



HAL
open science

Analyse et mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et de H₂O dans les carbonates fondus

Ersan Gürbüz

► **To cite this version:**

Ersan Gürbüz. Analyse et mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et de H₂O dans les carbonates fondus. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2021. Français. NNT : 2021UP-SLC019 . tel-03956269

HAL Id: tel-03956269

<https://pastel.hal.science/tel-03956269>

Submitted on 25 Jan 2023

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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

**Analyse et mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et
de H₂O dans les carbonates fondus**

Soutenue par

Ersan GÜRBÜZ

Le 1^{er} décembre 2021

Ecole doctorale n° 388

**Chimie physique et chimie
analytique de Paris centre**

Spécialité

Chimie physique

Composition du jury :

Christel, LABERTY-ROBERT Professeur, Sorbonne Université	<i>Présidente du jury</i>
Laurent, MASSOT Maître de conférences (HDR), Université de Toulouse	<i>Rapporteur</i>
Fabrice, MAUVY Professeur, Université de Bordeaux	<i>Rapporteur</i>
Catherine, BESSADA Directrice de recherche, CEMTHI Orléans	<i>Examinatrice</i>
Olivier, JOUBERT Professeur, Université de Nantes	<i>Examineur</i>
Michel, CASSIR Professeur, ENSCP Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>
Virginie, LAIR Maître de conférences (HDR), ENSCP Chimie ParisTech	<i>Co-encadrante</i>

A ma famille.

Remerciements

Tout d'abord, je souhaiterais remercier Michel Mortier, directeur de l'Institut de Recherche de Chimie Paris, pour son accueil au sein de ce laboratoire.

Ce fut un honneur de voir figurer dans les membres du jury Laurent Massot et Fabrice Mauvy en tant que rapporteurs, Catherine Bessada, Olivier Joubert et Christel Laberty-Robert en tant qu'examineurs, ainsi qu'Aziz Nechache en tant qu'invité.

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse Michel Cassir de m'avoir donné l'opportunité d'être le dernier doctorant de sa carrière, d'intégrer l'équipe I2E ainsi que le projet ANR MCEC, de m'avoir aidé, soutenu et donné sa confiance. Nos échanges, scientifiques, personnels et littéraires, ont toujours été enrichissants.

Toute ma gratitude également à mes co-encadrantes Virginie Lair et Armelle Ringuedé, pour leur aide scientifique, leur disponibilité, les discussions et les moments conviviaux que nous avons passé ensemble.

Je suis très reconnaissant envers Valérie Albin et tous les stagiaires (Ameni Ammari, Gaoyu Liu, Nan Zhao, Elisa Grépin, Moritz Barta) qui ont grandement contribué à la réalisation du travail expérimental. Merci également à Arturo Melendez-Ceballos, Haitam Meskine, Ludovic Carré, Simon Hubert et Florian Raffin pour leur aide technique et les bons moments passés ensemble, ainsi qu'à Laurence Jordan de l'équipe MS et Alban Ferrier de l'équipe MPOE pour les collaborations sur les tests mécaniques et le broyeur planétaire respectivement.

Merci à tous les partenaires de l'ANR MCEC pour les discussions fructueuses et les échanges.

Merci à l'ensemble de l'équipe I2E ainsi qu'à l'IRCP et à toutes les personnes que j'ai pu y rencontrer, les permanents : Marie-Hélène, Polina, Bob, Kevin, Dung, Abdelhafed, et les non-permanents : Andrey, Aurélie, Thomas, Mélisande, Junsoo, Jeanette, Diego, Borhan, Perrine, Alina, Xuejie, Dmitry, Cyril, Baojie, Adèle, Moussa, Simone, Anand, Ferdinand. Quelle ambiance de travail agréable et bienveillante !

De façon générale, merci au personnel de Chimie ParisTech, des TP, de tous les laboratoires, que je connais depuis maintenant 6 ans. Une mention spéciale à l'ange gardien de l'école Ali Eskandari, ainsi qu'à mes anciens professeurs Philippe Barboux, Sophie Griveau et Michel Minier.

Merci à tous les amis de Santiago du Chili qui ont rendu mon séjour incroyable tant professionnellement que personnellement, et aux professeurs Mamié Sancy et Maritza Paez de m'avoir accepté *via* le programme ECOS Sud. *Muchas gracias por el recibimiento y los recuerdos inolvidables !*

Merci à tous mes amis, de prépa, de Chimie Paris ou d'ailleurs : la Kouby, les Ducs, la Breizh... Vous avez été à mes côtés et organisé une soirée de soutenance inoubliable. Un énorme merci aussi à l'ATCP : Christelle, Nao, Eloïse, et aux amis d'autres laboratoires : Capucine, Victor, Luidgi, Romain, Marc, Giovanni pour les superbes souvenirs !

Merci à Eloïse, pour tout son soutien, son aide précieuse, pour sa présence apaisante et rassurante.

Je souhaiterais enfin remercier mes chers parents, envers lesquels je suis éternellement reconnaissant, notamment pour leur présence à la soutenance après un voyage de plus de 3000 km, ainsi que toute ma famille, de m'avoir soutenu dans cette aventure personnelle et professionnelle.

Table des matières

Liste des acronymes	10
Préambule	13
I Etat de l'art	15
1) Introduction	16
a) Le stockage de l'énergie	16
b) L'hydrogène.....	16
c) Le dioxyde de carbone.....	18
2) Valorisation du CO ₂	18
3) Electrolyse.....	20
a) Principe d'un électrolyseur et d'une pile à combustible.....	20
b) Electrolyse de l'eau	22
c) Electrolyse du dioxyde de carbone et co-électrolyse.....	25
4) Le système MCFC/MCEC	29
a) Description de la MCFC.....	29
b) La MCEC.....	32
5) Conclusions	34
Références	35
II Matériels et Méthodes	45
1) Solubilité du CO ₂	46
a) Montage expérimental et étapes préliminaires	46
b) Mesure de solubilité.....	48
2) Synthèse de matériaux.....	50
a) Le coulage en bande	50
b) Synthèses	51
c) Electrolyte.....	54
d) Caractérisations	55
3) Electrochimie	56
4) Cellule complète.....	58
Références	63
III Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus	65
1) Introduction et état de l'art.....	66
2) Objectifs de ce travail.....	71
3) Calculs effectués	71

a) Formule de la solubilité	71
b) Inhomogénéité de la température	73
4) Résultats	76
a) Influence de la température	76
b) Influence de la teneur en lithium	78
c) Grandeurs réactionnelles	80
d) Analyse de l'addition d'hydroxydes.....	82
5) Conclusions & Perspectives	84
Références	85
IV Etude électrochimique des systèmes de CO₂ et H₂O dans les carbonates fondus & influence des hydroxydes	89
1) Rappels : oxoacidité et système du CO ₂	90
2) Système de H ₂ O	93
3) Influence électrochimique des hydroxydes	95
a) Les hydroxydes fondus	95
b) Les hydroxydes dans les MCFC	98
4) Objectifs de ce travail.....	103
5) Etude électrochimique.....	104
a) Oxydation des produits de réduction de CO ₂ et H ₂ O	104
b) Effet des hydroxydes	110
6) Conclusions & Perspectives	115
Références	117
V Optimisation de la matrice	125
1) Le composant	126
a) Introduction	126
b) Voie de synthèse	131
c) Renforcement.....	131
2) Objectifs de ce travail.....	133
3) Etude des paramètres de synthèse	133
4) Amélioration des propriétés par ajout d'additifs.....	136
a) ATG/DSC	136
b) Analyse par DRX.....	137
c) Résistance mécanique.....	142
d) Microstructure	146
e) Porosité	149

