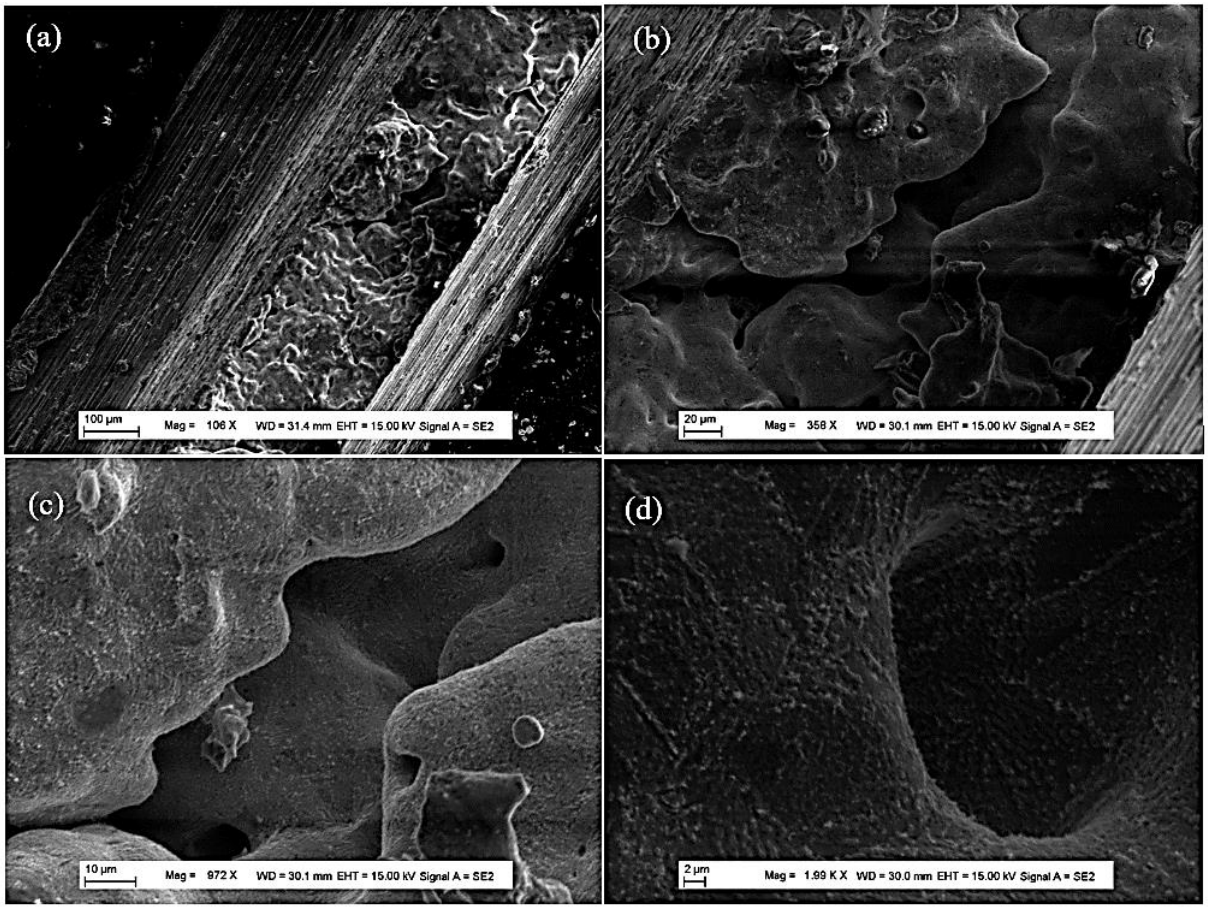


Figure 5-14 : Images de coupe transversale de l'alliage $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ métallique obtenues au MEB à différents grossissements : (a) X 106 ;(b) X 358 ;(c) X 972 et (d) X 1990.

Dans un deuxième temps, une coupe transversale de la pastille NiCu après réduction de la poudre brute a été effectuée afin de vérifier la porosité du matériau. La Figure 5-14a) montre une image par MEB de la coupe et le zoom sur la Figure 5-14b) et 5-14c) montre une porosité variable et des tailles de pores allant de quelques micromètres à une trentaine de micromètres. La Figure 4-14d) montre la taille d'un pore d'environ 5 µm ainsi que des particules d'une taille inférieure à 1 µm. Cette porosité est essentielle dans le but de favoriser l'accès aux gaz pour un matériau d'électrode. Cette méthode de synthèse, malgré une agrégation des particules, reste intéressante à ce niveau. L'étape suivante consiste donc à optimiser et maitriser la porosité du matériau.

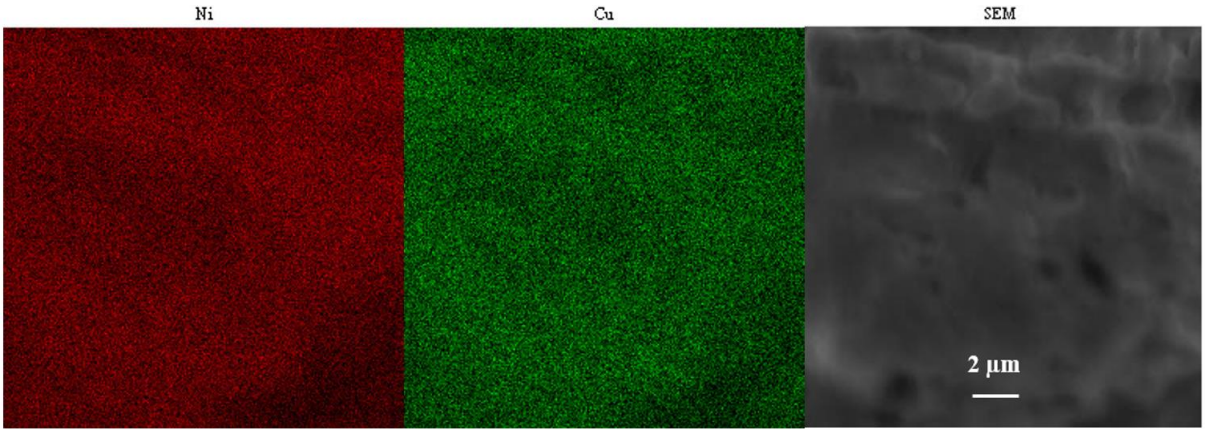


Figure 5-15 : Cartographie de l'échantillon de la poudre $Ni_{0,5}Cu_{0,5}$ obtenue par MEB/EDS, grossissement X 5000

Dans un troisième temps, le mode « cartographie » a été exploité sur deux échantillons NiCu puis SDC-NiCu, afin d'obtenir des informations sur la distribution des éléments. La Figure 5-15) représente une cartographie de l'échantillon NiCu. Il est clair que la distribution des deux éléments est homogène sur toute la surface ce qui nous laisse conclure qu'à cette échelle aucune séparation entre le nickel et le cuivre n'est présente. Trois analyses quantitatives ont été ensuite réalisées dans différentes zones de l'échantillon (Annexe B-5, B-6 et B-7). Une perte en quantité de cuivre allant jusqu'à 10 %at. dans la phase métallique a été observée sur les trois analyses. Le même pourcentage de perte en cuivre a été observé dans le cermet SDC-NiCu (annexe B-8, B-9, B-10 et B-11). Néanmoins, les pourcentages de Sm et Ce dans la phase céramique sont stables, 15 %at. et 85 %at respectivement.

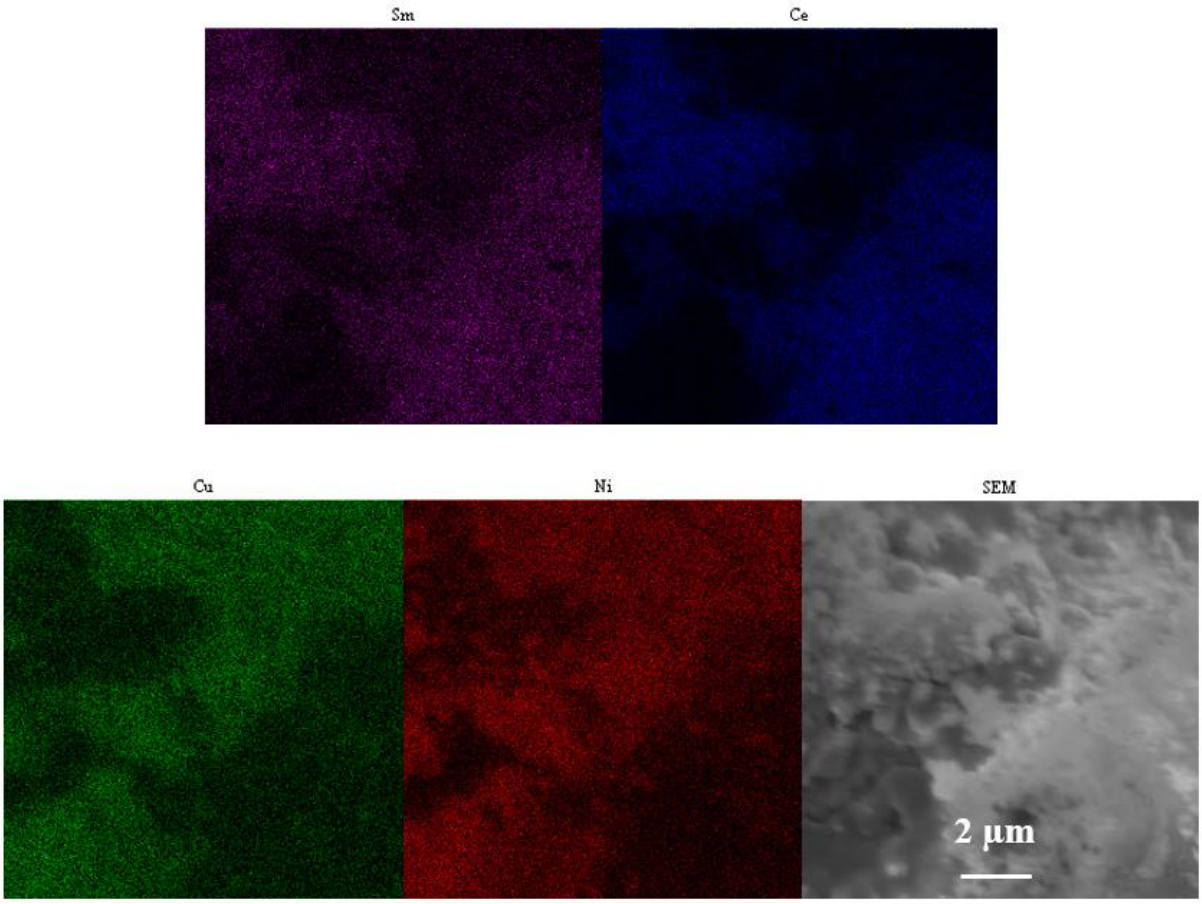


Figure 5-16 : Cartographie de l'échantillon de la poudre SDC-NiCu obtenue par MEB/EDS, grossissement X 5000

La cartographie de l'échantillon SDC-NiCu présentée sur la Figure 5-16 montre la présence de deux phases : céramique (SDC) et métallique (NiCu). Ce résultat est relativement différent dans le cas des oxydes métalliques SDC-NiO,CuO. En effet, on remarque à la Figure 5-17 une domination d'un élément par rapport à l'autre dans certaines zones puis une séparation de phase dans d'autres zones. Cette contradiction peut être expliquée par le fait que l'investigation ne se fait pas qu'en surface mais aussi en volume, car les électrons peuvent pénétrer dans l'échantillon : les rayons X détectés en EDX peuvent donc provenir du dessous de la surface et donc masquer la séparation de phase. Il est intéressant de mentionner que l'échantillon SDC-NiCu est préparé en mélangeant la poudre avec la résine comme expliqué dans le chapitre 2. Il faut noter que l'étape de chauffage à 200 °C sous vide peut engendrer une oxydation de la partie métallique (NiO et CuO) comme le montre les diffractogrammes X de la Figure 5-4 où ces deux phases oxydes sont séparées. Néanmoins une séparation de la phase métallique et de la phase céramique est observée sur la Figure 5-17.

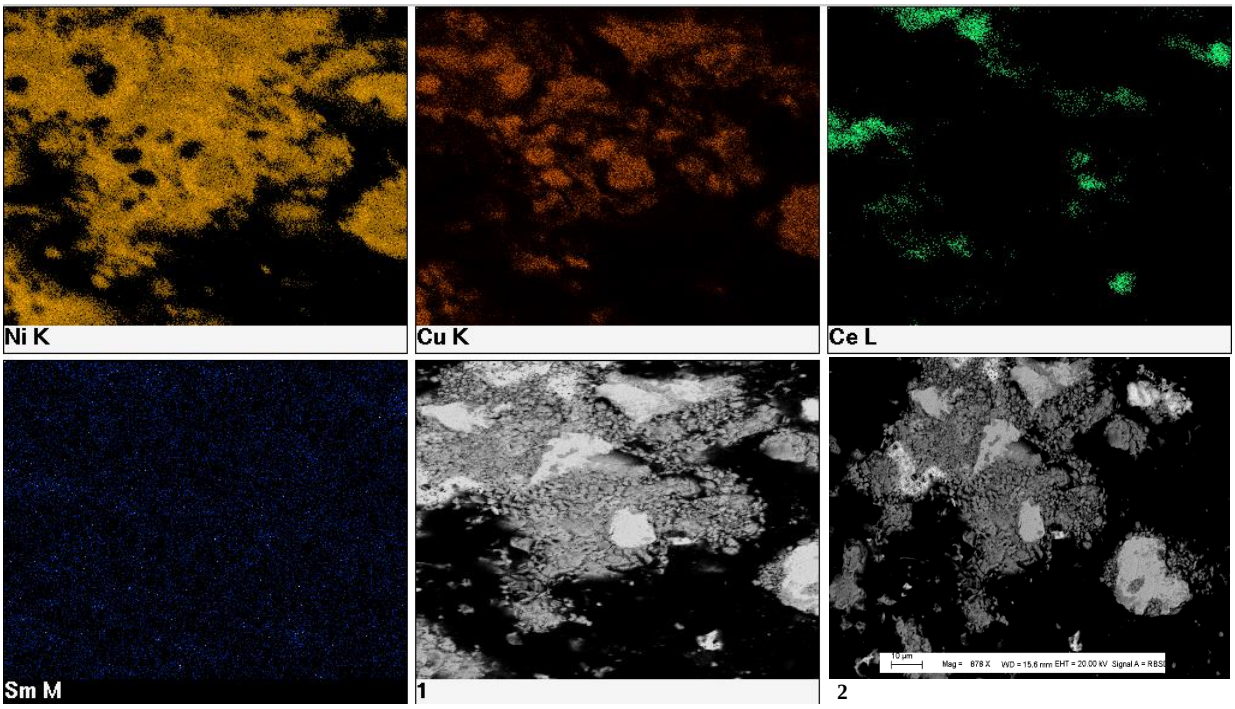


Figure 5-17 : Cartographie de l'échantillon de SDC-NiCu enrobé obtenue par MEB/EDS, grossissement X 878, 1 : Image recadrée automatiquement par logiciel à partir de l'image 2 servant à la cartographie.

4. Analyses thermiques (DSC couplée ATG)

Il est indispensable pour l'utilisation de ce matériau comme électrode à H_2 de connaitre les conditions de réduction des phases NiO et CuO. Pour ce faire, nous avons réalisé des analyses thermiques par DSC couplée ATG, entre 25 °C et 800 °C, sous 70 %vol H_2 ; 30 %vol N_2 et au cours de deux cycles thermiques (rampe de chauffe 3 °C.min^{-1}).

L'échantillon, SDC-(NiCu) a été analysé en premier et le diagramme obtenu, Figure 5-18, montre deux pics exothermiques très proches à environ 160 et 180 °C associés à une perte de 11,73 %mas. De manière à bien expliquer cette perte de masse, identifier les phases, ainsi que leur température de réduction, les poudres SDC-NiO, NiO, CuO et NiO-CuO ont été analysées à leur tour.