5) Conclusions & Perspectives	151
Références	152
VI Cellule complète MCFC/MCEC	157
1) Introduction	158
2) Objectifs de ce travail.....	158
3) Analyse thermodynamique.....	159
4) Résultats du banc de test couplé.....	165
a) Calibration et étalonnage	165
b) Cellule complète et analyse des gaz	167
5) Conclusions & Perspectives	175
Références	177
Conclusion générale et perspectives	181
Annexes	183
Annexe A : Diagramme de phase de (Li, K) (CO ₃ , OH).....	184
Annexe B : Fiches ICDD de γ -LiAlO ₂ (04-009-6438), α -Al ₂ O ₃ (04-004-5434), Al (04-012-7848).....	185
Annexe C : Fiches toxicologiques de l'INRS du toluène et du chlorure mercurique	197
Annexe D : Ouverture au procédé	199
Annexe E : Publications	201
Liste des figures.....	254
Liste des tableaux	257

Liste des acronymes

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

AFC : *Alkaline Fuel Cell*

ALD : *Atomic Layer Deposition*

ANR : Agence Nationale de la Recherche

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

CCS : *Carbon Capture and Storage*

CCU : *Carbon Capture and Utilization*

CCV : *Carbon Capture and Valorization*

CEMTHI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

CO₂RR : *CO₂ Reduction Reaction*

CV : *Cyclic Voltammetry*

DMF : N,N-Diméthylformamide

DMFC : *Direct Methanol Fuel Cell*

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : *Differential Scanning Calorimetry*

ENS : Ecole Normale Supérieure

ESH : Electrode Standard à Hydrogène

FS : *Full Scale*

GC : *Gas Chromatography*

GES : Gaz à Effet de Serre

HER : *Hydrogen Evolution Reaction*

IPCC : *Intergovernmental Panel on Climate Change*

ISTO : Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

LSM : *Lanthanum Strontium Manganite*

LSV : *Linear Sweep Voltammetry*

MCEC : *Molten Carbonate Electrolysis Cell*

MCFC : *Molten Carbonate Fuel Cell*

MEB : Microscope Electronique à Balayage

NASA : *National Aeronautics and Space Administration*

NIST : *National Institute of Standards and Technology*

OCP : *Open Circuit Potential*

OER : *Oxygen Evolution Reaction*

PAFC : *Phosphoric Acid Fuel Cell*

PEG : Polyéthylène glycol

PEM : *Polymer Electrolyte Membrane*

PEMFC : *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*

POCP : *Peroximonocarbonate Path*

POP : *Peroxide Path*

PVB : Polybutyral de vinyle

RWGS : *Reverse Water Gas Shift*

SOEC : *Solid Oxide Electrolysis Cell*

SOFC : *Solid Oxide Fuel Cell*

SOP : *Superoxide Path*

TCD : *Thermal Conductivity Detector*

WGS : *Water Gas Shift*

YSZ : *Yttria Stabilized Zirconia*

Préambule

L'énergie est un enjeu vital pour l'Homme. Si les énergies fossiles comptent pour environ 80 % du mix énergétique mondial, les émissions de gaz à effet de serre, qui augmentent avec la demande énergétique, atteignent maintenant environ 36 gigatonnes par an et contribuent inévitablement au réchauffement climatique.

Dans le cadre de la transition énergétique, les techniques de captage et de valorisation du CO₂ ainsi que les énergies renouvelables ont connu un essor assez conséquent pour apporter une réponse à cette problématique. Le dioxyde de carbone pourrait être utilisé à diverses fins, directement ou encore transformé biologiquement ou chimiquement en des produits d'intérêt.

Parmi les voies de valorisation possibles, l'électrolyse est l'une des plus prometteuses. En effet, elle pourrait à la fois présenter les avantages des techniques de valorisation du CO₂ et être alimentée à partir d'énergies renouvelables. Elle est déjà mise en œuvre dans le cas de l'eau, dans des électrolyseurs fondés sur les technologies de pile à combustible classiques. La co-électrolyse de CO₂ et de H₂O pourrait ainsi permettre d'obtenir du gaz de synthèse, mélange de H₂ et de CO. Cette réaction apporterait alors une réponse à la double problématique de valorisation du CO₂ et de génération d'énergie. Par ailleurs, les piles à combustible à carbonates fondus en particulier présentent de grands atouts dans cette optique de par la maturité industrielle du système, déjà commercialisé, et de par leur utilisation potentielle dans la capture de CO₂.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR nommé « MCEC », pour Compréhension et optimisation de l'électrolyse du CO₂ à haute température dans les carbonates. Le produit souhaité de cette électrolyse étant un combustible à valeur ajoutée, la co-électrolyse avec H₂O est très intéressante dans la mesure où du gaz de synthèse peut être obtenu. Le projet comporte 5 partenaires académiques. Tout d'abord, l'ENS Ulm a pour tâche de caractériser *via* la modélisation (dynamique moléculaire, Monte Carlo) les carbonates fondus et la solvation ainsi que la solubilité de CO₂. Le CEMTHI et l'ISTO à Orléans étudient la spéciation du CO₂ et la complexation, avec des mesures de RMN et de conductivité. Enfin, le partenaire Mines ParisTech s'intéresse au procédé global, avec des simulations de systèmes intégrant l'électrolyse, de *Balance of Plant* et de viabilité économique.

Ce travail, réalisé à l'Institut de Recherche de Chimie Paris, porte essentiellement sur l'analyse et la mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et de H₂O dans les carbonates fondus.

Le chapitre I décrit l'état de l'art en général. Après avoir abordé la problématique des émissions de CO₂, diverses voies de valorisation existantes sont présentées, pour se focaliser sur l'électrolyse, à la fois celle de CO₂ et celle de H₂O. Enfin, les systèmes les plus communs de piles à combustible/électrolyseurs sont décrits, avec une attention particulière sur le système carbonates fondus.

Le chapitre II décrit les matériels et dispositifs expérimentaux utilisés. Les méthodes de synthèse, de caractérisation et d'analyse de ce travail sont également données.

L'étude de la solubilité de CO₂ dans les carbonates fondus fait l'objet du chapitre III. Elle est investiguée dans plusieurs eutectiques et à diverses températures. La corrélation avec des prévisions théoriques est abordée. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dans *Journal of the Electrochemical Society*.

Le chapitre IV est consacré à une étude électrochimique fondamentale de la réduction de H₂O et la réoxydation de ses produits dans un bain de carbonates fondus à 3 électrodes. De plus, l'existence et le rôle des hydroxydes sont détaillés, et leur influence en termes d'électrochimie et de conductivité est étudiée. Deux articles sur les résultats de ce chapitre ont été publiés, une revue sur les hydroxydes dans les systèmes électrochimiques à haute température dans *Frontiers in Energy Research*, et une contribution sur les résultats d'électrochimie et de conductivité dans *Electrochimica Acta*.

Le chapitre V porte sur la synthèse et l'optimisation du matériau de matrice de pile à combustible à carbonates fondus MCFC/électrolyseur à carbonates fondus MCEC. Un procédé de synthèse amélioré par coulage en bande est mis en avant, et les matériaux analysés structuralement et en termes de résistance mécanique. Une publication sur ces résultats a été soumise à *Ceramics International*.

Dans le chapitre VI, des simulations d'équilibre thermodynamique dans la cellule MCEC sont présentées afin d'analyser l'effet d'éventuelles réactions chimiques sur la co-électrolyse. Des résultats expérimentaux de cellule, notamment avec une matrice du chapitre V, couplés à des analyses par chromatographie en phase gazeuse sont étudiés. Un article a été publié sur des résultats de ce chapitre dans *International Journal of Hydrogen Energy*.

Enfin, ce manuscrit s'achèvera par des conclusions générales et les perspectives au niveau fondamental et à l'échelle du procédé.

Chapitre I : Etat de l'art

1) Introduction

a) Le stockage de l'énergie

L'énergie est une composante primordiale du développement d'une civilisation. Depuis le début du XXe siècle, la demande énergétique augmente exponentiellement, avec une moyenne de 2 % par an. En 2017, 81 % de la production énergétique mondiale provenait de sources fossiles [1]. Avec l'ère de la transition énergétique, les énergies renouvelables comme le photovoltaïque et l'éolien sont pressenties pour les remplacer. Leur répartition géographique large peut être un avantage supplémentaire car elle facilite la distribution de l'énergie obtenue. En revanche, ces sources sont intermittentes et dépendent fortement des conditions climatiques. Cela induit une grande difficulté d'intégration au réseau, provenant de la difficulté à prévoir la production énergétique ainsi que la demande. Par ailleurs, les énergies renouvelables classiques présentent souvent des pics de production aux moments où la demande est plus faible ; par exemple, en ce qui concerne le photovoltaïque, l'énergie obtenue sur un jour est maximale en milieu de journée alors que la demande est plus élevée le soir. Afin de résoudre ce problème d'intermittence, il est nécessaire de stocker cette énergie intermittente.

b) L'hydrogène

L'hydrogène est un élément chimique de numéro atomique 1. C'est le plus léger dans le tableau périodique, et sous sa forme monoatomique H, il est l'élément le plus abondant dans l'univers. Dans le reste du texte, le terme « hydrogène » fera référence à la molécule H₂ qui est, dans les conditions standard de température et de pression, un gaz facilement combustible, d'où le nom « hydrogène », car la réaction de combustion rejette de l'eau.

L'hydrogène est une voie de stockage d'énergie prometteuse. Premièrement, sa combustion dans l'air donne de l'eau, le procédé est donc respectueux de l'environnement. Ce gaz est intéressant en tant que vecteur énergétique de par sa haute densité énergétique de 33 kWh par kilogramme, qui est par exemple 2,5 fois plus élevée que le gaz naturel. Il peut alors être utilisé pour stocker de l'énergie dans un endroit fixe (stationnaire), afin de la réinjecter plus tard dans le réseau, ou dans des systèmes mobiles, comme une voiture.

Cependant, l'hydrogène est aujourd'hui majoritairement utilisé comme réactif, notamment pour la production d'ammoniac, le traitement de combustibles, ou encore des réactions de réduction organique, comme vu en figure 1. La fonction de vecteur énergétique ne représente qu'un pourcent des utilisations de ce gaz à l'heure actuelle. En effet, il subsiste un certain nombre de problèmes, comme la synthèse, le stockage et la distribution de l'hydrogène.

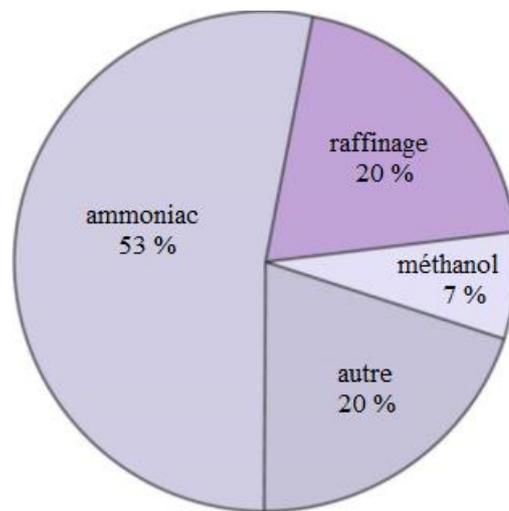


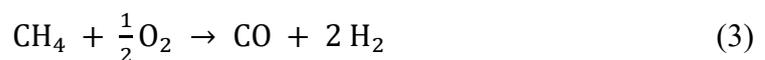
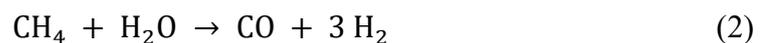
Fig. 1- Utilisations de l'hydrogène [2].

Il est très rare de trouver la molécule de H₂ directement dans la nature, celle-ci formant facilement des liaisons. Ainsi, l'hydrogène doit être produit, il peut l'être de plusieurs manières :

- Le craquage de l'eau, ce qui peut être fait par diverses méthodes comme l'électrolyse, l'hydrolyse ou la thermolyse :



- La gazéification de la biomasse
- Diverses réactions chimiques mettant en jeu des hydrocarbures, comme le vaporeformage du méthane (2) ou encore l'oxydation partielle du méthane (3) :



La voie la plus utilisée actuellement est la réaction de vaporeformage du méthane, qui est la moins chère mais une des plus polluantes. En effet, celle-ci implique l'émission de gaz à effet de serre (GES) comme le CO₂. Dans la perspective du développement durable, il conviendrait

de le produire grâce aux énergies renouvelables. Cela permettrait d'apporter une solution à deux problèmes : l'épuisement des énergies fossiles traditionnelles, ainsi que les émissions de GES contribuant fortement au changement climatique. Le pacte vert pour l'Europe (*European Green Deal*) vise à rendre le continent climatiquement neutre d'ici 2050, et il est clair que l'hydrogène a un rôle important à jouer dans cette optique.

c) Le dioxyde de carbone

Comme précédemment expliqué, l'utilisation d'énergies fossiles entraîne des émissions importantes de CO₂. Ces dernières se situent actuellement à environ 36 gigatonnes par an [3] et représentent 80 % des émissions mondiales anthropogéniques de GES [4]. L'IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) a émis pour objectif de limiter le réchauffement climatique à 1,5 °C. Afin d'atteindre cet objectif, il est tout d'abord naturellement nécessaire d'accélérer le développement d'énergies propres et renouvelables. Cependant, à court et moyen terme, les énergies fossiles feront toujours partie du mix énergétique [5]. Ainsi, il est aussi primordial de stocker voire de valoriser le CO₂ émis.

2) Valorisation du CO₂

Il existe diverses méthodes dite de capture et stockage du carbone (CCS, *Carbon Capture and Storage*) et de capture et valorisation du carbone (CCU, *Carbon Capture and Utilization* ou CCV, *Carbon Capture and Valorization*). La figure 2 montre les principales voies de valorisation du CO₂ et leur degré de maturité.