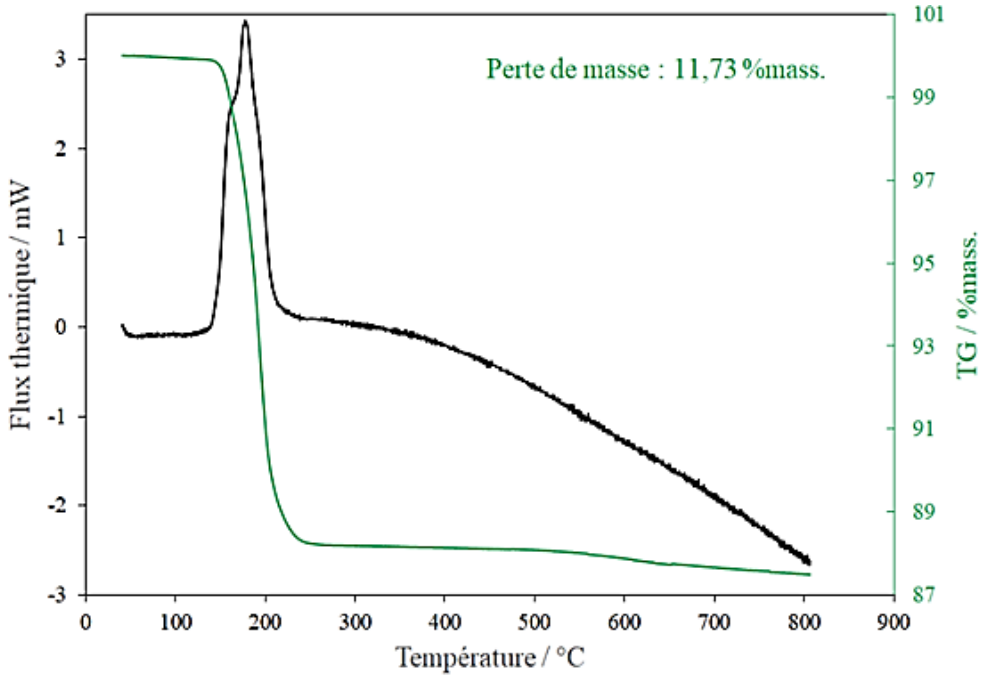


Figure 5-18 : Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG– DSC) de l'échantillon SDC-NiO,CuO entre 25 et 800 °C sous atmosphère H_2:N_2 70:30 %vol.

L'analyse de SDC-NiO, Figure 5-19a), montre un pic exothermique à environ 280 °C qui n'était pas visible lors de l'analyse de la poudre de composite SDC-(NiO,CuO). Ceci peut être expliqué par un effet d'échelle et le fait que les %mol de chaque phase écrasent les pics. La perte de masse est de 11,33 %mas, ce qui correspond bien aux calculs théoriques de perte d'oxygène (11,85 %mas). L'échantillon de NiO seul, figure 5-19b), confirme cette hypothèse en montrant un pic exothermique aux alentours de 260 °C. Le décalage du pic peut être dû à un effet de matrice dans le cas du cermet. La perte de masse est ici de 20,33 %mas, ce qui correspond aux calculs théoriques de perte d'oxygène (21,42 %mas), tout en sachant qu'une petite proportion de Ni^0 est déjà présente. Il est alors possible de calculer le pourcentage massique de NiO dans l'échantillon : %mas (NiO) = 20,33/21,42 = 94,95 %mas, ce qui est cohérent avec l'analyse DRX.

La Figure 5-19c), correspond à l'analyse thermique de la poudre d'oxyde de cuivre. Un pic très intense est clairement mis en évidence, avec un épaulement à température légèrement plus faible. Ainsi, ils pourraient être associés à la réduction des deux oxydes de cuivre CuO et Cu_2O. Il est important de souligner que ces deux pics sont situés aux mêmes températures que pour la poudre du composite (Figure 5-18). Cependant, il n'a pas encore été possible d'identifier, entre les deux pics, lequel correspond à la réduction de CuO et lequel correspond à la réduction du

Cu_2O. Concernant la perte de masse de l'échantillon, il est ici difficile de relier la valeur obtenue (10,76 %mas) avec les proportions de phases obtenues avec l'analyse de phase DRX. Le pourcentage massique de perte théorique pour une phase de CuO pure est 20,11 %mas et pour une phase pure de Cu_2O 11,12 %mas. Cela voudrait dire qu'ici l'échantillon est composé d'environ 33 %mas de CuO, de Cu_2O et de Cu^0. L'analyse de l'échantillon de NiO-CuO, Figure 5-19d, permet de confirmer les hypothèses précédentes, avec deux phases d'oxyde de cuivre qui se réduisent entre 180 et 200 °C, puis un pic à 250 °C qui correspond à la réduction de NiO. Les décalages peuvent, encore une fois, être dus à un effet de matrice. La perte de masse (14,93 %mas) correspond à la moyenne des pertes enregistrées avec les phases d'oxyde de cuivre et d'oxyde de nickel seules. La perte de 11,73 %mas lors de la réduction de SDC-(NiO,CuO) peut alors s'expliquer, lorsque l'on tient compte des proportions de phases déduites pour le nickel et le cuivre (10,59 %mas théorique).

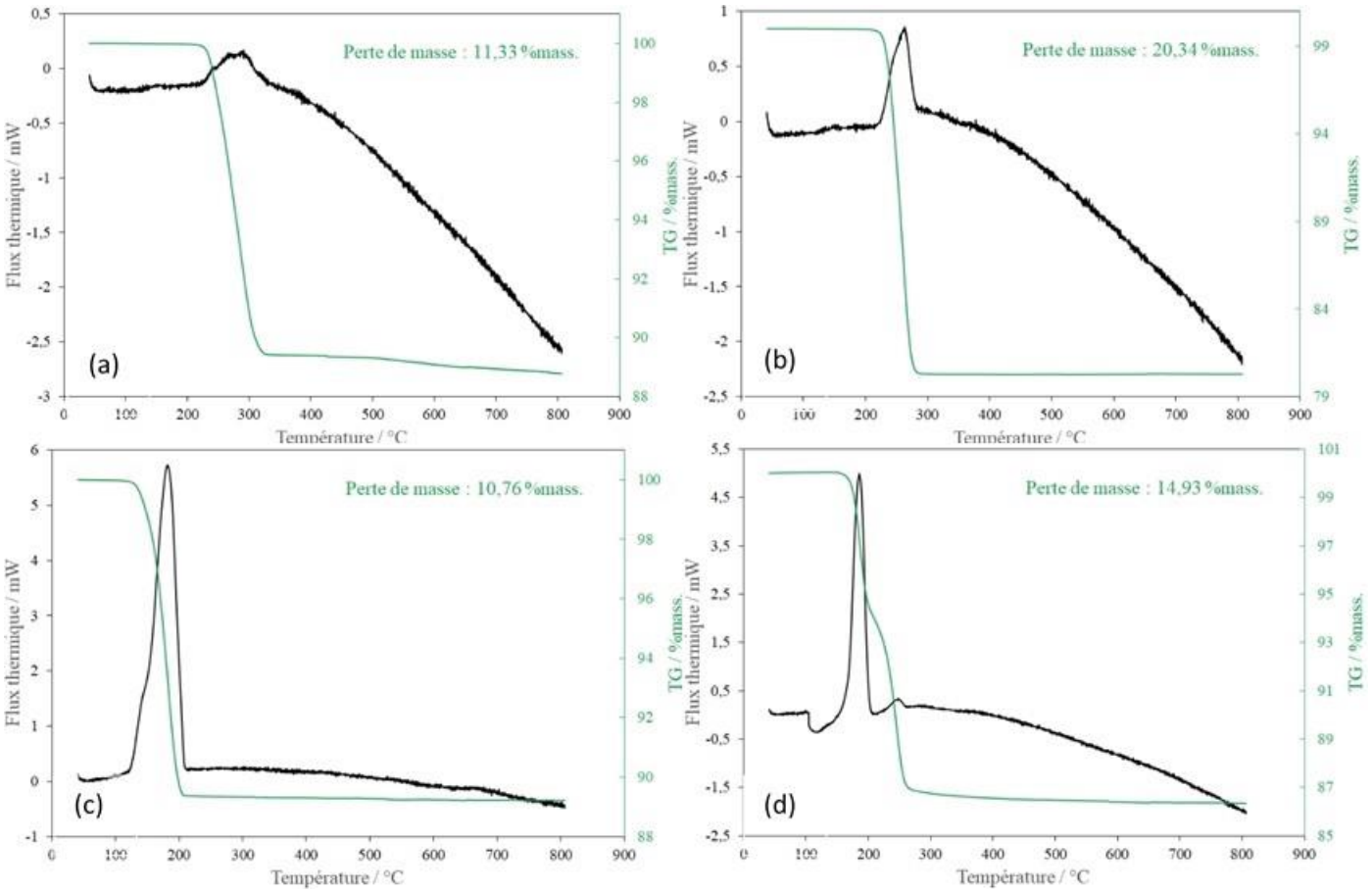


Figure 5-19 : Analyses TG-DSC entre 25 et 800 °C sous atmosphère H_2 :N_2 70:30 %vol (a) d'un échantillon SDC-NiO ; (b) d'un échantillon de NiO ;(c) d'un échantillon de CuO et (d) d'un échantillon de NiO-CuO.

L'ensemble de ces premiers résultats de caractérisations sont encourageants et montrent que la synthèse par combustion est une voie envisageable pour fabriquer de nouveaux matériaux d'électrode. A ce stade, il serait intéressant donc d'essayer ces nouveaux matériaux dans une cellule complète afin d'évaluer leurs performances électrochimiques. Ceci sera présenté dans la suite de ce chapitre 5.

III. Performances électrochimiques en cellule complète HFC

L'objectif de cette étude sur les matériaux à base de Ni et Cu est de les tester comme électrode à H_2, dans un dispositif MCFC ou dans le cas du cermet SDC-NiCu dans un dispositif HFC. Ainsi, nous avons retenu deux procédés de mise en forme de la poudre pour chacune des applications. La première est le pressage (ou co-pressage) qui est détaillée dans le chapitre 2, quant à la deuxième méthode, le coulage en bande optimisé dans le chapitre 4 a été adopté.

1. Mise en forme des matériaux

a. Mise en forme par pressage

La pastille testée en cellule complète (HFC) est fabriquée par pressage comme expliqué dans le chapitre 2. Le SDC-LiK (70-30 %mas) a été choisi comme électrolyte et SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol) comme matériau d'électrode à H_2. En effet, la composition $Ni_{0.8}Cu_{0.2}$ a été choisie par rapport à la littérature où les meilleures performances électrochimiques ont été enregistrées pour cette composition [5]. Le même matériau a été utilisé, dans un premier test, comme électrode à O_2 mais aucune réponse électrochimique n'a été observée. A cet effet, ce matériau a été remplacé par une laque d'or. Celle-ci va jouer le rôle de l'électrode à O_2.



Figure 5-20 : Pastille d'environ 1cm de diamètre obtenue par pressage de 900 mg de SDC-LiK et 100 mg de SDC-(Ni0,8Cu0,2) (50-50 %vol).

b. Mise en forme par coulage en bande

Le coulage en bande a été utilisé dans le chapitre 4 pour la fabrication de l'électrolyte de la matrice tandis que les électrodes ont été fournies par nos collaborateurs. Afin d'assurer un approvisionnement en différents composants de la cellule (MCFC/MCEC), cette méthode a été adoptée pour la fabrication des électrodes. Il est important de mentionner ici que les électrodes fabriquées par pressage ne peuvent pas être testées dans la cellule (MCFC/MCEC) à cause, d'une part, de la particularité du montage qui nécessite une certaine flexibilité, et d'autre part, de la fragilité des pastilles fabriquées par cette méthode. Le coulage en bande permet d'obtenir un matériau à la fois flexible et de meilleure tenue mécanique, grâce aux polymères ajoutés lors de la préparation. La Figure 5-21 montre l'aspect des deux feuilles d'électrodes obtenues grâce à cette méthode.

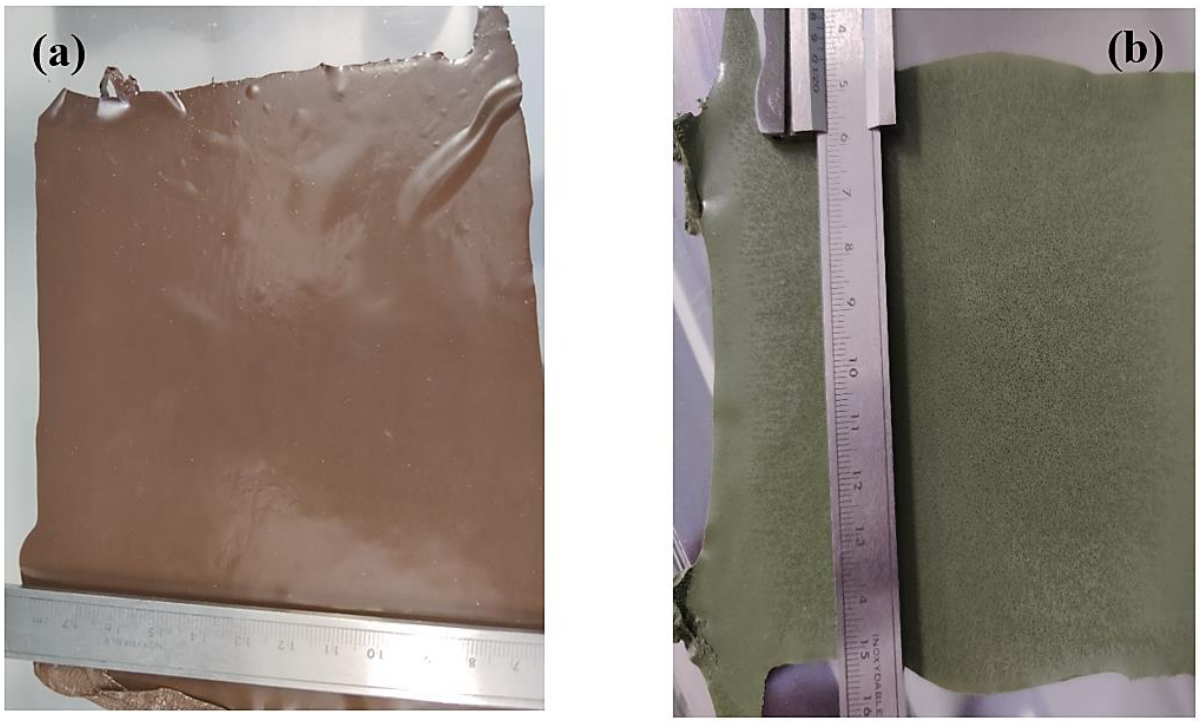


Figure 5-21 : Photographies des deux feuilles d'électrodes obtenues par coulage en bande : (a) SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol) et (b) NiO

Étant donné que cette méthode nécessite un temps relativement long pour la fabrication, la caractérisation et l'assemblage dans la cellule MCFC, le test serait à réserver en principe lorsqu'un matériau est déjà prometteur dans les HFCs.

2. Montage du banc d'essai en cellule complète HFC

Les composites à base d'oxyde solide et carbonates fondus ont fait l'objet de nombreuses études au sein du groupe [6–8] . Cependant, seul un test en cellule complète avait pu être réalisé jusque-là. Cela concerne une pastille SDC-LiNaK (70-30 %mas) avec une laque d'or déposée sur les deux côtés de la pastille jouant le rôle des électrodes. La pastille est placée ensuite au milieu des deux anneaux de mica afin de séparer les deux compartiments. Ce montage présentait deux inconvénients majeurs qui causent un problème d'étanchéité et la chute des performances. Le premier concerne l'agressivité des carbonates vis-à-vis du joint d'étanchéité (mica), et le deuxième celui du rétrécissement de la pastille à cause de la fusion des 30 %mas des carbonates.

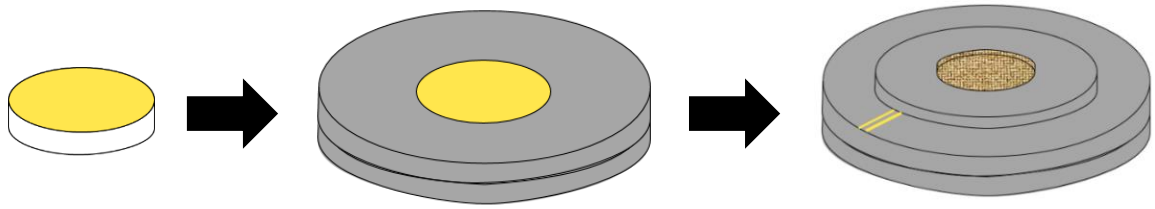


Figure 5-22 : Schéma global du montage optimisé de la cellule électrochimique.

Afin d'optimiser ce montage, des modifications ont été réalisées comme schématisé à la Figure 5-22. En effet, les joints ont été recouverts d'une couche protectrice en Alumine par la technique d'ALD (*Atomic Layer Deposition*), de manière à les rendre non réactifs avec les carbonates corrosifs présents dans l'électrolyte. Ensuite, des anneaux de mica de diamètre inférieur aux précédents sont à leur tour ajoutés par-dessus ce qui assure une étanchéité même après rétrécissement de la pastille. Les collecteurs de courants constitués d'une grille en or sont mis entre la pastille et le joint du diamètre inférieur comme le montre la Figure 5-22 et la Figure 5-23. Le tout est finalement isolé de la surface métallique des flasques par le feutre d'aluminosilicate d'épaisseur adéquate, qui permet l'évacuation des gaz hors volume. Pour finir, quatre tige-vis à ressort permettent de comprimer l'ensemble de manière homogène figure 5-22-b.

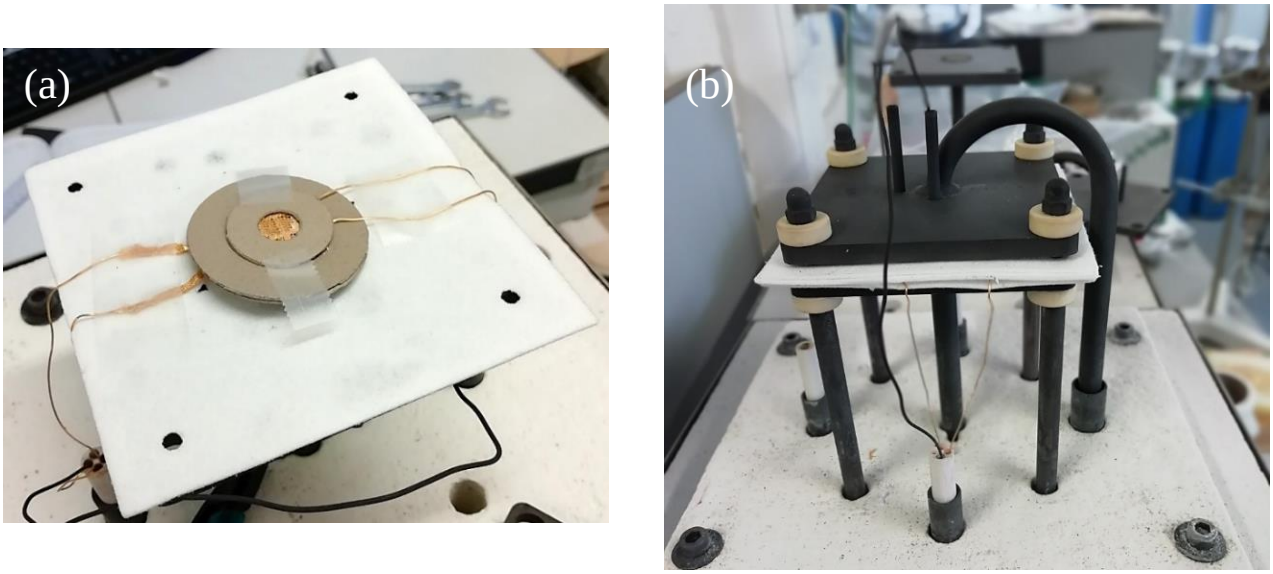


Figure 5-23 : (a) Photographie de la cellule électrochimique montée sur un feutre et munie de ses collecteurs de courant et de ses plaques isolantes ; (b) photographie du montage introduit entre les flasques du banc d'essai.

3. Performances électrochimiques en cellule complète HFC

La cellule est placée dans le four à 650 °C et sous atmosphère standard des MCFCs, 64-16-20 %vol H_2-CO_2-N_2 à l'électrode à H_2 et 15-30-55 %vol O_2-CO_2-N_2 à l'électrode à O_2, Le débit total des gaz est 150 mL.min^{-1}. La surface de l'électrode est 0,63 cm^2.

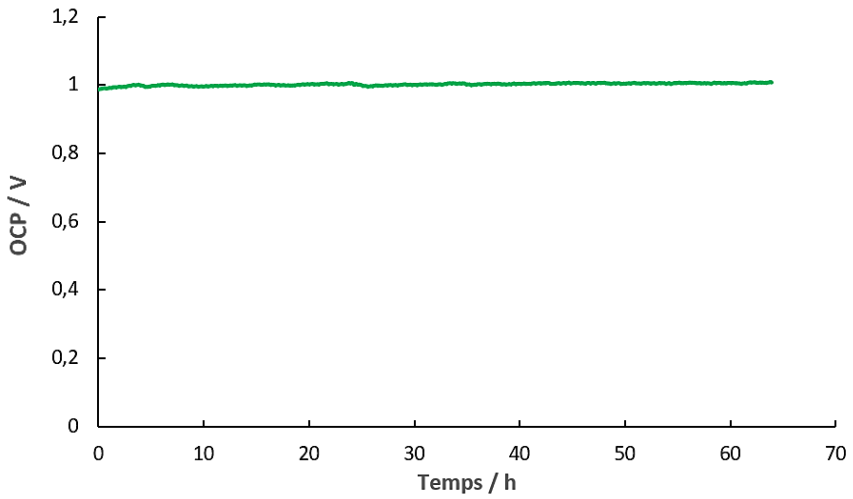


Figure 5-24 : Potentiel à circuit ouvert (OCP) au cours du temps sous un mélange de gaz 64-16-20 %vol H_2-CO_2-H_2O à l'électrode à hydrogène SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol) et 15-30-55 %vol O_2-CO_2-N_2 à l'électrode à oxygène (laque d'or) à 650 °C.

Le potentiel à circuit ouvert (OCP) est enregistré en fonction du temps. Comme le montre la Figure 5-24, ce potentiel est stable pendant plus de 60 heures, et vaut 1 V, ce qui est plus faible que la valeur théorique de 1,14 V (cf calcul chapitre 4).

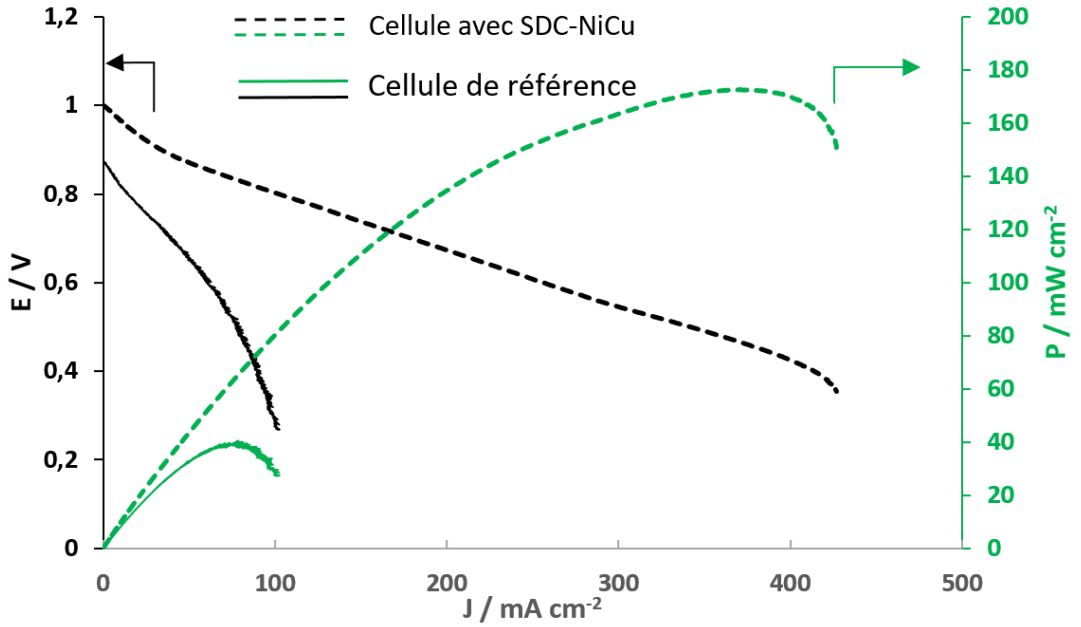


Figure 5-25 : Courbes I-V (courbe noire) et densité de puissance (courbe verte) après stabilisation, tracé à 10 mV.s^{-1} et à 650 °C ; temps sous un mélange de gaz 15-30-55 %vol O_2-CO_2-N_2 à l'électrode à oxygène (laque d'or) et 64-16-20 %vol H_2-CO_2-H_2O à l'électrode à hydrogène en SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$)(50-50 %vol) en trait pointillés et avec une laque d'or en trait continu (cellule de référence) à 650 °C.

Les courbes I-V (en trait pointillés noirs) et densité de puissance (en trait pointillés verts) sont présentées sur la Figure 5-25. Elles ont été enregistrées dans les mêmes conditions après stabilisation de la cellule. Ainsi, les performances de l'assemblage intégrant SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol) comme électrode à H_2 sont beaucoup plus élevées que celles de la cellule avec deux électrodes d'or, dite de référence. Les valeurs sont résumées dans le tableau 5-2. Soulignons que la densité de courant de sortie est 180 mA.cm^{-2} à 0,7 V avec une densité de puissance de 112 mW.cm^{-2}. La densité de puissance maximale en sortie est de 172 mW.cm^{-2} atteinte à 0,46 V, soit une densité de courant de 368 mA.cm^{-2}. Cela représente plus de 4 fois les performances de la cellule de référence pour laquelle une densité de courant à 0,7 V de 38 mA.cm^{-2} et une densité de puissance maximale de 39 mW.cm^{-2} atteinte à 75 mA.cm^{-2}.

La densité de puissance obtenue avec la nouvelle électrode (SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol)) représente 137 % de la densité de puissance maximale d'une MCFC classique (chapitre 4). Il

est intéressant de rappeler que l'électrode à O_2 est une laque d'or, et donc son remplacement par une électrode en NiO, ou autres, pourrait augmenter encore plus les performances électrochimiques.

Tableau 5-2 : Tableau récapitulatif des performances électrochimiques de la cellule de référence (électrode à H_2 d'or) et la cellule avec l'électrode à H_2 de cermet (SDC-NiCu)

Matériaux d'électrode à H_2	**P_{max} ($mW.cm^{-2}$)**	**I / $mA.cm^{-2}$ à 0,7V**	**OCP (V)**
Or (Référence**)**	39	38	0,88V
Cermet	172	180	1,00

Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser, pour la première fois au sein de notre laboratoire, de nouveaux matériaux d'électrode pour les MCFCs/HFCs de type cermet par combustion en milieu nitrate-urée. En outre, une autre méthode de synthèse utilisant la glycine est en cours de développement et semble apporter des propriétés améliorées.

Toutes les phases du cermet ont été caractérisées par DRX, MET, MEB et DSC-ATG. Il a été montré d'abord que la température de 800 °C est la plus adaptée pour ces synthèses. Ensuite, il a été démontré que les phases oxydes métalliques sont bien séparées mais qu'elles forment un alliage Ni-Cu durant la réduction sous hydrogène. Par ailleurs, la phase oxyde de cuivre se présente sous forme de CuO et de Cu_2O tandis que la phase oxyde de nickel n'est composée que de NiO. Ce résultat est confirmé par MEB/EDS. En effet, l'analyse au MEB n'a pas permis de détecter une éventuelle séparation de phase dans la phase métallique nickel-cuivre, qui pourrait donc constituer un alliage. Ce dernier n'a pas été présent dans le cas de SDC-NiCu où une éventuelle oxydation est fort probable. L'affirmation concernant ce point nécessite d'autres analyses.

Les premières observations sur poudre par MET ont permis, en partie, d'identifier les mêmes phases que par DRX. De plus toutes les phases sont de tailles submicronique voire nanométriques voisines (entre 20 et 150 nm).

Les analyses thermiques ont montré que la réduction des phases métalliques du cermet avait bien lieu à des températures inférieures à 300 °C. Elles ont permis ainsi d'identifier les phénomènes de réduction de chaque phase. La réduction de l'oxyde de cuivre se déroule en deux temps entre 160 et 190 °C et celle de l'oxyde de nickel aux environs de 250 °C. Par ailleurs, la poudre de SDC-(NiO,CuO) a été utilisée dans la mise en forme par coulage en bande de façon à être caractérisée ultérieurement par les mêmes techniques.

Pour finir, un test en cellule complète d'une pastille a été mené. La cellule est une pastille constituée de SDC-LiK (70-30 %mas) en tant qu'électrolyte, de SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol) en tant qu'électrode à hydrogène et d'une laque d'or en tant qu'électrode à oxygène. Des performances supérieures à celles obtenues en MCFC ont été observées, avec un OCP de 1V, une densité de courant de 180 $mA.cm^{-2}$ à 0,7 V et une densité de puissance maximale en sortie est de 172 $mW.cm^{-2}$ atteinte à 0,46 V, soit une densité de courant de 368 $mA.cm^{-2}$, à 650 °C.

Par la suite, d'autres tests en cellule complète seront réalisés sur une pastille constituée par le même électrolyte composite et le même matériau cermet pour l'électrode à hydrogène mais avec cette fois-ci NiO en tant qu'électrode à oxygène. L'objectif sera alors d'envisager d'une part l'amélioration des performances électrochimiques en mode pile et de se projeter d'autre part vers l'étude de la réversibilité et le mode électrolyse qu'on appellera RHFC *(Reversible Hybride Fuel Cell).*

Références

[1] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, « A review of the aqueous electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons at copper », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 594, n° 1, p. 1‑19, 2006.

[2] D. Wakerley, S. Lamaison, F. Ozanam, N. Menguy, D. Mercier, P. Marcus, M. Fontecave, V. Mougel « Bio-inspired hydrophobicity promotes CO_2 reduction on a Cu surface », *Nat. Mater.*, vol. 18, n° 11, p. 1222‑1227, 2019.

[3] A. Ringuedé, D. P. Fagg, et J. R. Frade, « Electrochemical behaviour and degradation of (Ni,M)/YSZ cermet electrodes (M=Co,Cu,Fe) for high temperature applications of solid electrolytes », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 6, p. 1355‑1358, 2004.

[4] G.C. Mather, D.P. Fagg, A. Ringuedé and J.R. Frade, « Combustion Synthesis of Alternative Cu-GCO Anodes for SOFCs, and Cofiring of Electrolyte-Anode Bilayers at Reduced Temperatures », *FUEL CELLS*, n° 3, p. 5, 2001.

[5] M. Miyake, S. Matsumoto, M. Iwami, S. Nishimoto, et Y. Kameshima, « Electrochemical performances of Ni_{1-x} Cu_x /SDC cermet anodes for intermediate-temperature SOFCs using syngas fuel », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 41, n° 31, p. 13625‑13631, 2016,.

[6] C. Ricca, Thèse de doctorat, 2016, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France

[7] M. Benamira, Thèse de doctorat, 2016, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France.

[8] A. Grishin, Thèse de Doctorat, 2019, PSL, France.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La réduction de la concentration de CO_2 anthropogénique dans l'atmosphère présente aujourd'hui un vrai défi environnemental et les technologies de capture, stockage et valorisation du CO_2 sont au cœur des préoccupations. Ce projet de thèse a donc porté sur la problématique de valorisation du CO_2 dans un dispositif haute température à base de carbonates fondus, connus pour faciliter la capture du gaz par solubilisation.

Ce travail, avant tout fondamental, a permis à partir de considérations thermodynamiques et d'analyses électrochimiques, la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la réduction du CO_2 dans un bain de carbonates fondus de type Li_2CO_3-K_2CO_3, à la composition eutectique (62-38 %mol), à 650°C. Ce travail a été réalisé sur des électrodes modèles, notamment à base de platine, et a permis de confirmer le nombre d'électrons et le nombre d'étapes nécessaires à la réduction du CO_2 en CO, en évitant la formation de carbone. Ces avancées ont été publiées en 2020 dans IJHE (International Journal of Hydrogen Energy), journal à comité de lecture de rang A.

De plus, nous avons cherché à appliquer ces résultats dans un dispositif complet de type électrolyse. Dans un premier temps, un montage de cellule de pile à carbonates fondus, avec atmosphère réductrice et oxydante a été mis en place et validé. En effet, à partir des matériaux de l'état de l'art -électrodes (anode/cathode) et électrolyte (matrice en alumine imprégnée de l'eutectique fondu)- nous avons pu fabriquer et caractériser les performances électrochimiques de la pile. Les résultats, en cohérence avec les attentes thermodynamiques et de la littérature nous ont permis d'avoir un dispositif optimal (OCP de 1,09 V, densité de courant de 160 $mA.cm^{-2}$ au point de fonctionnement 0,7 V et densité de puissance maximale de 120 $mW.cm^{-2}$ à 0,5V). Ainsi, nous avons testé la possibilité de faire fonctionner la cellule en mode pile et en mode électrolyse, alternativement. La réversibilité, les performances et la durabilité d'un tel dispositif ont été observées et évaluées. Enfin, dans le but de produire du CO à partir de la réduction électrochimique du CO_2, nous avons analysé les gaz produits en sortie de l'électrolyseur. Dans un premier temps, un séjour de trois mois en Suède, financé par une bourse de l'Académie française, (laboratoire KTH sous la direction du Prof C. Lagergren) a permis de coupler le montage accueillant les cellules complètes pile/électrolyse à un spectromètre de masse. La courte durée du séjour a permis de mettre en place le couplage et de réaliser les premiers étalonnages mais le CO n'a pas pu être détecté en conditions réelles d'utilisation faute

de temps. Par la suite, à Paris, le dispositif électrochimique a pu être couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse des gaz. Nous avons pu réaliser des analyses qualitatives et semi-quantitatives d'analyses de gaz (d'entrée et de sortie) *operando,* et mettre en évidence la production de CO. Si les mesures sont à poursuivre, elles sont encourageantes et prometteuses.