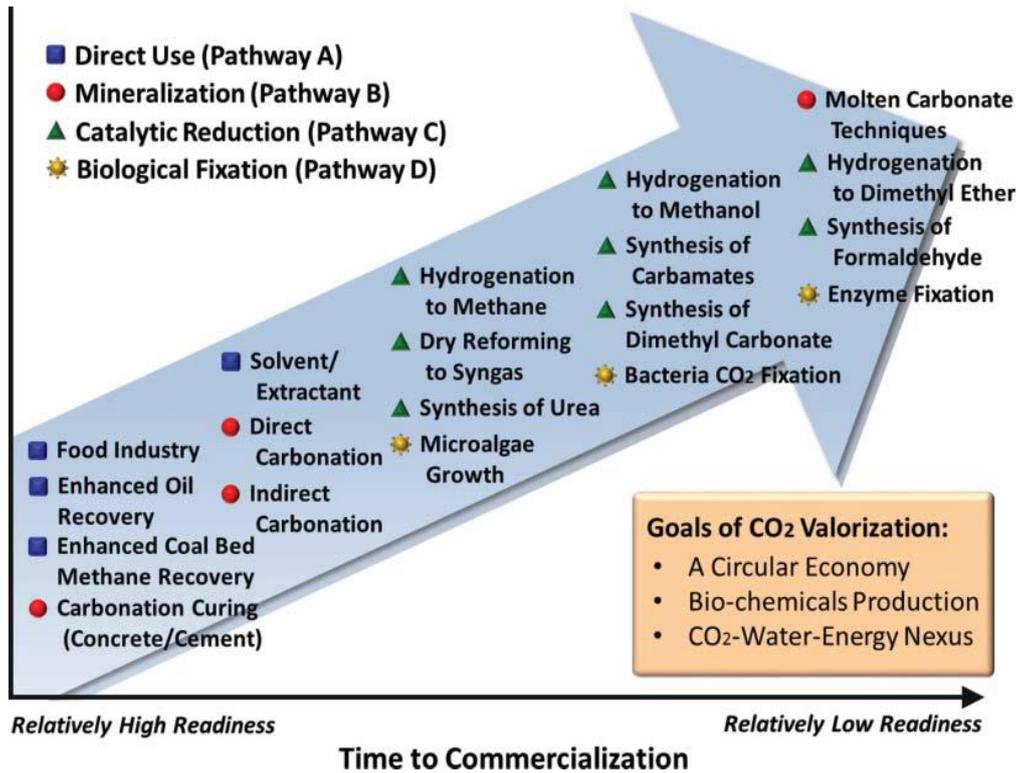
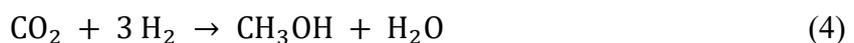


Fig. 2- Voies de valorisation du CO₂ [5].

Tout d'abord, le CO₂ peut être valorisé tel quel. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire, mais présente aussi, particulièrement dans son état supercritique, des propriétés physico-chimiques le rendant intéressant dans la récupération assistée d'hydrocarbures, ou en tant que liquide réfrigérant.

Deuxièmement, des transformations biochimiques permettent aussi de convertir le CO₂ en un produit d'intérêt. Certaines algues peuvent *via* leur processus de photosynthèse générer des molécules organiques comme des lipides ou des acides gras, mais aussi du biogaz et du naphtha [5]. La biocatalyse mettant en jeu des enzymes en est également capable [6].

Enfin, le dioxyde de carbone peut être valorisé *via* des réactions chimiques classiques. En chimie organique, c'est un réactif utilisé pour des synthèses à l'échelle industrielle comme celle de l'urée ou de polycarbonates. Des réactions d'hydrogénation sont aussi possibles, pour obtenir des alcools (4) ou des hydrocarbures (5). Quelques exemples sont donnés plus bas :



Ces réactions d'hydrogénation sont très intéressantes au vu des produits formés, mais des difficultés subsistent, comme le choix de catalyseurs adéquats ou la question de l'utilisation d'hydrogène propre.

Le CO₂ peut être minéralisé afin d'être stocké et stabilisé sous forme de carbonates. Il réagit alors avec des oxydes comme l'oxyde de calcium ou de magnésium, qui peuvent être retrouvés dans l'industrie minière ou l'industrie du ciment :



Le reformage sec du méthane produit du gaz de synthèse, c'est-à-dire un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone, énergétiquement intéressant, et qui permet aussi d'obtenir des alcools et des hydrocarbures. La réaction se fait à des hautes pressions et à haute température, à l'aide de catalyseurs de nickel. Les principaux verrous sont liés à leur empoisonnement par des sulfures ou du carbone :



Enfin, l'électrolyse du dioxyde de carbone est une voie de conversion prometteuse, elle sera discutée plus en détail dans la partie suivante.

3) Electrolyse

a) Principe d'un électrolyseur et d'une pile à combustible

La pile à combustible est un système électrochimique qui convertit de l'énergie chimique en électricité, *via* une réaction électrochimique. Elle est composée de deux électrodes, une anode et une cathode, qui sont le siège de réactions d'oxydation et de réduction respectivement, et d'un électrolyte qui les sépare. Ce dernier est un conducteur ionique, et les électrons passent eux dans un circuit extérieur ce qui génère de l'électricité. Un schéma général de pile à combustible est fourni en figure 3.

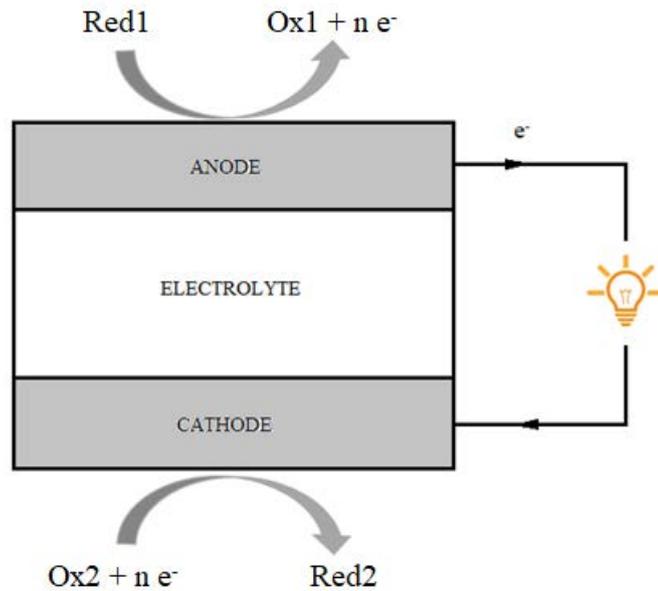


Fig. 3- Principe d'une pile à combustible.

L'électrolyseur est lui le système inverse de la pile à combustible. Cette fois, à l'aide d'électricité, une réaction électrochimique est réalisée afin d'obtenir un produit d'intérêt.

Il existe diverses familles de piles à combustible, notamment suivant les températures de travail considérées, ou la nature de l'électrolyte et du conducteur ionique [7]. Parmi les systèmes fonctionnant à basse température ($\leq 200 \text{ °C}$), on distingue par exemple les AFC (*Alkaline Fuel Cell*), les PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) et les PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*).

A haute température, deux systèmes principaux sont employés, les SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) et les MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*). Les MCFC, au cœur de ce travail, seront discutées en détail dans la suite.



Fig. 4- Schéma des principaux types de piles à combustible selon la température de travail.

b) Electrolyse de l'eau

Dans la plupart des cas, les piles à combustibles et électrolyseurs classiques se basent sur la réaction suivante, dans le sens direct pour un électrolyseur et inverse pour une pile à combustible :



Usuellement les deux réactions électrochimiques s'écrivent de la façon suivante :



La réaction d'oxydation se nomme OER (*Oxygen Evolution Reaction*) et la réaction de réduction HER (*Hydrogen Evolution Reaction*).

Suivant l'électrolyte, la nature du porteur de charge (H^+ , OH^- , O^{2-}) et la température, divers types d'électrolyseurs peuvent être employés. La réaction d'électrolyse de l'eau présentant des surtensions par rapport à la valeur théorique de 1,23 V, les catalyseurs utilisés à l'anode et à la cathode dépendent de la technologie choisie. Il faut diminuer ces surtensions le plus possible pour pouvoir commercialiser les électrolyseurs, donc cette question des catalyseurs est primordiale, en particulier pour la réaction OER, qui est plus lente et limitante [8].

En général, les catalyseurs doivent satisfaire un certain cahier des charges pour être considérés viables. Ils doivent naturellement présenter une surtension faible pour la réaction souhaitée. De plus, une surface importante aide l'activité catalytique car elle facilite l'accès aux réactifs et le flux des produits [9]. Leur conductivité électrique doit être importante également. Enfin, les stabilités chimique, électrochimique et mécanique sont cruciales pour la durabilité du catalyseur dans les conditions d'électrolyse choisies (électrolyte, tension appliquée, température).