Nous avons donc prouvé qu'il était possible de produire du CO à partir de la réduction du CO_2 dans une cellule réversible de type MCFC/MCEC. Néanmoins, même si ces piles connaissent une certaine maturité et un certain développement industriel, elles restent théoriquement moins performantes et plus sujettes à des problèmes de vieillissement que les systèmes d'avenir « tout solide » à base d'oxyde solide comme les SOFC/SOEC (Solid Oxide Fuel Cell / Solid Oxide Electrolysis Cell). Si le mode électrolyse de ces derniers est plus avancé notamment en ce qui concerne l'électrolyse de la vapeur voire la co-électrolyse de l'eau et du CO_2, les études se focalisent peu sur le CO_2 notamment car la géométrie tout solide ne facilite pas la capture du CO_2 comme c'est le cas dans les carbonates fondus.

Une ouverture a donc consisté à reprendre des travaux récents combinant les avantages des carbonates fondus en termes de conductivité ionique et de solubilisation du CO_2 et l'assemblage tout solide des systèmes SOFC/SOEC à conduction par ions oxyde pour fabriquer des cellules dont l'électrolyte hybride associe un sel de carbonates fondus à une matrice solide à base d'oxyde de cérium. Ces systèmes dits HFC (Hybrid Fuel Cell) sont voués à mettre en synergie les deux technologies haute température. Cependant, il parait indispensable de proposer de nouveaux matériaux d'électrode afin d'augmenter les performances du système. Pour cette raison, nous avons synthétisé, caractérisé et mis en forme par coulage en bande des électrodes à base de cermet Ni,Cu et oxyde de cérium samarié (SDC). La synthèse par combustion a été optimisée afin de permettre la mise en forme de l'électrode et d'en tester ses performances en tant qu'électrode à hydrogène tout d'abord dans une cellule hybride LiK-SDC, avec une électrode d'or comme électrode à oxygène. Si cette cellule n'est pas encore celle d'un système complet réel, les premiers résultats sont très encourageants (OCP de 1V, densité de courant de 180 $mA.cm^{-2}$ à 0,7 V et une densité de puissance maximale en sortie de 172 $mW.cm^{-2}$ atteinte à 0,46 V, soit une densité de courant de 368 $mA.cm^{-2}$, à 650 °C).

Il est évident que de nombreux travaux restent à faire et seront poursuivis au laboratoire après cette thèse. En particulier, il est primordial de poursuivre les tests d'analyse de gaz *operando,*

et d'améliorer les quantifications des gaz. De plus, il parait judicieux de déterminer les taux d'utilisation des gaz et de relier les prévisions thermodynamiques, en tenant compte de la polarisation, aux analyses *operando.* Cette partie est indispensable pour rendre compte de la viabilité et de l'intérêt de la réduction du CO_2 en CO de façon quantitative. Cela pourrait permettre d'alimenter en données, des analyses BOP (Balance of Plant). De plus, la compréhension des effets de gaz, de débits, de compositions sur les performances est à poursuivre et à compléter en prenant soin de bien vérifier des conditions de linéarité de notre système, ce que nous avons fait un peu trop rapidement. Cela permettra d'envisager ou non, la viabilité et la durabilité d'un système parfaitement réversible.

Aussi, les systèmes hybrides (HFC/HEC) attirent beaucoup l'attention et semblent très prometteurs, mettant en synergie les systèmes plus classiques SOFC/MCFC ou SOEC/MCEC. Il est donc indispensable de poursuivre les synthèses de nouveaux matériaux et en particulier de les tester dans les cellules hybrides. Ce point est d'autant plus important que nous avons observé, à l'aide d'électrodes modèles (comme l'or), une production de CO beaucoup plus importante avec des électrolytes composites comparée aux cellules MCEC. Les analyses de gaz sont donc à confirmer et quantifier en vue de la valorisation du CO_2 dans ce type de systèmes donc les mécanismes sont aussi à élucider.

Enfin, des études supplémentaires, dans tous les systèmes présentés devraient être menées pour évaluer la possibilité de faire de la co-électrolyse et de produire en quantité un gaz de synthèse réutilisable.

Annexes

Annexe A

Calcul de la masse des carbonates à mettre dans la configuration de cellule complète (Figure 4-2), pour une matrice, une anode et une cathode donnée.

Ce calcul doit permettre de déterminer la masse d'électrolyte à mettre dans la cellule afin de s'assurer de la bonne imprégnation des matériaux poreux (matrice, anode, cathode) par les carbonates une fois fondus. Comme il n'est pas toujours facile de connaitre la porosité de ces matériaux, nous allons dans un premier temps l'estimer par calcul. Pour cela, il suffit de connaitre un certain nombre de paramètres physiques et en particulier

- leur diamètre, (imposé par notre dispositif, afin de déduire leur surface géométrique, S(x)),
- leur épaisseur, e(x), mesurée avec un pied à coulisse,
- et leur masse M(x) afin d'en déduire le volume du disque du matériau découpé à l'emporte-pièce.

Ainsi, nous pouvons en déduire la masse volumique apparente, ρ_{app} de la matrice (m), de l'anode (a) et de la cathode (c) fournies par nos partenaires, grâce à la formule suivante, où x = {m, a, c}

$$\rho_{app}(x) = \frac{M(x)}{V(x)} \qquad \text{Avec : } V(x) = \mathrm{S(x)\ x\ e(x)}$$

A partir de cette valeur, nous pouvons alors calculer la porosité du matériau P_{or} (x) à condition de connaître la masse volumique du matériaux dense, ρ(x) (donnée fournisseur).

$$P_{or}(x) = 1 - \frac{\rho_{app}(x)}{\rho(x)} \qquad \text{Avec : } \rho(x) \text{ la masse volumique du matériau dense}$$

La porosité est alors déterminée. Il est à noter que nous avons validé ce calcul à partir d'une porosité connue de matrice. En effet, nous avons calculée une porosité de 0,60 que nous avons comparée à la porosité obtenue par analyse BET, de 0,62. Par la suite nous utiliserons donc cette formule dès lors que la porosité du matériaux n'est pas connue.

Nous pouvons alors en déduire le volume disponible dans le matériau, à remplir par les carbonates fondus. Nous appellerons ce volume, le volume du vide, $V_{vide}(x)$, déduit à l'aide de l'expression suivante :

$$V_{vide}(x) = V(x) * P_{or}(x)$$

Comme mentionné dans le paragraphe II.1 du chapitre 4, le taux d'imprégnation des matériaux, $fr\ (x)$, doit être de 20%vol pour l'anode, 40%vol pour la cathode et 100%vol pour la matrice. A partir de ce taux, $fr\ (x)$, on peut calculer le volume de carbonates à ajouter $V_{carb}(x)$:

$$V_{carb}(x) = V(x) * fr(x)$$

Les trois matériaux étant à imprégner, le volume total de carbonates $V_{carb}(tot)$ sera donné par :

$$V_{carb}(tot) = V_{carb}(a) + V_{carb}(c) + V_{carb}(m)$$

Connaissant la masse volumique des carbonates utilisés, (ρ_{carb}) on en déduit la masse de carbonates à ajouter M_{carb} (tot) :

$$M_{carb}(tot) = V_{carb}(tot) * \rho_{carb}$$

D'un point de vue expérimental, nous avons observé que dans notre système que le rapport massique carbonate /matrice doit être supérieur à 100 % pour une imprégnation optimale. Pour cette raison, nous faisons souvent les calculs en considérant un rapport minimal de 120 %mas.

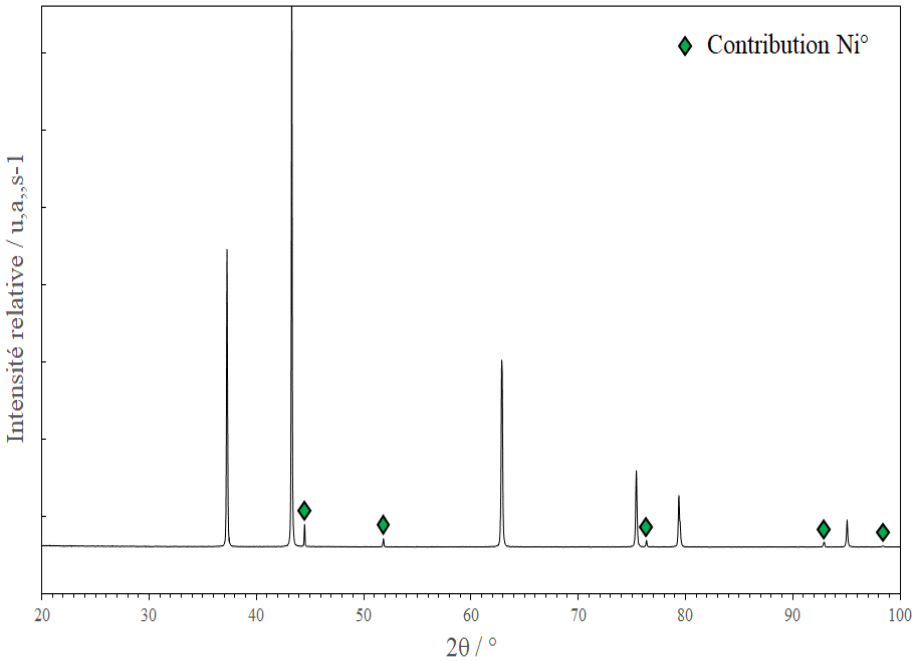
Remarque : le montage local au laboratoire IRCP/I2E utilise une configuration de cellule optimisée à partir de feuilles d'électrolyte de carbonates. Celles-ci sont synthétisées puis mis en forme par coulage en bande. Les feuilles ainsi obtenues sont analysées par ATG-DSC afin de déterminer la masse de carbonates contenus par masse de feuille finale.

Ces calculs nous permettent finalement de déterminer le nombre de feuilles d'électrolyte à disposer dans la cellule, comme schématisé à la Figure 4-2a et 4.2b, en maximisant toujours le nombre, ce qui peut donc nous amener à dépasser le taux viser de 120%mas.

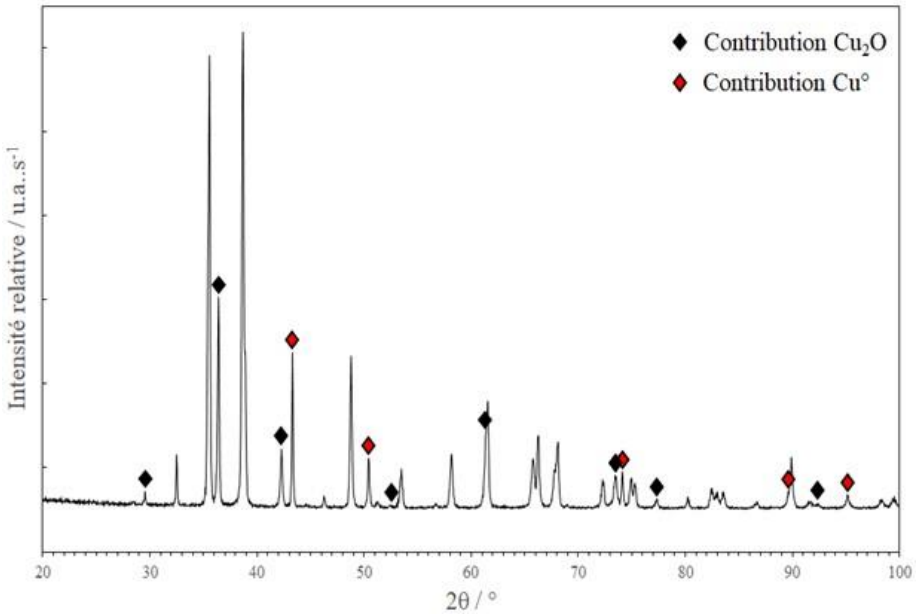
Pour le montage suédois, nous utilisons une pastille de carbonates compactée à 10 bar, ce qui simplifie le calcul.

Annexe B

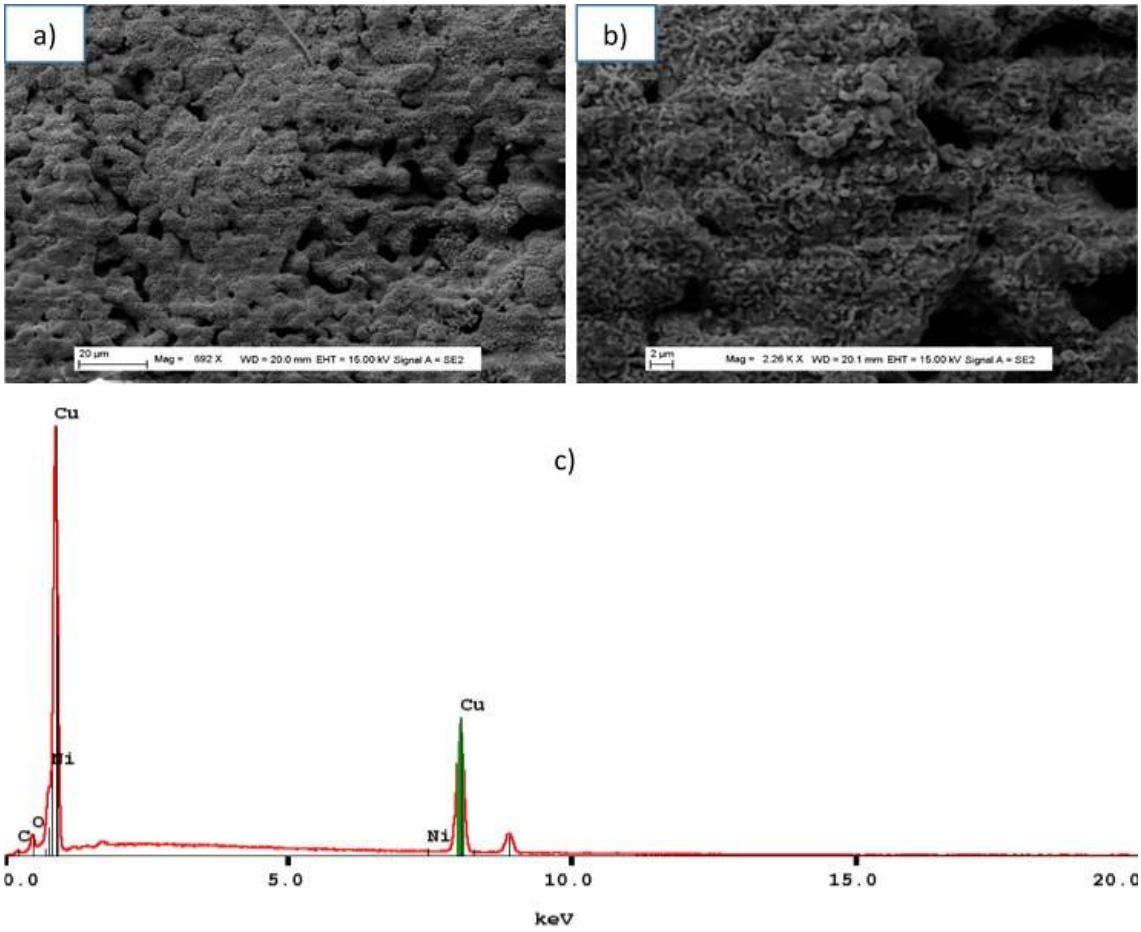
Annexe B- 1 : Diffractogramme de l'échantillon d'oxyde de nickel synthétisé par voie urée-nitrate à 800 °C



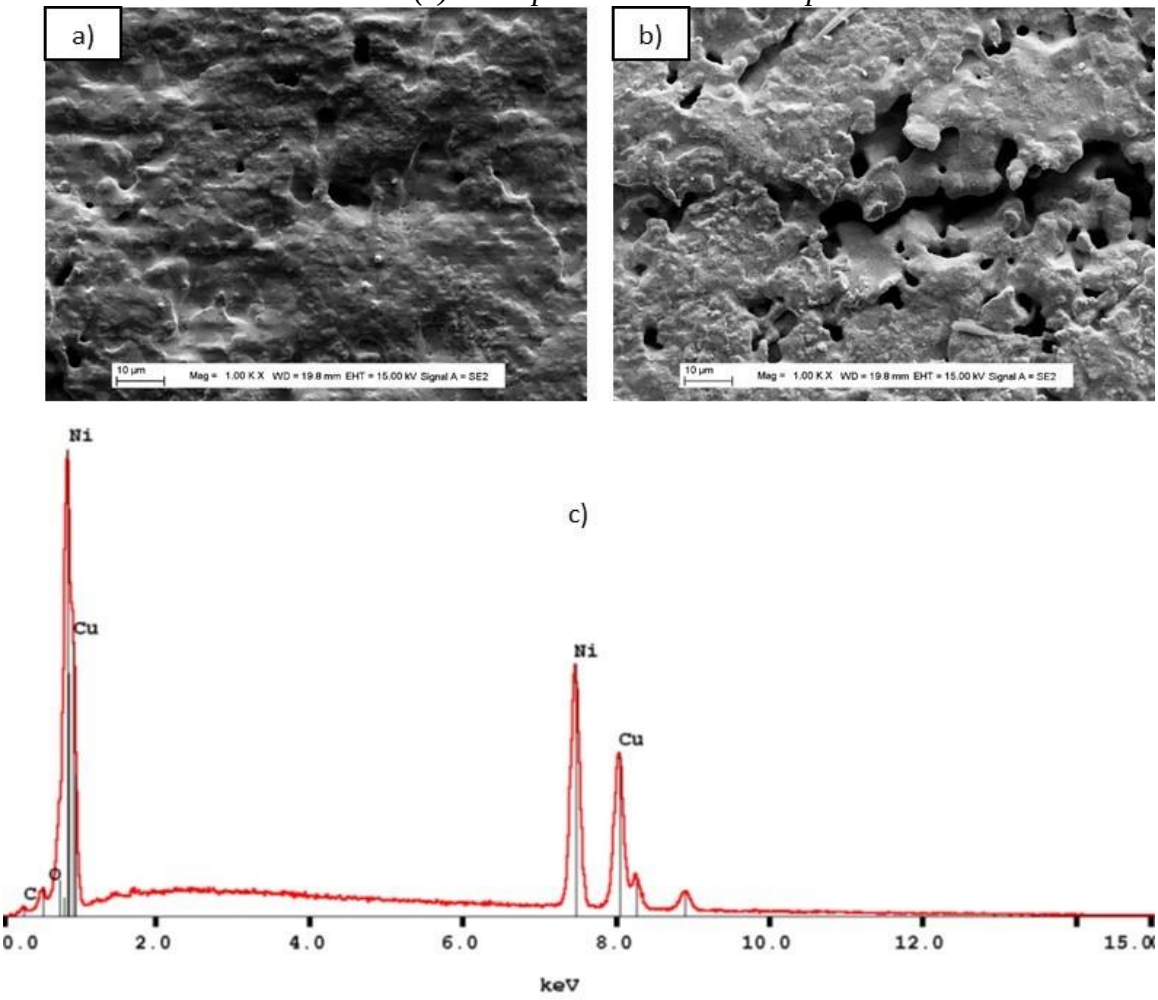
Annexe B- 2 : Diffractogramme de l'échantillon d'oxyde de cuivre synthétisé par voie urée-nitrate à 800 °C.



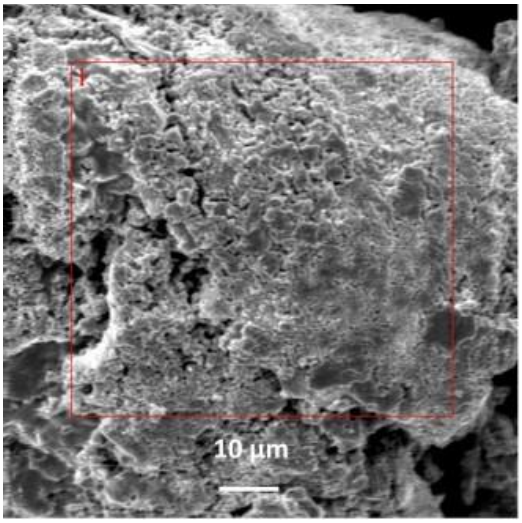
Annexe B-3 : (a) et (b) Images de la surface de la pastille de cuivre métallique obtenues au MEB. (c) Spectre EDS pour Cu métallique



Annexe B- 4 : (a) et (b) Images de la surface de la pastille de l'alliage nickel cuivre métallique obtenue au MEB. (c) Spectre EDS pour NiCu métallique.



*Annexe B- 5 : Image 1 de la poudre de l'alliage nickel cuivre métallique obtenue au MEB à un grossissement *1000 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge*

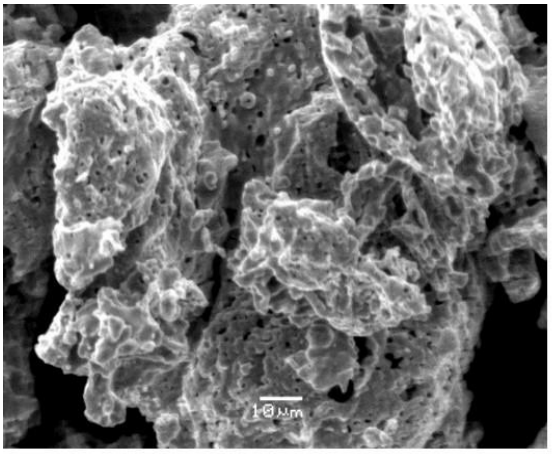


Component	Mole Conc.	Conc.	Units	
Ni	58.183	56.239	wt.%	
Cu	41.817	43.761	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ni	Ka	329.42	2.852	58.183	56.239	wt.%	
Cu	Ka	202.21	2.310	41.817	43.761	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

*Annexe B-6 : Image 2 de la poudre de l'alliage nickel cuivre métallique obtenu au MEB à un grossissement *1000 et la composition chimique obtenue par EDS.*

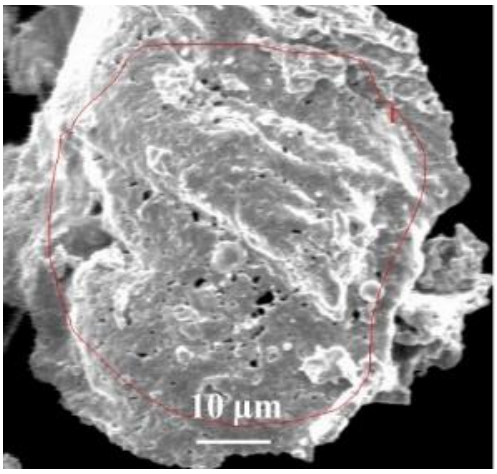


Component	Mole Conc.	Conc.	Units	
Ni	59.023	57.089	wt.%	
Cu	40.977	42.911	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ni	Ka	354.59	2.952	59.023	57.089	wt.%	
Cu	Ka	210.33	2.340	40.977	42.911	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

*Annexe B-7 : Image 3 de la poudre de l'alliage nickel cuivre métallique obtenue au MEB à un grossissement *1000 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.*

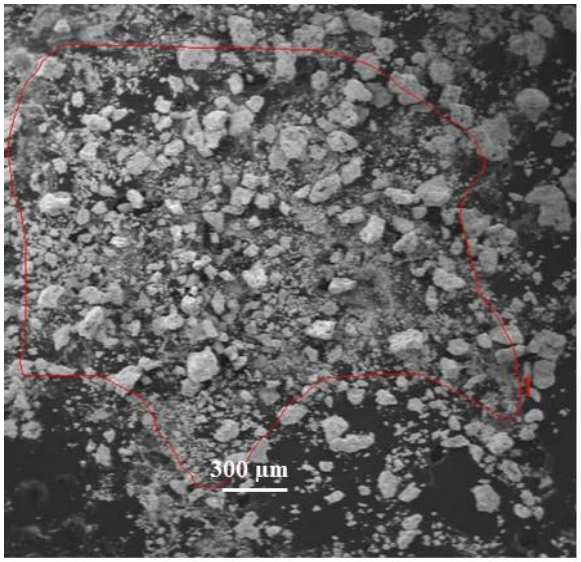


Component	Mole Conc.	Conc.	Units	
Ni	58.791	56.854	wt.%	
Cu	41.208	43.146	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ni	Ka	384.60	3.069	58.791	56.854	wt.%	
Cu	Ka	230.30	2.457	41.208	43.146	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

*Annexe B- 8 : mage 1 de la poudre SDC-NiCu métallique obtenue au MEB à un grossissement *35 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.*



Component	Mole Conc.	Conc.	Units
Ni	49.184	47.201	wt.%
Cu	50.816	52.799	wt.%
	100.000	100.000	wt.% Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ni	Ka	65.79	1.378	49.184	47.201	wt.%	
Cu	Ka	57.78	1.308	50.816	52.799	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

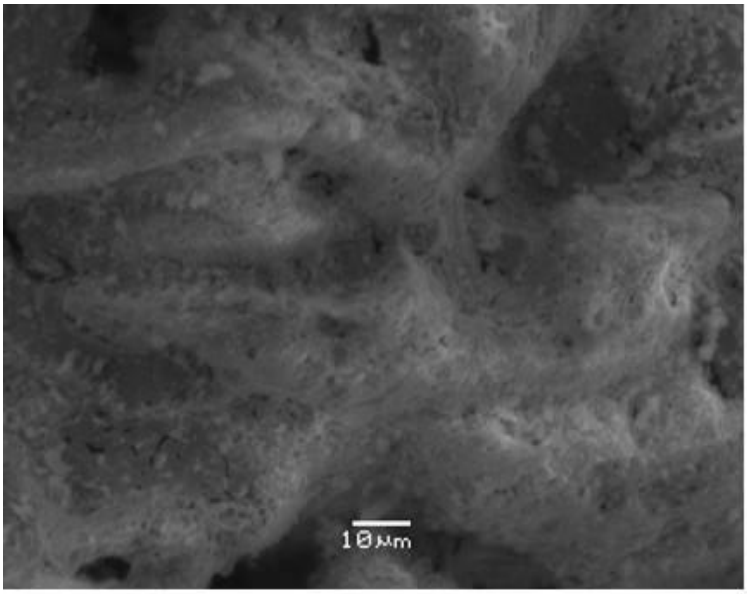
kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Component	Mole Conc.	Conc.	Units
Sm	14.071	14.946	wt.%
Ce	85.929	85.054	wt.%
	100.000	100.000	wt.% Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ce	La	81.26	1.554	85.929	85.054	wt.%	
Sm	La	12.38	0.915	14.071	14.946	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

*Annexe B-9 : Image 2 de la poudre SDC-NiCu métallique obtenue au MEB à un grossissement *35 et la composition chimique obtenue par EDS*



Component	Mole Conc.	Conc.	Units
Ni	50.051	48.066	wt.%
Cu	49.949	51.934	wt.%
	100.000	100.000	wt.% Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ni	Ka	139.58	1.983	50.051	48.066	wt.%	
Cu	Ka	118.46	1.858	49.949	51.934	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

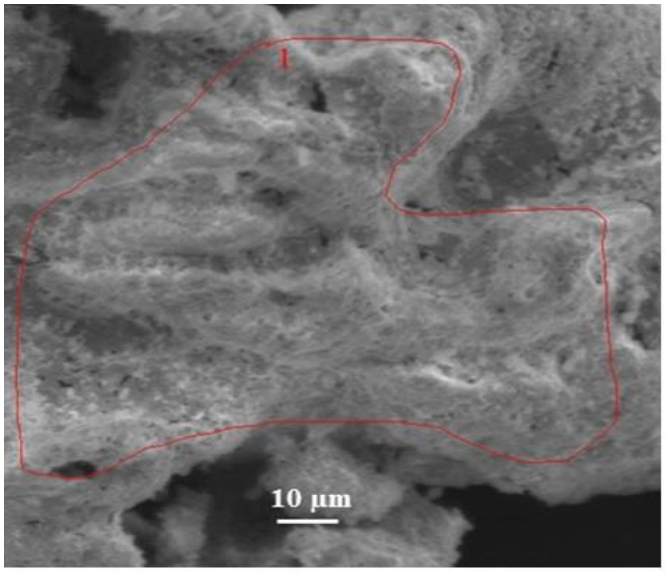
kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Component	Mole Conc.	Conc.	Units
Ce	85.797	84.915	wt.%
Sm	14.203	15.085	wt.%
	100.000	100.000	wt.% Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ce	La	137.46	2.018	85.797	84.915	wt.%	
Sm	La	21.17	1.199	14.203	15.085	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Annexe B-10 : Image 3 de la poudre SDC-NiCu métallique obtenue au MEB à un grossissement x 1000 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.



Component	Mole Conc.	Conc.	Units	
Ce	86.803	85.973	wt.%	
Sm	13.197	14.027	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ce	La	129.68	1.908	86.803	85.973	wt.%	
Sm	La	18.34	1.065	13.197	14.027	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

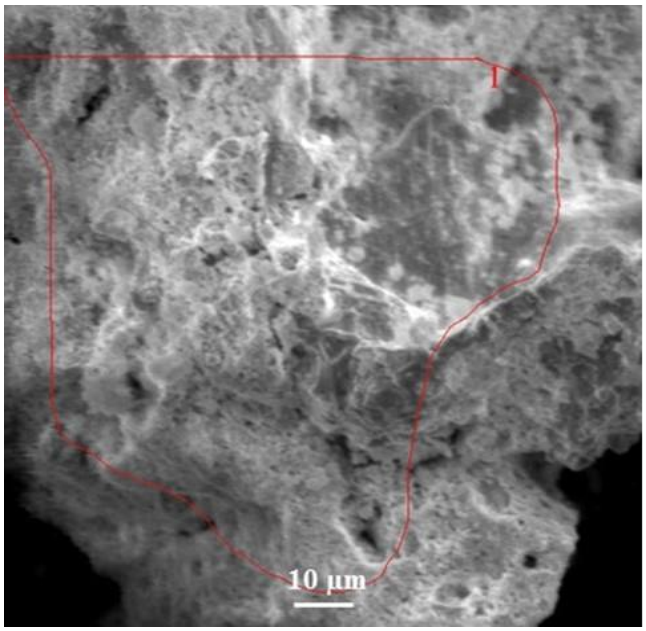
kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Component	Mole Conc.	Conc.	Units	
Ni	57.091	55.135	wt.%	
Cu	42.909	44.865	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ni	Ka	95.33	1.637	57.091	55.135	wt.%	
Cu	Ka	61.16	1.382	42.909	44.865	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

*Annexe B-11 : Image 4 de la poudre SDC-NiCu métallique obtenue au MEB à un grossissement *1000 et la composition chimique obtenue par EDS sur la zone sélectionnée en rouge.*



Component	Mole Conc.	Conc.	Units	
Ni	55.105	53.132	wt.%	
Cu	44.895	46.868	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ni	Ka	123.78	1.825	55.105	53.132	wt.%	
Cu	Ka	86.00	1.575	44.895	46.868	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Component	Mole Conc.	Conc.	Units	
Ce	84.249	83.289	wt.%	
Sm	15.751	16.711	wt.%	
	100.000	100.000	wt.%	Total

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Atomic %	Conc	Units	
Ce	La	87.16	1.618	84.249	83.289	wt.%	
Sm	La	15.16	0.983	15.751	16.711	wt.%	
				100.000	100.000	wt.%	Total

kV	20.0
Takeoff Angle	35.0°
Elapsed Livetime	180.0

Annexe B- 12 : Fiche ICCD (04-009-2090) du Cuivre métallique

Name and formula

Reference code:	03-065-9026
Compound name:	Copper
Empirical formula:	Cu
Chemical formula:	Cu

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.6130
b (Å):	3.6130
c (Å):	3.6130
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	47.16
Z:	4.00
RIR:	8.85

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic, Common Phase, Forensic, Inorganic, NIST Pattern
Quality:	Indexed (I)

Comments

ANX:	N
Creation Date:	01/09/2004
Modification Date:	01/09/2014
Cross-References:	NIST:A 22857, ICDD:03-065-9026
ANX:	N
NIST M&A collection code:	A 22857 53930 1
Temperature Factor:	TF TF was not given, B set to 1.000 for calc
Temperature of Data Collection:	293 K
Minor Warning:	No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No Rfactor reported/abstracted
Unit Cell Data Source:	Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Calculated from NIST using POWD-12++*
Structure:Suh, I.-K., Ohta, H., Waseda, Y., *J. Mater. Sci.*, **23**, 757, (1988)

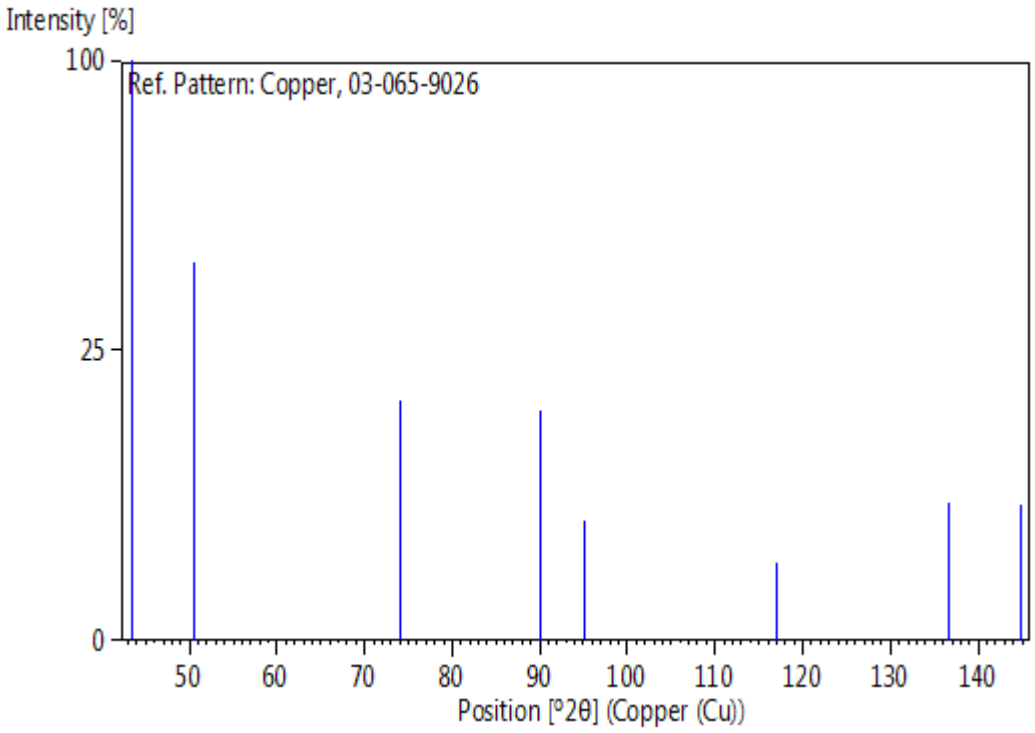
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.08597	43.342	100.0
2	2	0	0	1.80650	50.479	42.7
3	2	2	0	1.27739	74.174	17.1
4	3	1	1	1.08936	90.001	15.7
5	2	2	2	1.04298	95.217	4.2
6	4	0	0	0.90325	117.037	1.8
7	3	3	1	0.82888	136.660	5.7
8	4	2	0	0.80789	144.906	5.4