A basse température, les électrolyseurs de type alcalins et PEM sont les plus utilisés. Les premiers, qui constituent la majorité des systèmes commercialisés, mettent en jeu un électrolyte liquide alcalin comme KOH avec des hydroxydes porteurs de charge. Ils sont stables et ne nécessitent pas forcément l'emploi de catalyseurs nobles. Pour la réaction anodique OER, IrO_2 et RuO_2 seraient idéaux, mais ils sont rares, chers, et plus actifs en milieu acide que basique. Ainsi, de gros efforts de recherches ces dernières années ont permis de développer des alternatives à base de métaux de transition. Comme ces éléments ne sont pas stables en conditions alcalines et aux potentiels OER requis, ils sont souvent sous la forme d'oxydes,

d'hydroxydes ou d'oxyhydroxydes [8]. Les métaux de transition communément utilisés sont Ni, Co, Fe et Mn. Pour la réaction cathodique HER, les catalyseurs sont à base de nickel, avec éventuellement des modifications pour augmenter l'activité catalytique et éviter l'empoisonnement.

En ce qui concerne les électrolyseurs PEM, ils sont basés sur un échange de protons avec un électrolyte polymère. Les catalyseurs OER sont IrO_2 et RuO_2 , sachant que le ruthénium est plus abondant que l'iridium mais se corrode plus facilement en milieu acide. La recherche se focalise donc plus sur la stabilisation de RuO_2 , et de manière générale la réduction de la proportion en métal dans les catalyseurs, *via* des surfaces plus importantes ou des structures différentes. Pour la cathode, le matériau de référence est le platine, même si des matériaux moins onéreux sont considérés, comme des sulfures, phosphures, carbures ou nitrures.

L'utilisation de systèmes à haute température est très intéressante pour l'électrolyse de l'eau. La figure 5 montre l'évolution de paramètres thermodynamiques avec la température, à pression atmosphérique.

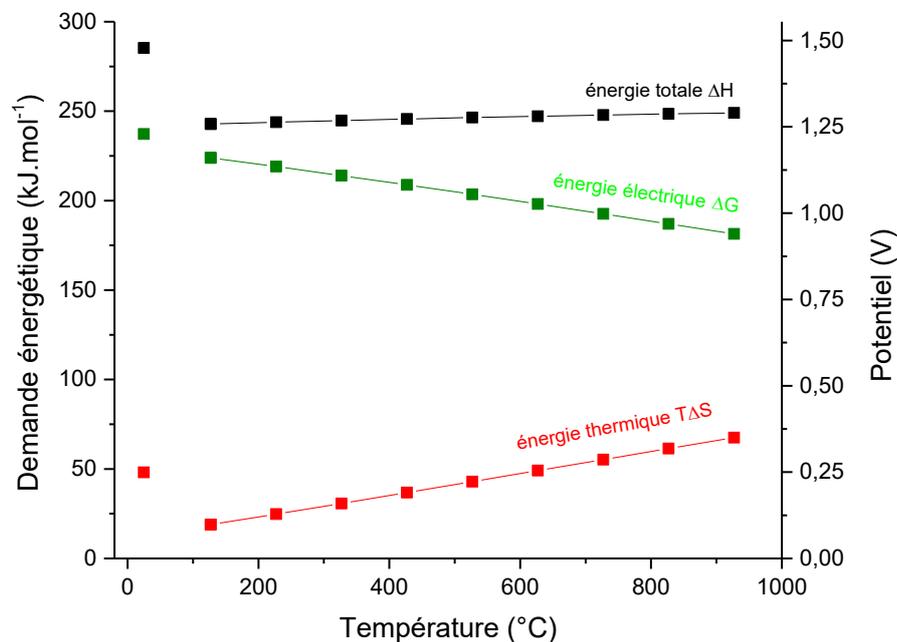


Fig. 5- Evolution de la demande énergétique de l'électrolyse de l'eau avec la température, à pression atmosphérique [10, 11].

Même si la demande énergétique totale de la réaction augmente légèrement avec la température au-delà de 100 °C, la composante électrique diminue nettement et la composante thermique augmente logiquement. Comme l'énergie thermique est, en général, plus simple à obtenir et moins chère que l'énergie électrique, l'hydrogène produit à haute température pourrait être moins onéreux. De plus, la haute température améliore les cinétiques réactionnelles et baisse les surtensions : il est ainsi possible de travailler avec des catalyseurs sans métaux nobles.

Les technologies utilisées à haute température sont les électrolyseurs à oxyde solide, ou SOEC (*Solid Oxide Electrolysis Cell*), mettant le plus souvent en jeu l'ion O^{2-} , même s'il existe des électrolyseurs à oxyde solide échangeant des H^+ [9]. L'électrolyte est traditionnellement YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*), et les températures de travail peuvent atteindre 1000 °C. L'anode OER classique est un composite de manganite de lanthane dopée strontium (LSM), mais d'autres matériaux ont été proposés [12, 13] afin d'améliorer les performances et la stabilité. Au niveau de la cathode, la référence est un cermet Ni-YSZ. Posant des problèmes de durabilité, des matériaux pérovskites comme des chromites de lanthane ou des vanadates ont été proposés [14].

Le cas des MCFC/MCEC sera lui traité à part entière dans la partie suivante.

Le tableau 1 résume les principaux systèmes d'électrolyse de l'eau, avec la nature de l'électrolyte, du porteur de charge, les températures de travail, les réactions, les matériaux d'électrode et les efficacités.

Tableau 1- Principaux systèmes d'électrolyse [9].

	Low Temperature Electrolysis			High Temperature Electrolysis		
	Alkaline (OH ⁻) electrolysis	Proton Exchange (H ⁺) electrolysis		Oxygen ion(O ²⁻) electrolysis		
	Liquid	Polymer Electrolyte Membrane		Solid Oxide Electrolysis (SOE)		
	Conventional	Solid alkaline	H ⁺ - PEM	H ⁺ - SOE	O ²⁻ - SOE	Co-electrolysis
Operation principles						
Charge carrier	OH ⁻	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	O ²⁻	O ²⁻
Temperature	20-80°C	20-200°C	20-200°C	500-1000°C	500-1000°C	750-900°C
Electrolyte	liquid	solid (polymeric)		solid (ceramic)		
Anodic Reaction (OER)	4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻	4OH ⁻ → 2H ₂ O + O ₂ + 4e ⁻	2H ₂ O → 4H ⁺ + O ₂ + 4e ⁻	2H ₂ O → 4H ⁺ + 4e ⁻ + O ₂	O ²⁻ → 1/2O ₂ + 2e ⁻	O ²⁻ → 1/2O ₂ + 2e ⁻
Anodes	Ni > Co > Fe (oxides) Perovskites: Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ} , LaCoO ₃	Ni-based	IrO ₂ , RuO ₂ , Ir _x Ru _{1-x} O ₂ Supports: TiO ₂ , ITO, TiC	Perovskites with protonic-electronic conductivity	La _x Sr _{1-x} MnO ₃ + Y-Stabilized ZrO ₂ (LSM-YSZ)	La _x Sr _{1-x} MnO ₃ + Y-Stabilized ZrO ₂ (LSM-YSZ)
Cathodic Reaction (HER)	2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂	2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻ + 2H ₂	4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂	4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂	H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻	H ₂ O + 2e ⁻ → H ₂ + O ²⁻ CO ₂ + 2e ⁻ → CO + O ²⁻
Cathodes	Ni alloys	Ni, Ni-Fe, NiFe ₂ O ₄	Pt/C MoS ₂	Ni-cermets	Ni-YSZ Subst. LaCrO ₃	Ni-YSZ perovskites
Efficiency	59-70%		65-82%	up to 100%	up to 100%	-
Applicability	commercial	laboratory scale	near-term commercialization	laboratory scale	demonstration	laboratory scale
Advantages	low capital cost, relatively stable, mature technology	combination of alkaline and H ⁺ -PEM electrolysis	compact design, fast response/start-up, high-purity H ₂	enhanced kinetics, thermodynamics: lower energy demands, low capital cost		+ direct production of syngas
Disadvantages	corrosive electrolyte, gas permeation, slow dynamics	low OH ⁻ conductivity in polymeric membranes	high cost polymeric membranes; acidic: noble metals	mechanically unstable electrodes (cracking), safety issues: improper sealing		
Challenges	Improve durability/reliability; and Oxygen Evolution	Improve electrolyte	Reduce noble-metal utilization	microstructural changes in the electrodes: delamination, blocking of TPBs, passivation		C deposition, microstructural change electrodes