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	CU1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a

Stick Pattern



Annexe B-13 : Fiche ICCD (04-007-1375) d'oxyde de cuivre 1

Name and formula

Reference code:	04-015-5867
Mineral name:	Tenorite, syn
Compound name:	Copper Oxide
Empirical formula:	CuO
Chemical formula:	CuO

Crystallographic parameters

Crystal system:	Monoclinic
Space group:	C2/c
Space group number:	15
a (Å):	4.6878
b (Å):	3.4232
c (Å):	5.1323
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	99.4130
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	81.25
Z:	4.00
RIR:	3.72

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic, Battery, Common Phase, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Mineral, Mineral - Mineral, Mineral - Synthetic, Superconducting Material
Quality:	Indexed (I)

Comments

ANX:	AX
Creation Date:	01/09/2012
Cross-References:	LPF:1124178, ICDD:04-015-5867
ANX:	AX
LPF Collection Code:	1124178
Sample Preparation:	STARTING MATERIAL: CuO. COMPOUND FORMATION: ball-milled for 1 h, annealed at 1223 K for 2 h. Minor Warning: Only profile R factor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Calculated from LPF using POWD-12++*
Structure:Bianchi A.E., Montenegro L., Vina R., Punte G., *Powder Diffr.*, **23**, S81-S86, (2008)

Peak list

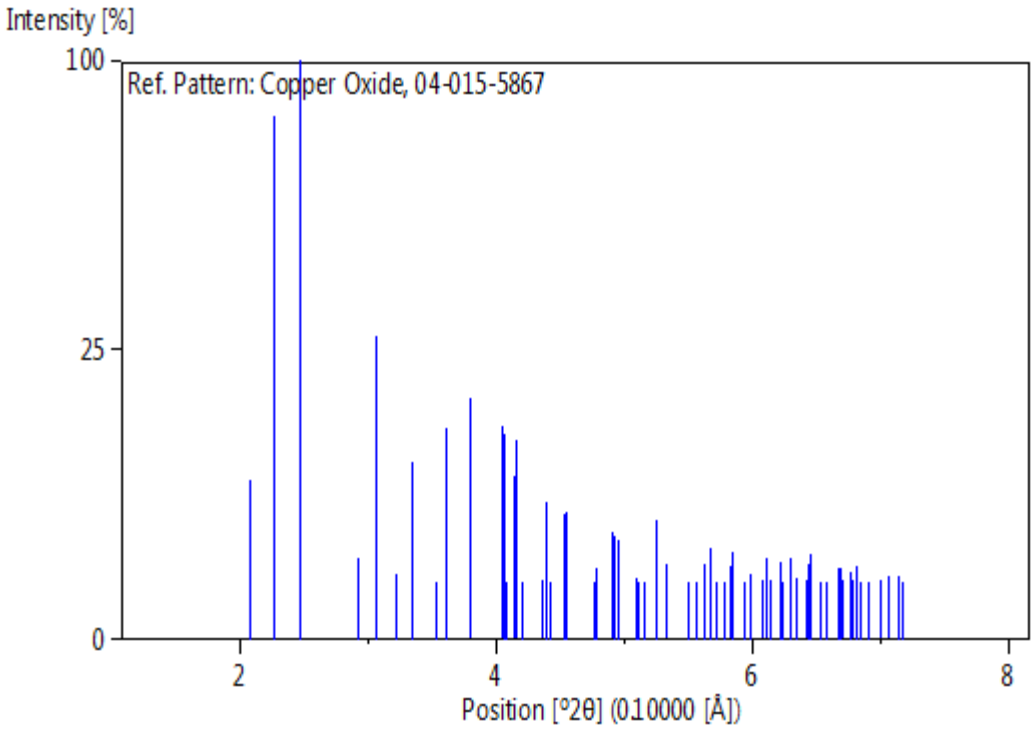
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	0	2.75144	2.083	7.6
2	0	0	2	2.53159	2.263	33.7
3	-1	1	1	2.52272	2.271	81.9
4	1	1	1	2.32451	2.465	100.0
5	2	0	0	2.31234	2.478	24.0
6	-1	1	2	1.96046	2.923	2.0
7	-2	0	2	1.86605	3.071	27.4
8	1	1	2	1.77874	3.222	1.3
9	0	2	0	1.71160	3.348	9.4
10	0	2	1	1.62146	3.534	0.7
11	2	0	2	1.58325	3.619	13.3

12	-1	1	3	1.50541	3.807	17.3
13	0	2	2	1.41794	4.042	13.5
14	-3	1	1	1.40965	4.065	12.7
15	3	1	0	1.40561	4.077	0.8
16	1	1	3	1.38004	4.153	7.8
17	2	2	0	1.37572	4.166	11.8
18	-2	2	1	1.36153	4.209	0.3
19	-3	1	2	1.31493	4.358	0.3
20	3	1	1	1.30515	4.391	5.7
21	2	2	1	1.29606	4.422	0.2
22	0	0	4	1.26580	4.528	4.6
23	-2	2	2	1.26136	4.544	4.8
24	0	2	3	1.20176	4.769	0.2
25	-2	0	4	1.19574	4.793	1.5
26	-1	1	4	1.19574	4.793	1.5
27	-3	1	3	1.16922	4.902	3.4
28	2	2	2	1.16226	4.931	3.2
29	4	0	0	1.15617	4.957	2.9
30	-4	0	2	1.12340	5.102	1.1
31	-2	2	3	1.12110	5.112	0.1
32	1	1	4	1.10968	5.165	0.1
33	-1	3	1	1.09120	5.253	4.3
34	1	3	1	1.07349	5.339	1.7
35	2	0	4	1.04093	5.506	0.7
36	-1	3	2	1.02985	5.566	0.1
37	0	2	4	1.01772	5.632	1.7
38	3	1	3	1.00864	5.683	2.5
39	1	3	2	1.00062	5.728	0.1
40	4	0	2	0.99215	5.777	0.6
41	-1	1	5	0.98179	5.838	1.6
42	-2	2	4	0.98023	5.848	2.3
43	-4	2	1	0.96558	5.936	0.1
44	4	2	0	0.95807	5.983	1.3
45	-1	3	3	0.94325	6.077	1.0
46	-4	2	2	0.93918	6.104	1.9
47	-4	0	4	0.93303	6.144	1.1
48	1	1	5	0.92169	6.219	1.8
49	-3	3	1	0.91827	6.243	0.9
50	4	2	1	0.91827	6.243	0.9
51	1	3	3	0.90993	6.300	2.0
52	-5	1	1	0.90410	6.341	1.1
53	5	1	0	0.89292	6.420	0.1
54	2	2	4	0.88937	6.446	1.7
55	-5	1	2	0.88744	6.460	2.2
56	3	3	1	0.88744	6.460	2.2
57	-3	1	5	0.88673	6.465	1.9
58	-4	2	3	0.88673	6.465	1.9
59	3	1	4	0.87777	6.531	0.1
60	0	2	5	0.87153	6.578	0.1
61	4	2	2	0.85837	6.679	1.5
62	-2	2	5	0.85652	6.693	1.5
63	5	1	1	0.85652	6.693	1.5
64	0	4	0	0.85580	6.699	0.7
65	-5	1	3	0.84644	6.773	1.4
66	0	4	1	0.84386	6.794	0.4
67	0	0	6	0.84386	6.794	0.4
68	-3	3	3	0.84091	6.818	1.6
69	-2	0	6	0.83810	6.840	0.8
70	-1	1	6	0.82972	6.910	0.1
71	-4	2	4	0.81922	6.998	0.8
72	0	4	2	0.81073	7.072	1.2
73	2	4	0	0.80260	7.143	1.2
74	-2	4	1	0.79975	7.169	0.1

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	CU1	Cu	0.25000	0.25000	0.00000	0.5000	1.0000	4c
2	O1	O	0.00000	0.42180	0.25000	0.5000	1.0000	4e

Stick Pattern



Annexe B-14 : Fiche ICC(04-007-9767) d'oxyde de cuivre 2

Name and formula

Reference code:	04-016-6875
Compound name:	Copper Oxide
Empirical formula:	Cu_2O
Chemical formula:	Cu_2O

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Pn-3m
Space group number:	224
a (Å):	4.2797
b (Å):	4.2797
c (Å):	4.2797
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	78.39
Z:	2.00
RIR:	8.29

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic, Battery, Common Phase, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Superconducting Material
Quality:	Indexed (I)

Comments

Creation Date:	01/09/2012
Cross-References:	LPF:1928262, ICDD:04-016-6875
LPF Collection Code:	1928262
Sample Preparation:	COMPOUND FORMATION: deposited. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. LPF Editor Comment: editor deduced probable site occupation from nominal composition. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Calculated from LPF using POWD-12++*
Structure:Sirenko H.A., Kvych M.B., Midak L.Y., *Fiz. Khim. Tverd. Tila*, **9**, 153-161, (2008)

Peak list

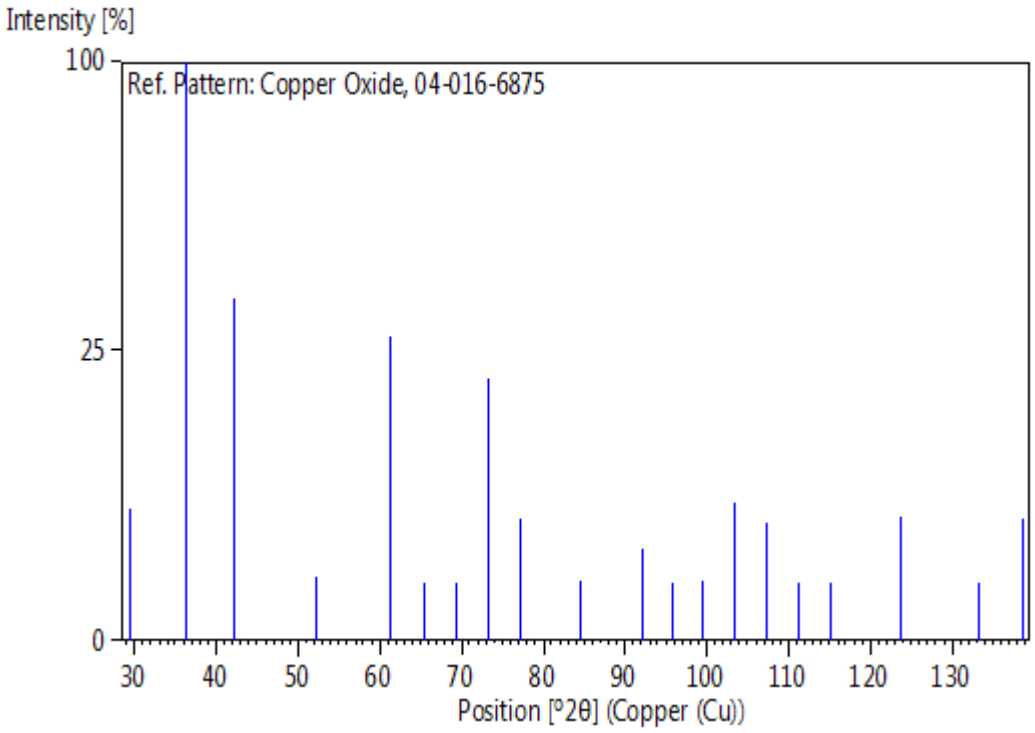
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	0	3.02620	29.493	5.2
2	1	1	1	2.47089	36.329	100.0
3	2	0	0	2.13985	42.198	35.0
4	2	1	1	1.74718	52.320	1.2
5	2	2	0	1.51310	61.206	27.3
6	2	2	1	1.42657	65.363	0.1
7	3	1	0	1.35336	69.385	0.3
8	3	1	1	1.29038	73.304	20.4
9	2	2	2	1.23544	77.145	4.4
10	3	2	1	1.14380	84.669	0.2
11	4	0	0	1.06992	92.102	2.5
12	3	2	2	1.03798	95.824	0.1
13	4	1	1	1.00873	99.571	0.1

14	3	3	1	0.98183	103.359	5.6
15	4	2	0	0.95697	107.208	4.1
16	4	2	1	0.93391	111.139	0.1
17	3	3	2	0.91243	115.178	0.1
18	4	2	2	0.87359	123.711	4.6
19	5	1	0	0.83932	133.204	0.1
20	5	1	1	0.82363	138.537	4.3

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	CU1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4b
2	O1	O	0.25000	0.25000	0.25000	0.5000	1.0000	2a

Stick Pattern



Annexe B-15: Fiche ICCD(04-010-6148) du nickel métallique

Name and formula

Reference code:	04-003-2969
Mineral name:	Nickel, syn
Compound name:	Nickel
Empirical formula:	Ni
Chemical formula:	Ni
Mineral classification:	Gold (Supergroup), 1C-disordered (Group)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.5235
b (Å):	3.5235
c (Å):	3.5235
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	43.74
Z:	4.00
RIR:	7.43

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic, Common Phase, Forensic, Hydrogen Storage Materials, Inorganic, LPF Pattern, Mineral, Mineral - Mineral, Mineral - Synthetic
Quality:	Indexed (I)

Comments

Creation Date:	01/09/2005
Modification Date:	01/09/2011
Cross-References:	LPF:453909, ICDD:04-003-2969
LPF Collection Code:	453909
Sample Preparation:	STARTING MATERIALS:Ni
Compound Preparation:	induction-melted. Sample annealed at 1273 K for 3 d under argon, water-quenched
Temperature of Data Collection:	300 K
Minor Warning:	No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. No R factor reported/abstracted
LPF Editor Comment:	editor deduced probable site occupation from nominal composition
Unit Cell Data Source:	Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Calculated from LPF using POWD-12++*
Structure:Bandyopadhyay J., Gupta K.P., *Cryogenics*, **17**, 345, (1977)

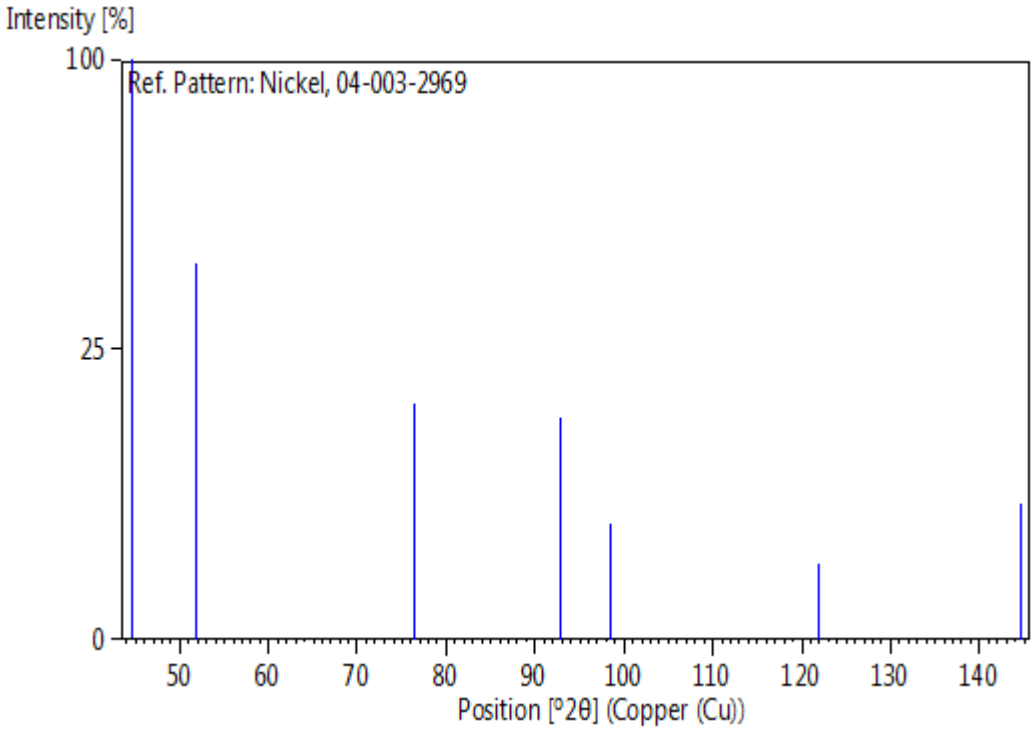
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.03429	44.501	100.0
2	2	0	0	1.76175	51.855	41.8
3	2	2	0	1.24575	76.390	16.5
4	3	1	1	1.06238	92.949	14.7
5	2	2	2	1.01715	98.455	4.0
6	4	0	0	0.88087	121.965	1.7
7	3	3	1	0.80835	144.702	5.5

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a

Stick Pattern



Annexe B-16 : Fiche ICCD(04-001-9373) d'oxyde de nickel

Name and formula

Reference code:	01-071-1179
Mineral name:	Bunsenite, syn
Compound name:	Nickel Oxide
Empirical formula:	NiO
Chemical formula:	NiO
Mineral classification:	Halite (Group), oxide (Subgroup)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4.1780
b (Å):	4.1780
c (Å):	4.1780
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	72.93
Z:	4.00
RIR:	5.05

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic, Common Phase, Forensic, ICSD Pattern, Inorganic, Mineral, Mineral - Mineral, Mineral - Synthetic
Quality:	Star (S)

Comments

ANX:	AX
ICSD collection code:	9866
Creation Date:	01/09/1998
Modification Date:	01/09/2011
Cross-References:	ICSD:9866, ICDD:04-001-9373
ANX:	AX
Analysis:	Ni1 O1
Formula from original source:	Ni O
ICSD Collection Code:	9866
Calculated Pattern Original Remarks:	Stable above 523 K (2nd ref., Tomszewski), below R3-m
Wyckoff Sequence:	b a(FM3-M)
Unit Cell Data Source:	Single Crystal.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (2004)
Structure:Sasaki, S., Fujino, K., Takeuchi, Y., *Proc. Jpn. Acad.*, **55**, 43, (1979)

Peak list

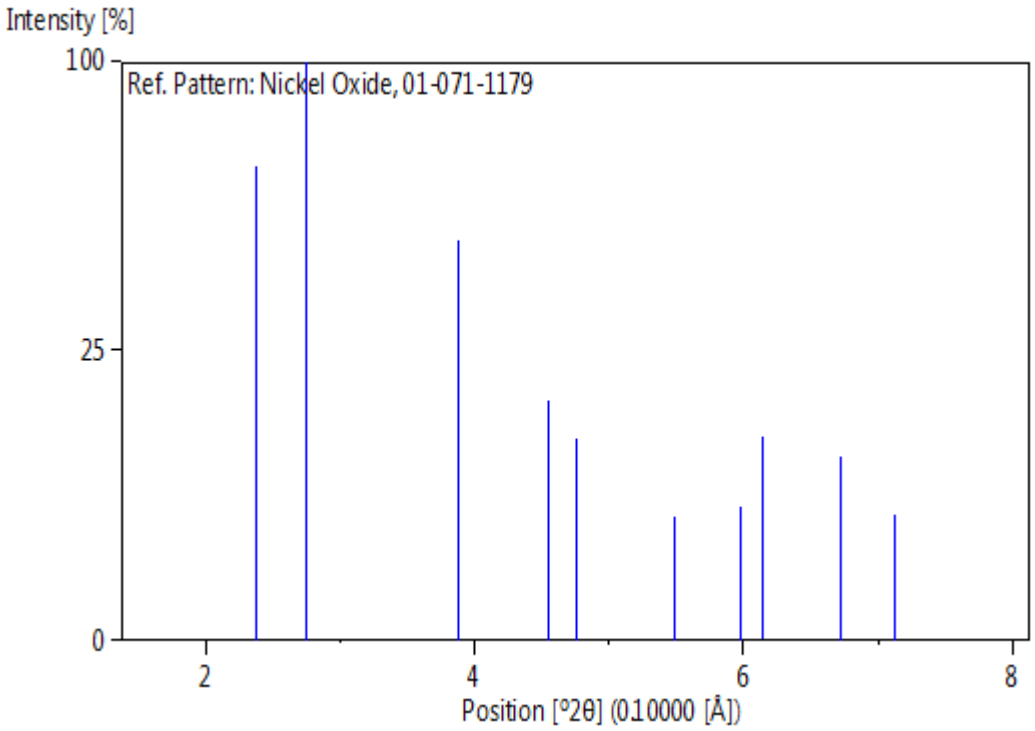
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.41217	2.375	67.0
2	2	0	0	2.08900	2.743	100.0
3	2	2	0	1.47715	3.880	47.5
4	3	1	1	1.25971	4.550	17.0
5	2	2	2	1.20608	4.752	12.1
6	4	0	0	1.04450	5.488	4.6

7	3	3	1	0.95850	5.980	5.3
8	4	2	0	0.93423	6.136	12.4
9	4	2	2	0.85283	6.722	9.9
10	5	1	1	0.80406	7.130	4.6

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a
2	O1	O	0.50000	0.50000	0.50000	0.5000	1.0000	4b

Stick Pattern



Annexe B-17: Fiche ICCD(04-003-7260) de l'alliage $Cu_{0.5}Ni_{0.5}$

Name and formula

Reference code:	04-003-7260
Compound name:	Copper Nickel
Empirical formula:	$Cu_{0.5}Ni_{0.5}$
Chemical formula:	$Cu_{0.5}Ni_{0.5}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	3.5636
b (Å):	3.5636
c (Å):	3.5636
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	45.26
Z:	4.00
RIR:	8.14

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetalic, Inorganic, LPF Pattern
Quality:	Indexed (I)

Comments

ANX:	N
Creation Date:	01/09/2005
Modification Date:	01/09/2011
Cross-References:	LPF:458700, ICDD:04-003-7260
ANX:	N
LPF Collection Code:	458700
Sample Preparation:	STARTING MATERIALS:Cu,Ni
Compound Preparation:	induction-melted. Sample annealed at 1223 K for 5 d
Temperature of Data Collection:	291 K
Minor Warning:	No R factor reported/abstracted
LPF Editor Comment:	editor deduced probable site occupation from nominal composition
Unit Cell Data Source:	Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Calculated from LPF using POWD-12++*
Structure:Coles B.R., *J. Inst. Met.*, **84**, 346, (1955)

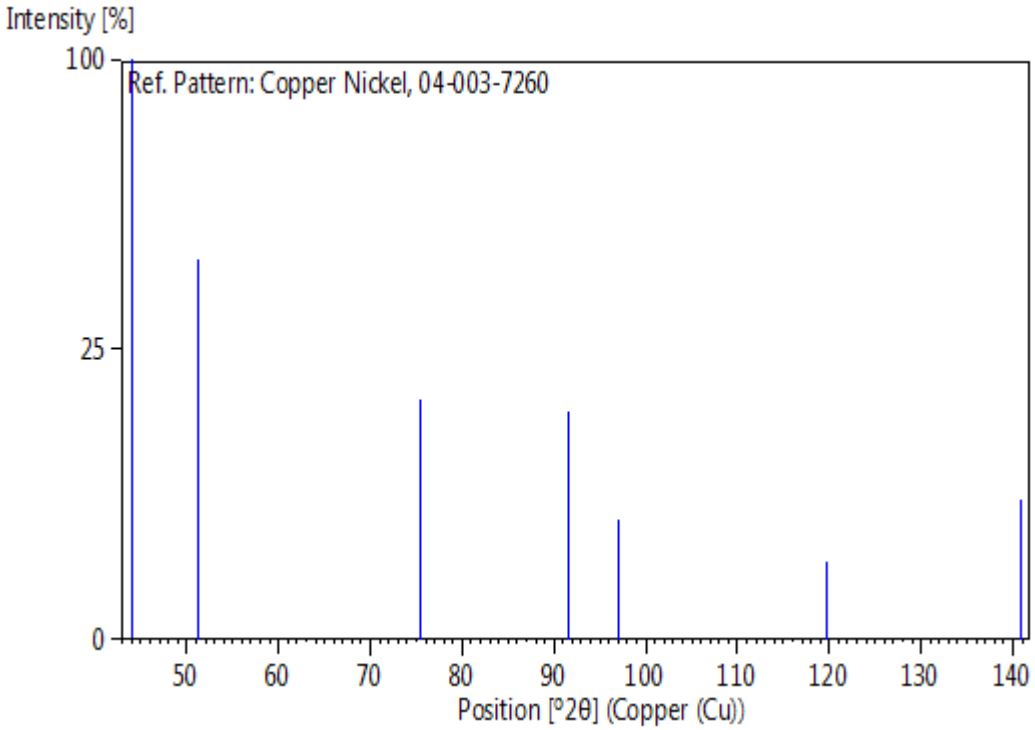
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.05745	43.974	100.0
2	2	0	0	1.78180	51.229	43.0
3	2	2	0	1.25992	75.380	17.2
4	3	1	1	1.07447	91.600	15.5
5	2	2	2	1.02872	96.972	4.2
6	4	0	0	0.89090	119.681	1.8
7	3	3	1	0.81755	140.852	5.8

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	NI1	Ni	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.5000	4a
2	CU1	Cu	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.5000	4a

Stick Pattern



Annexe B-18 : Fiche ICCD(04-016-4573) du composé SDC.

Name and formula

Reference code:	01-080-4001
Compound name:	Cerium Samarium Oxide
Empirical formula:	$Ce_{0.85}O_{1.925}Sm_{0.15}$
Chemical formula:	$(Ce_{0.85}Sm_{0.15})O_{1.925}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	5.4350
b (Å):	5.4350
c (Å):	5.4350
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10^6 pm^3):	160.55
Z:	4.00
RIR:	14.63

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	ICSD Pattern, Inorganic
Quality:	Indexed (I)

Comments

ANX:	AX2
ICSD collection code:	181225
Creation Date:	01/09/2013
Modification Date:	01/09/2014
Cross-References:	ICSD:181225, ICDD:04-016-4573
ANX:	AX2
Analysis:	Ce0.85 O1.925 Sm0.15
Formula from original source:	(Ce0.85 Sm0.15) O1.925
ICSD Collection Code:	181225
Minor Warning:	No R factors reported/abstracted
Wyckoff Sequence:	c a (FM3-M)
Unit Cell Data Source:	Powder Diffraction.

References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*
Structure:Xu Dan, Liu Xiao Mei, Xu Shi Feng, Yan Duan Ting, Pei Li, Zhu Cheng Jun, Wang De Jun, Su Wen Hui, *Solid State Ionics*, **192**, 510, (2011)

Peak list

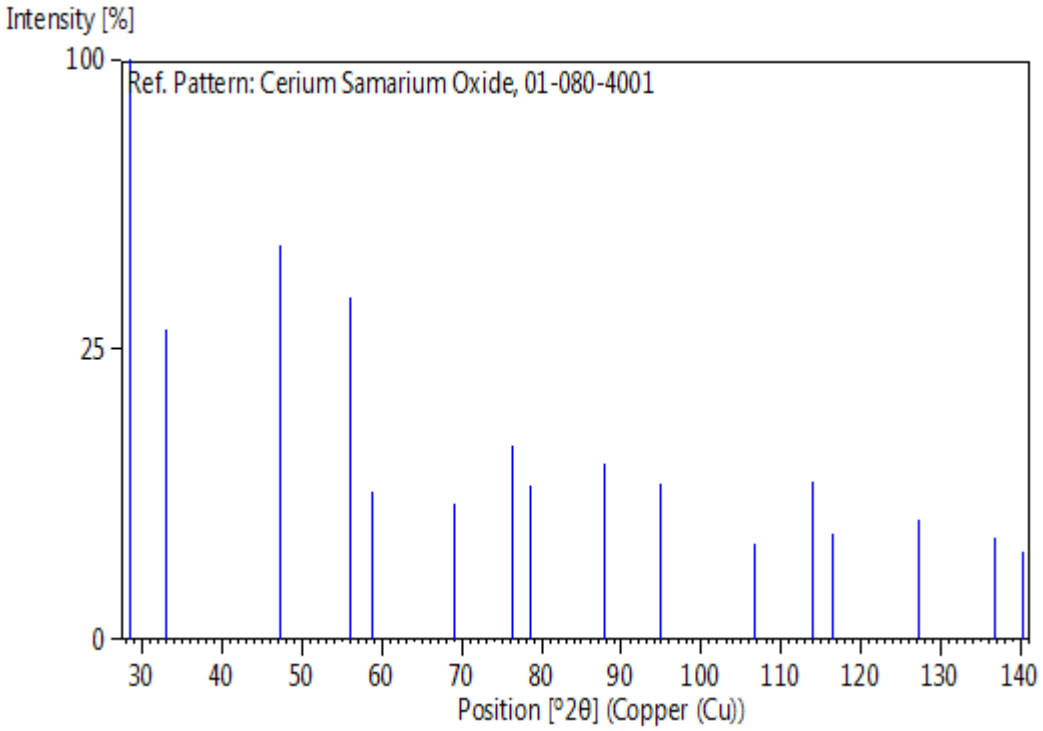
No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	3.13790	28.421	100.0
2	2	0	0	2.71750	32.933	28.4
3	2	2	0	1.92156	47.265	46.2
4	3	1	1	1.63871	56.077	34.6
5	2	2	2	1.56895	58.808	6.4
6	4	0	0	1.35875	69.071	5.5
7	3	3	1	1.24687	76.309	11.1

8	4	2	0	1.21530	78.667	7.0
9	4	2	2	1.10941	87.948	9.1
10	5	1	1	1.04597	94.859	7.3
11	4	4	0	0.96078	106.594	2.7
12	5	3	1	0.91868	113.960	7.4
13	6	0	0	0.90583	116.505	3.3
14	6	2	0	0.85935	127.371	4.2
15	5	3	3	0.82883	136.677	3.1
16	6	2	2	0.81936	140.146	2.3

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	CE1	Ce	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.8500	4a
2	SM1	Sm	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	0.1500	4a
3	O1	O	0.25000	0.25000	0.25000	0.5000	0.9630	8c

Stick Pattern



Listes des figures et des tables

Liste des figures

Chapitre 1 :

Figure 1-1: Principe d'une pile à combustible à oxyde solide « SOFC » 30
Figure 1-2 : Principe de l'électrolyse de l'eau dans une cellule d'électrolyse à oxyde solide. 30
Figure 1-3 : Principe d'une pile à combustible carbonate fondus « MCFC »..... 37
Figure 1-4 : Principe de l'électrolyse de l'eau dans une cellule d'électrolyse à carbonates fondus 41

Chapitre 2 :

Figure 2-1 : - Dispositif expérimental complet dans un bain de carbonates fondus, avec contrôle de la composition de l'atmosphère de travail. 67
Figure 2-2 : Détails de la cellule électrochimique. 68
Figure 2-3 : Schémas des électrodes : a) auxiliaire ; b) de référence ; c) de travail. 70
Figure 2-4 : Voltampérogramme classique représentant le courant I en fonction du potentiel E. 71
Figure 2-5 : Réponse en courant typique d'un voltampérogramme à vague carrée (SWV). ... 72
Figure 2-6 : Représentation d'un diagramme de chronopotentiométrie à relaxation de potentiel avec l'intensité du courant i en fonction du temps. 73
Figure 2-7 : Schéma du montage de la cellule complète couplée à la GC avec les lignes d'alimentation en gaz. 74
Figure 2-8 : Détail de l'assemblage de la cellule complète avec deux coupelles de porte-cellule identiques, l'électrolyte est en jaune clair, l'électrode à H_2 est en vert foncé et l'électrode à O_2 est en gris, [5]. 75
Figure 2-9 : Schéma de configuration de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse composé : Colonne 1: Hayesep-D 100/120 10ft 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, colonne 2: Molesieve 5A 80/120 3.05 mm 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, V1 et V2 sont des vannes. 76
Figure 2-10 : Procédure de préparation de la solution pour le coulage en bande. 78
Figure 2-11 : Procédure modifiée pour la préparation de la solution pour le coulage en bande. 79

Figure 2-12 : Configuration de la cellule : a) symétrique b) asymétrique. 80
Figure 2-13 : Schéma de l'assemblage de la cellule complète couplée au spectromètre de masse utilisé dans le laboratoire suédois. 81
Figure 2-14 : Schéma détaillé du spectromètre de masse. 82
Figure 2-15 : Schéma détaillé de la chambre de spectromètre de masse. 83
Figure 2-16 : Configuration de la cellule complète utilisée dans le laboratoire suédois. 84
Figure 2-17 : Courbe de polarisation typique d'une cellule à carbonates fondus fonctionnant en mode pile (MCFC) et électrolyse (MCEC). 85
Figure 2-18 : Schéma explicite du principe de la spectroscopie d'impédance, en vert la courbe du courant en fonction du temps I(t) et en bleu la courbe de la tension en fonction du temps V(t). 86
Figure 2-19 : Représentation de Nyquist d'un circuit R//C [6]. 88
Figure 2-20 : Schéma du protocole expérimental de la synthèse par combustion. 89
Figure 2-21 : Cellule composite avec des électrodes en cermet obtenue par pressage. 90
Figure 2-22 : Illustration simplifiée de la loi de Bragg. 91
Figure 2-23 : schémas a) de l'échantillon enrobé b) de la surface à analyser vue de dessus. .. 93