c) Electrolyse du dioxyde de carbone et co-électrolyse

L'électrolyse du CO₂ permet la conversion de ce GES problématique en produits d'intérêt d'un point de vue chimique et énergétique. Ce champ de recherche est très important dans la mesure où les émissions de CO₂ pourraient être réduites et contrôlées et de l'énergie générée en même temps.

La réaction de réduction du CO₂, ou CO₂RR, est difficile à mettre en œuvre en raison de la grande stabilité du CO₂, et de la variabilité des produits de la réaction. De plus, elle a souvent lieu à des potentiels thermodynamiques proches de la HER donc la sélectivité est plus faible [15, 16]. Les catalyseurs pour CO₂RR dépendent donc de l'électrolyte et des conditions opératoires mais aussi du produit souhaité. Le tableau 2, donnant quelques réactions de

réduction du CO₂ et leur potentiel standard, écrites en milieu acide, traduit la diversité des produits de la CO₂RR.

Tableau 2- Diverses réactions de réduction du CO₂ et potentiels standard [17].

Réaction de réduction électrochimique	Potentiel standard (V vs ESH)
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,210
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,250
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,106
$\text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0,016
$\text{CO}_2 + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,169
$2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,500
$2 \text{CO}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0,590
$2 \text{CO}_2 + 12 \text{H}^+ + 12 \text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,064

L'électrolyse du CO₂ a été majoritairement analysée d'un point de vue fondamental jusqu'à présent. A basse température, beaucoup de matériaux ont été testés dans des milieux aqueux comme KHCO₃, notamment des métaux denses [17]. L'électrode la plus prometteuse est sans doute le cuivre, en raison des divers produits obtenus. Kuhl *et al.* ont identifié 16 produits CO₂RR différents sur cuivre, dont du méthane, du formiate, du monoxyde de carbone, de l'éthylène et des alcools [18]. Le cuivre est en effet l'un des seuls éléments pour lequel la CO₂RR donne à la fois des alcools et des hydrocarbures. En revanche, les mécanismes réactionnels sont difficiles à mettre en évidence sur cette électrode.

Avec des métaux comme Pt, Ni, Fe, Al, Ga, et Ti, le CO est le produit majoritaire, mais la HER intervient également. Pour une production de CO seul, Au, Ag et Zn sont préférables. Enfin, Sn, Pb, In et Hg donnent plutôt du formate. Globalement, des améliorations sont à apporter à ce procédé, en termes de compréhension fondamentale du mécanisme de CO₂RR sur ces matériaux, et l'optimisation de la structure de ceux-ci pour une meilleure activité catalytique. La littérature a ainsi proposé d'utiliser des nanomatériaux [19], des alliages [20] ou encore des structures « cœur-coquille » [21]. Il est intéressant de noter qu'un des freins est aussi l'électrolyte considéré. Le dioxyde de carbone n'est en effet pas très soluble dans l'eau, c'est pourquoi d'autres solvants ont été suggérés, comme le DMSO, le DMF ou encore les liquides

ioniques [22]. La réduction du CO₂ reste donc compliquée à mettre en œuvre à basse température.

De manière similaire au cas de l'eau, la haute température est souhaitable pour l'électrolyse du dioxyde de carbone en raison de la moindre demande d'énergie électrique. La cinétique de CO₂RR est également meilleure. Elle a particulièrement été testée dans les électrolyseurs à oxyde solide, et ce dès le milieu des années 1960 par la NASA pour des missions spatiales sur Mars, dans le but de valoriser l'atmosphère à haute teneur en CO₂ de la planète pour produire de l'oxygène [23].

Comme cela a été mis en avant précédemment, le fait que la CO₂RR et la HER soient proches en potentiel interroge sur l'éventualité d'une co-électrolyse. C'est d'ailleurs ce vers quoi la recherche sur les SOEC tend, et le but n'est plus uniquement de produire de l'hydrogène mais aussi du méthane ou du monoxyde de carbone. Dans ce cas, les deux réactions globales s'écrivent :



L'évolution de leur demande énergétique en fonction de la température est donnée sur la figure 6.

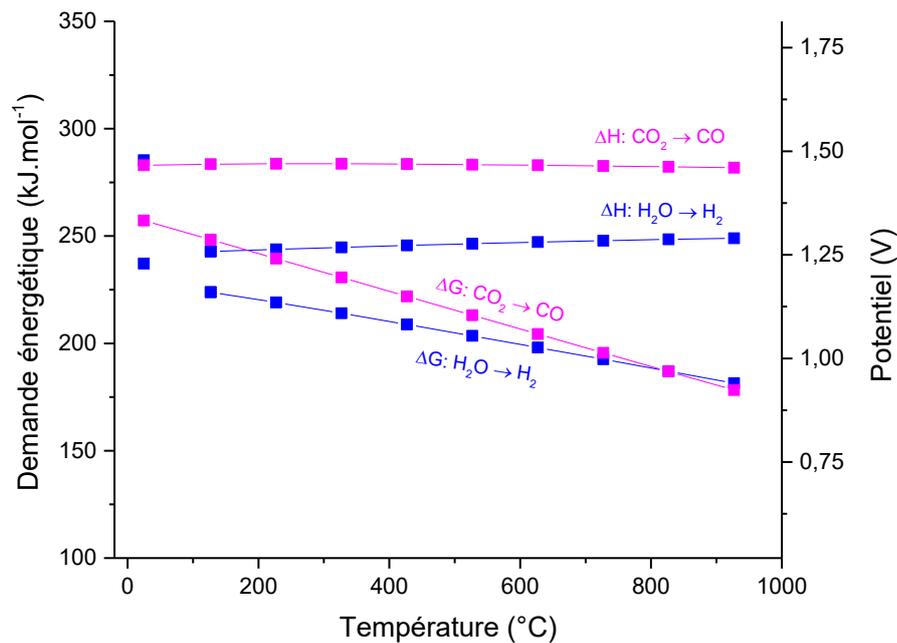


Fig. 6- Demande énergétique des électrolyses du CO₂ et de H₂O [10, 24].

Il faut aussi tenir compte à haute température de la réaction chimique de gaz à l'eau inverse (RWGS, *Reverse Water Gas Shift*) :



L'importance de cette réaction dans les SOEC n'est pas claire dans la littérature, car certains groupes de recherche prétendent que le CO est uniquement obtenu électrochimiquement [25, 26] tandis que d'autres avancent au contraire qu'il est obtenu *via* RWGS [27, 28]. La nature des catalyseurs et les conditions de travail pourraient expliquer ces différences. En effet, Li *et al.* ont montré dans leur modèle que les réactions chimiques comme électrochimiques avaient lieu, la première limitée par le transfert de masse et la seconde par le transfert de charge [29]. Une porosité ou conductivité de la cathode accrue peut donc favoriser l'une ou l'autre de ces réactions. Par rapport à une électrolyse simple du CO₂, la co-électrolyse présente une meilleure cinétique, une résistance à la polarisation moindre, et des surtensions plus faibles [30]. De plus, le dépôt de carbone est plus difficile, alors qu'il est problématique pour la réduction de CO₂ seul. Enfin, la contribution de la RWGS pourrait abaisser encore plus la demande d'énergie électrique.

4) Le système MCFC/MCEC

a) Description de la MCFC

La pile à combustible à carbonates fondus, ou MCFC pour *Molten Carbonate Fuel Cell*, est un système fonctionnant à haute température, dans des gammes globalement plus basses que les SOFC, en général entre 600 °C et 700 °C. Elles mettent en jeu un électrolyte qui est composé de carbonates alcalins fondus (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3) formant divers mélanges eutectiques, afin d'abaisser les températures de fusion. Etant donc liquide, ceux-ci sont piégés dans une matrice poreuse en aluminate de lithium. Comme toute pile à combustible, la MCFC comporte une cathode et une anode, qui sont souvent respectivement de l'oxyde de nickel (lithié *in situ*) et du nickel comportant une faible teneur en chrome ou en aluminium ($\leq 10\%$).

Un schéma de principe de la MCFC est donné en figure 7.

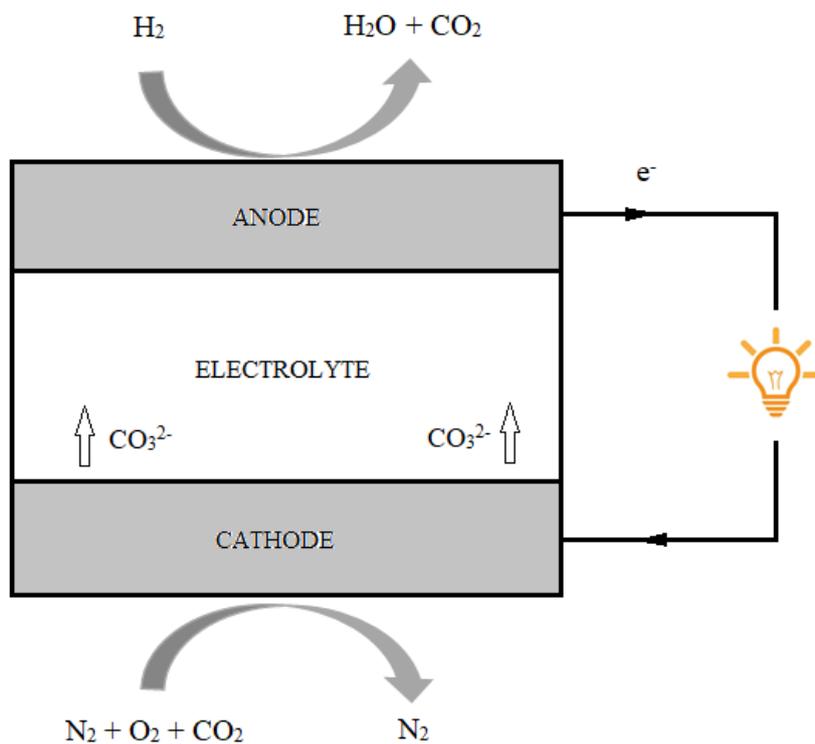
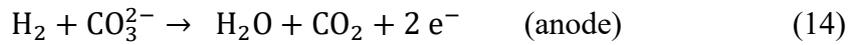
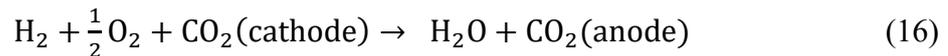


Fig. 7- Schéma de principe de la MCFC.

Le système se base sur les réactions suivantes :

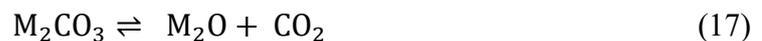


Ainsi, la réaction globale dans la MCFC s'écrit :



Le système MCFC présente une efficacité électrique autour de 50 %, et l'efficacité globale peut même être plus élevée et atteindre 80 % en cogénération. Il est utilisé à l'échelle industrielle, avec des projets ayant vu le jour en Corée du Sud ou aux Etats-Unis, par exemple. Le leader industriel dans les MCFC, *Fuel Cell Energy*, a désormais plus d'une cinquantaine d'installations dans le monde suite au début de commercialisation de la MCFC en 2003. La plus grande unité, de 59 MW, se trouve à Hwaseong, en Corée du Sud [31]. Ainsi, la technologie a atteint une certaine maturité.

La MCFC présente beaucoup d'avantages. Tout d'abord, l'électrolyte étant des carbonates fondus, ceux-ci nécessitent du CO₂ pour être stables et ne pas se décarbonater, c'est-à-dire se transformer en oxydes :



D'après les réactions de fonctionnement de la pile, le CO₂ réagit à la cathode, ou électrode à oxygène, et est formé à l'anode, ou électrode à hydrogène. Cela rend possible de former une boucle fermée en réinjectant le CO₂ de nouveau à la cathode. De par la solubilité du CO₂, qui fera l'objet du chapitre III, la MCFC est ainsi un système concentrateur et séparateur de CO₂. Ainsi, des applications de ce système existent dans le cadre des techniques de CCS [32-37], afin de valoriser des rejets industriels contenant du CO₂. Un grand projet d'installation de MCFC a été lancé en aval d'une centrale à charbon et à gaz naturel en Alabama par *Fuel Cell Energy* et *ExxonMobil* en 2018, avec pour objectif de capter 90 % du CO₂ rejeté par la centrale [31].

Similairement au cas des SOFC, la présence d'eau est bénéfique car elle empêche le dépôt de carbone, qui peut provenir de réactions chimiques ou électrochimiques *via* la réduction du CO₂ [38].

L'électrolyte est aussi intéressant de par sa conductivité élevée, à titre d'exemple l'eutectique Li-K (62:38 mol%) à 650 °C possède une conductivité de 1,31 S.cm⁻¹ [39]. Cette question sera discutée également dans le chapitre IV.

Ce système à haute température permet aussi une certaine flexibilité au niveau des combustibles utilisés : la MCFC peut fonctionner en utilisant aussi du méthane ou du monoxyde de carbone [40].

En revanche, certains points demeurent problématiques. Tout d'abord, la cathode en NiO a tendance à se dissoudre dans les carbonates fondus, selon les réactions ci-dessous :



La dissolution de NiO a pour effet de former des ions Ni²⁺, pouvant être réduits en nickel métal, ce qui pose alors des problèmes de court-circuits [41, 42]. Ainsi, beaucoup de recherches ont été dédiées à cet aspect, soit *via* l'utilisation d'un matériau nouveau sans nickel, soit *via* une protection du NiO pour pallier ce problème.

D'une part, des alternatives comme LiFeO₂, Li₂MnO₃, LiCoO₂ ont été considérées. Le candidat le plus prometteur s'est avéré être une phase LiFeO₂-LiCoO₂-NiO [43-45] dont il reste encore cependant à étudier la durabilité. D'autre part, en termes de couche protectrice, divers dépôts sur la cathode NiO ont été considérés par voie sol-gel [46-51], *electroless* [52], électrochimique [53-60], *sputtering* [61] ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) [62-63]. Des couches à base de Ti, Ce, Co ou La ont ainsi été proposées, et selon une étude récente, un dépôt ALD de ZrO₂ semble très prometteur : la cathode, ainsi protégée, montrant de meilleures performances et une meilleure stabilité [63]. Enfin, bien que des mousses métalliques aient été mises en avant comme support de cathode, avec de meilleures performances et une meilleure résistance mécanique, des tests à long terme n'ont pas été reportés [64].