Chapitre 3 :

Figure 3-1 : Diagramme potentiel-oxoacidité dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C pour deux pressions de CO : 10^{-2} bar en vert et 10^{-1} bar en noir, la limite du potentiel en réduction est en gris. 103
Figure 3-2 : Voltampérogrammes cycliques dans l'eutectique Li-K 62-38 %mol à 650 °C et une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$ sous 100 %vol CO_2 sur une électrode en : A) cuivre, B) titane, C) tungstène, D) tantale, E) or, F) carbone graphite G) nickel. 106
Figure 3-3 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode de platine dans Li-K 62-38 %mol, à 650 °C et une vitesse de balayage de 100 $mV.s^{-1}$ sous 20, 40 et 60 % vol CO_2. 108
Figure 3-4 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C et 100 $mV.s^{-1}$ sous 1 et 20 %vol CO_2. 109
Figure 3-5 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode de platine dans Li-K 62-38 %mol à 650°C et 100 $mV.s^{-1}$ sous 80 %vol. CO_2 entre 0,5 V et les potentiels indiqués. 110
Figure 3-6 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C et 100 $mV.s^{-1}$ sous 100 %vol CO_2 : Avant électrolyse (courbe noire) et après électrolyse (courbe verte) à -1,6 V pendant 360 secondes. 111

Figure 3-7 : Voltampérogrammes cycliques sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C et 100 mV.s^{-1} sous 10 %vol CO_2 à différentes vitesses de balayages. Insert : variation de la densité de courant (axe de gauche) et du potentiel du pic de réduction (axe de droite) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. 112
Figure 3-8 : Chronopotentiogrammes sur une électrode de platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 40 % vol CO_2 pour différentes intensités. 114
Figure 3-9 : Chronopotentiogrammes à relaxation sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 20 %vol CO_2 après 20 secondes de polarisation à -4 mA. 115
Figure 3-10 : Variation de la densité de courant (axe de gauche) et le potentiel du pic de réduction (axe de droite) en fonction de la racine carrée de la fréquence sur électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 20 %vol CO_2. 116
Figure 3-11 : Voltampérogramme à vague carrée sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650 °C sous 20 % vol CO_2. 117
Figure 3-12 : Electrolyse à E = -1,6 V vs Ag^+/Ag sur une électrode en platine dans Li-K 62-38 %mol à 650°C sous 100 %vol CO_2. 118

Chapitre 4 :

Figure 4-1 : Photo du montage utilisé : A- dans notre équipe, laboratoire I2E/IRCP, B- en Suède, laboratoire KTH. 126
Figure 4-2 : Configurations de la cellule complète utilisées dans le laboratoire I2E/IRCP a) , b) et dans le laboratoire suédois c). 129
Figure 4-3 : Diagrammes d'impédance enregistrés pour des amplitudes de signal variant entre 50 et 250 mV sous H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à H_2 et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à O_2. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade). 130
Figure 4-4 : Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist obtenus avec la configuration a) et b) de la (Figure 2)à 650°C sous H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à H_2 et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à O_2 avec une amplitude de 250 mV. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences(11 points par décade). 130
Figure 4-5 : Potentiel à circuit ouvert (OCP) au cours du temps sous un mélange de gaz H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à hydrogène Ni et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à oxygène NiO à 650 °C. 132

Figure 4-6 : Courbes I-V (courbes noires) et densités de puissance (courbes vertes) après stabilisation, à 10 mV/s et à 650 °C ; sous atmosphère H_2-CO_2-N_2 (64-16-20 %vol) à l'électrode à H_2 (Ni+5%mas Al) et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à O_2 (NiO) obtenues au sein de I2E/IRCP (trait continu) et au sein du laboratoire suédois (traits pointillés). 133
Figure 4-7 : Courbes I-V (courbes noires) et densités de puissance (courbes vertes) au démarrage (courbe en traits continus) et après 1630 h de fonctionnement (courbe en pointillés) avec un balayage compris en 1,4 et 0,5 V à 10 $mV.s^{-1}$, 650 °C et sous un mélange de gaz H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol) à l'électrode à hydrogène Ni et O_2-CO_2-N_2 (15-30-55 %vol) à l'électrode à oxygène NiO..... 135
Figure 4-8 : Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP,en mode electrolyse (OCP+0,15 V) et en mode pile (OCP-0,15 V) à 650 °C et sous un mélange de gaz 64-16-20 %vol H_2-CO_2-H_2O à l'électrode à hydrogène Ni et 15-30-55 %vol O_2-CO_2-N_2 à l'électrode à oxygène NiO, pour une amplitude de signal appliquée de 250 mV. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences..... 136
Figure 4-9 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages de $CO_{2,NiO}$ en mode électrolyse et en mode pile. b). Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages de $CO_{2,NiO}$, à une amplitude de 250 mV et une température de 650 °C. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade). 140
Figure 4-10 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages d'O_2 en mode électrolyse et en mode pile. b) Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages d'O_2, pour une amplitude de signal de 250 mV et une température de 650 °C. Les symboles remplis représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade)..... 141
Figure 4-11 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages de $CO_{2,Ni}$ en mode électrolyse et en mode pile. b) Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages de $CO_{2,Ni}$. et une température de 650 °C. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade)..... 143
Figure 4-12 : a) Courbes de polarisation à différents pourcentages de H_2 en mode électrolyse et en mode pile. b) Diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist à l'OCP à différents pourcentages de H_2. et une température de 650°C. Les symboles pleins représentent le logarithme décimal de certaines fréquences (11 points par décade). 144
Figure 4-13 : Enthalpies libres des réactions produisant du CH_4 (a) et du CO (b) en fonction de la température. 148

Figure 4-14 : Composition du mélange de gaz d'entrée détecté par spectrométrie de masse à l'électrode à O_2 a) et à l'électrode à H_2 avant humidification b). 150
Figure 4-15 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à O_2 dans les conditions de l'expérience 1 et l'expérience 2. 152
Figure 4-16 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à O_2 dans les conditions de l'expérience 3, l'expérience 1 et l'expérience 4. 154
Figure 4-17 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à O_2 dans les conditions de l'expérience 5 et l'expérience 6. 155
Figure 4-18 : Montage utilisé pour sécher le mélange de gaz de sortie de l'électrode à H_2 .. 156
Figure 4-19 : Pourcentage de mélange de gaz détecté par spectrométrie de masse à la sortie de l'électrode à H_2. 157
Figure 4-20 : Droite d'étalonnage de CO par chromatographie gazeuse. 158
Figure 4-21 : Chromatogramme du mélange de gaz d'entrée de l'électrode à H_2, H_2-CO_2-H_2O (64-16-20 %vol). 159
Figure 4-22 : Détection de pic de CO par chromatographie en phase gazeuse. 160
Figure 4-23 : Évolution de la densité de courant en fonction du temps au cours des trois électrolyses ainsi que le pourcentage volumique de CO détecté en sortie de cathode après ces électrolyses. 161

Chapitre 5 :

Figure 5-1 : Photographie de « coraux » obtenus par voie urée-nitrate à 800 °C (a) d'une poudre d'oxyde de nickel ; (b) d'une poudre de SDC. 172
Figure 5-2 : Photographie d'une poudre NiO synthétisée par voie glycine-nitrate à 800 °C. 173
Figure 5-3 : Diffractogrammes des poudres SDC–CuO : (50–25,25) %mas synthétisées par voie urée-nitrate à 600 °C, 700 °C et 800 °C avec 200 % d'urée. 175
Figure 5-4 : Diffractogrammes de $Ce_{0,85}Sm_{0,15}O_{1,9}$ (SDC) et du composite SDC–NiO,CuO : (50–25,25) %vol synthétisés par voie urée-nitrate à 800 °C. 176
Figure 5-5: Diffractogrammes du cermet SDC–Ni,Cu : (50–25,25) %mas et du mélange métallique Ni-Cu : (50-50) %mas synthétisés par voie urée-nitrate à 800 °C. 177
Figure 5-6 -a) : Diffractogrammes du mélange Ni-Cu : (50–50) %mas et du nickel métallique synthétisés par voie urée-nitrate à 600 °C et 800 °C respectivement, puis réduits à 800 °C sous H_2,. b) Paramètres de mailles de NiCu selon le pourcentage en cuivre. 178

Figure 5-7 : Diffractogrammes de deux composites SDC–NiO,CuO : (50–25,25) %mas., l'un préparé par voie urée-nitrate (UN) à 800 °C et l'autre par voie glycine-nitrate (GN) à 800 °C. 179
Figure 5-8 : Clichés MET de l'échantillon : (a) NiO ; (b) Ni et (c) Cu et les clichés de diffraction de l'échantillon : (a') NiO ; (b') Ni et (c') Cu. 180
Figure 5-9 : a) et (b) Clichés MET de l'échantillon $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ après réduction (c) cliché de diffraction d'un cristallite $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$. 181
Figure 5-10 : a) Cliché MET de la poudre SDC (b) et (c) clichés de diffraction d'un cristallite SDC. 181
Figure 5-11 : a) et (b) Clichés MET de l'échantillon SDC-NiCu. (c) cliché de diffraction d'un cristallite SDC dans le cermet SDC-NiCu. 182
Figure 5-12 : (a), (b) et (c) Clichés MET de l'échantillon SDC-NiCu. (d) cliché de diffraction du cermet SDC-NiCu. 183
Figure 5-13 : (a) et (b) Images de la surface de la pastille de nickel métallique obtenues au MEB. (c) Spectre EDS pour Ni métallique. 184
Figure 5-14 : Images de coupe transversale de l'alliage $Ni_{0.5}Cu_{0.5}$ métallique obtenues au MEB à différents grossissements : (a) X 106 ;(b) X 358 ;(c) X 972 et (d) X 1990. 185
Figure 5-15 : Cartographie de l'échantillon de la poudre $Ni_{0,5}Cu_{0,5}$ obtenue par MEB/EDS, grossissement X 5000 186
Figure 5-16 : Cartographie de l'échantillon de la poudre SDC-NiCu obtenue par MEB/EDS, grossissement X 5000 187
Figure 5-17 : Cartographie de l'échantillon de SDC-NiCu enrobé obtenue par MEB/EDS, grossissement X 878, 1 : Image recadrée automatiquement par logiciel à partir de l'image 2 servant à la cartographie. 188
Figure 5-18 : Analyse thermogravimétrique couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (TG– DSC) de l'échantillon SDC-NiO,CuO entre 25 et 800 °C sous atmosphère H_2:N_2 70:30 %vol. 189
Figure 5-19 : Analyses TG-DSC entre 25 et 800 °C sous atmosphère H_2 :N_2 70:30 %vol (a) d'un échantillon SDC-NiO ; (b) d'un échantillon de NiO ;(c) d'un échantillon de CuO et (d) d'un échantillon de NiO-CuO. 190
Figure 5-20 : Pastille d'environ 1cm de diamètre obtenue par pressage de 900 mg de SDC-LiK et 100 mg de SDC-($Ni0,_8Cu0,_2$) (50-50 %vol) 191
Figure 5-21 : photographies des deux feuilles d'électrodes obtenues par coulage en bande : (a) SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol) et (b) NiO 192

Figure 5-22 : Schéma globale du montage optimisé de la cellule électrochimique. 193
Figure 5-23 : (a) Photographie de la cellule électrochimique montée sur un feutre et munie de ses collecteurs de courant et de ses plaques isolantes ; (b) photographie du montage introduit entre les flasques du banc d'essai. 194
Figure 5-24 : Potentiel à circuit ouvert (OCP) au cours du temps sous un mélange de gaz 64-16-20 %vol H_2-CO_2-H_2O à l'électrode à hydrogène SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$) (50-50 %vol) et 15-30-55 %vol O_2-CO_2-N_2 à l'électrode à oxygène (laque d'or) à 650 °C. 194
Figure 5-25 : Courbes I-V (courbe noire) et densité de puissance (courbe verte) après stabilisation, tracé à 10 $mV.s^{-1}$ et à 650 °C ; temps sous un mélange de gaz 15-30-55 %vol O_2-CO_2-N_2 à l'électrode à oxygène (laque d'or) et 64-16-20 %vol H_2-CO_2-H_2O à l'électrode à hydrogène en SDC-($Ni_{0,8}Cu_{0,2}$)(50-50 %vol) en trait pointillés et avec une laque d'or en trait continu (cellule de référence) à 650 °C. 195

Liste des tableaux

Chapitre 1 :

Tableau 1-1 : Récapitulatif des différentes performances électrochimiques en co-électrolyse dans les SOEC 33
Tableau 1-2 : Récapitulatif des différentes performances électrochimiques obtenues dans HFC 47

Chapitre 2:

Tableau 2-1: Composition du mélange pour le coulage en bande. 79
Tableau 2-2 : Caractéristiques des différents composants de la cellule utilisée dans le laboratoire suédois. 84
Tableau 2-3: Réactifs commerciaux utilisés pour la synthèse des matériaux. 89

Chapitre 3 :

Tableau 3-1 : Réactions électrochimiques dans Li-K et leurs potentiels de Nernst en fonction de P(CO_2). Données complétées à partir de la littérature [2] 102

Chapitre 4 :

Tableau 4-1 : Spécificités des matériaux d'électrodes et des matrices fournis par nos partenaires suédois KTH et coréens KIST. 126
Tableau 4-2 : Tableau récapitulatif des performances électrochimiques de la cellule au démarrage et après 1630 h de fonctionnement. 137
Tableau 4-3 : Compositions volumiques des atmosphères cathodique et anodique. 138
Tableau 4-4 : Enthalpies libres et enthalpies des différentes réactions possibles, valeurs extrapolées à 650 °C. Les quatre premières réactions chimiques sont normalisées pour former une mole de CH_4 et les autres sont normalisées pour produire une mole de CO 146

Tableau 4-5 : Composition des gaz à l'état initial et à l'état final, à l'équilibre thermodynamique, d'après des réactions probables, en pourcentage volumique, à T = 650 °C et P = 1 bar. 149
Tableau 4-6 : Ensemble des expériences réalisées sous 6 conditions de fonctionnement différentes pour l'analyse des gaz de sortie de l'électrode à O_2..... 151
Tableau 4-7 : Temps de rétention enregistrés pour les gaz : H_2, H_2O, CO_2, CO, CH_4 158

Chapitre 5 :

Tableau 5-1 — Résultats obtenus par la méthode des dichotomies successives pour les différentes phases étudiées 174
Tableau 5-2 : Tableau récapitulatif des performances électrochimiques de la cellule de référence (électrode à H_2 d'or) et la cellule avec l'électrode à H_2 de cermet (SDC-NiCu) 196

RÉSUMÉ

Actuellement, il est nécessaire de trouver des solutions pour réduire les émissions de CO_2 anthropogénique, en particulier en le capturant ou le valorisant. Une voie possible serait de le transformer en produit chimique à valeur énergétique, e.g. le CO. Ce travail s'intéresse d'abord à la compréhension fondamentale des mécanismes de réduction électrochimique du CO_2 en CO dans un milieu de carbonates fondus, à haute température, sur une électrode modèle. Ensuite, nous avons pu mettre en évidence la production de CO par chromatographie en phase gazeuse, dans une cellule d'électrolyse à carbonates fondus. Finalement, un matériau d'électrode de type cermet, à base de Ni, de Cu et d'oxyde de cérium a été synthétisé par combustion et caractérisé. Ses performances électrochimiques dans une pile hybride oxyde/carbonates sont encourageantes.

MOTS CLÉS

Electro-réduction, Electrolyse, CO_2, mécanismes, carbonates fondus, pile à combustible MCFC, électrolyseur MCEC, chromatographie en phase gazeuse, synthèse par combustion.

ABSTRACT

Currently, it is necessary to find solutions to reduce anthropogenic CO_2 emissions, in particular by capturing or valorising it. One possible way would be to transform it into a chemical product with energy value, e.g. CO. This work focuses first on the fundamental understanding of the mechanisms of electrochemical reduction of CO_2 into CO in a molten carbonate eutectic, at high temperature, on a model electrode. Then, we were able to demonstrate the production of CO by gas chromatography in a molten carbonate electrolysis cell. Finally, a cermet-type electrode material based on Ni, Cu and cerium oxide was synthesized by combustion and characterized. Its electrochemical performance in a hybrid oxide/carbonate cell is promising.

KEYWORDS

Electro-reduction, Electrolysis, CO_2, mechanisms, molten carbonates, MCFC fuel cell, MCEC electrolyser, gas chromatography, combustion synthesis.