Un autre point épineux concerne la vaporisation des cations d'électrolyte, qui entraîne une perte de conductivité et de performance de la MCFC [65, 66].

Enfin, la matrice LiAlO₂ est un matériau qui est susceptible de se fissurer ou de craquer, provoquant des croisements de gaz entre les compartiments anodique et cathodique (*crossover*) et des pertes d'électrolyte. Elle est en outre à l'origine de 70 % des pertes ohmiques de la MCFC. La question de ce matériau sera détaillée dans le chapitre V.

b) La MCEC

La MCEC ou *Molten Carbonate Electrolysis Cell* est l'électrolyseur à carbonates fondus, inverse de la MCFC. Un schéma de principe est donné en figure 8.

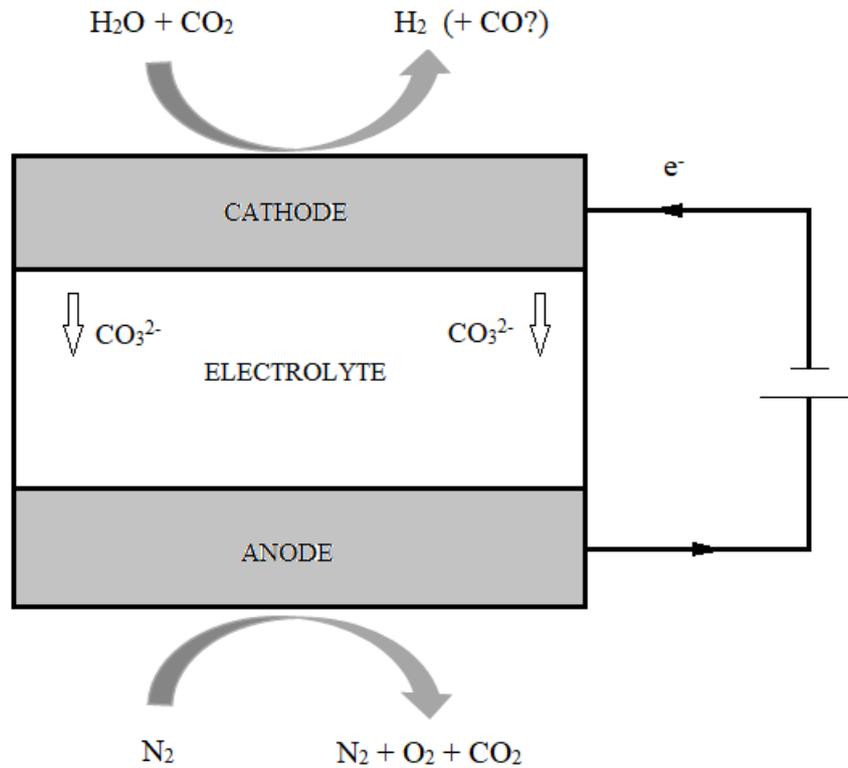


Fig. 8- Schéma de principe de l'électrolyseur à carbonates fondus MCEC.

Ce système a fait l'objet de recherches accrues dans les dernières années. Hu *et al.* ont d'abord montré que la MCFC est réversible et peut fonctionner également en mode MCEC [67]. D'ailleurs, ils ont observé au niveau des pentes de leur courbe de polarisation que le système présente de meilleures performances électrochimiques en mode électrolyse par rapport au mode pile à combustible, avec les matériaux standard MCFC qui seraient donc bi-fonctionnels. Cela proviendrait notamment de moindres pertes de polarisation au niveau de l'électrode à oxygène NiO. Les cinétiques réactionnelles ont également été analysées au niveau des deux électrodes, montrant que la réduction est sous contrôle cinétique ou mixte (avec le transfert de masse) et que l'oxydation est limitée par le transfert de charge [68, 69].

La durabilité du système a été étudiée de deux manières, soit en mode MCEC uniquement soit en alternant MCFC/MCEC. Dans le premier cas, de très légères pertes de performance ont été

observées après 2000 h de fonctionnement, alors que dans le second, une amélioration a été notée au bout de 1000 h [70].

En revanche, le travail de ce groupe de recherche s'est effectué sur de petites cellules de 3 cm². Afin de s'approcher d'un comportement de cellule pilote, des recherches plus récentes ont été effectuées sur des systèmes de 81 cm² [71, 72]. Dans ce cas, une utilisation alternée MCFC/MCEC a entraîné une augmentation de la résistance de la cellule au bout de quelques centaines d'heures seulement. Dans un premier temps, il a été avancé que cela était dû à la l'évaporation partielle de l'électrolyte [71]. Une analyse *post-mortem* des électrodes a cependant montré que l'électrode NiO a tendance à se dissoudre plus facilement en mode MCEC, et une baisse de porosité a été relevée pour les deux électrodes [73].

A partir des données expérimentales, des modèles numériques cohérents ont également été proposés [71, 72, 74, 75]. Ceux-ci ont permis des premières analyses de sensibilité à divers paramètres comme la température, la composition des atmosphères gazeuses ou encore la densité de courant.

Tous ces travaux de la littérature, expérimentaux comme numériques, sont fondés sur l'électrolyse simple de l'eau. En revanche, du dioxyde de carbone étant nécessairement présent dans les atmosphères considérées, la question de la possibilité de la co-électrolyse de CO₂ et H₂O se pose, d'autant qu'il a été noté précédemment que la demande énergétique de ces deux réactions est similaire à haute température. Dans le cas où celle-ci aurait lieu, la réaction à la cathode serait :



Avec la réaction globale :



Bien que des travaux théoriques et fondamentaux sur la réduction du CO₂ dans les carbonates fondus existent, que ce soit pour l'obtention de CO ou même de C [76-94], les travaux de recherche sur les systèmes MCEC ont globalement ignoré la co-électrolyse, mentionnant sa possibilité [68], mais l'écartant souvent en considérant que la réduction du CO₂ est lente [72, 74, 95]. En revanche, il est considéré que du CO est produit *via* la réaction chimique RWGS. Ainsi, l'observation de la co-électrolyse et la génération de gaz de synthèse H₂ + CO dans un système réversible MCFC/MCEC fera l'objet du chapitre VI.

5) Conclusions

Les problématiques tant de la valorisation du CO₂ que du stockage d'énergie propre sont au cœur du contexte énergétique actuel. Afin de répondre à ces deux enjeux, les systèmes pile à combustible/électrolyseur présentent des atouts intéressants, non seulement de par leur fonction première de stockage et génération d'énergie, produisant de l'électricité grâce à l'hydrogène, mais aussi de par la possibilité en mode inverse de valoriser le CO₂ en le réduisant en un produit d'intérêt. Il est d'autant plus pertinent de s'intéresser à la co-électrolyse du dioxyde de carbone et de l'eau que leur coût énergétique est similaire.

Les systèmes haute température présentent de plus l'avantage de nécessiter moins d'électricité, en offrant de meilleures cinétiques réactionnelles et des efficacités plus élevées. Plus particulièrement, les carbonates fondus constituent un milieu concentrateur de CO₂ bien connu. La réductibilité du CO₂ en CO ou C a été montrée fondamentalement au sein de son électrolyte, les carbonates fondus, et quelques études ont été menées sur le mode MCEC.

Ce travail, fondé sur l'analyse et la mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et H₂O dans les carbonates fondus, s'articule autour de 4 chapitres de résultats, précédés de ce chapitre sur l'état de l'art et du chapitre sur les matériels et méthodes. Tout d'abord, le chapitre III fera l'objet de l'étude de la solubilité du CO₂, qui est un paramètre clé pour la valorisation de ce GES. Le chapitre IV s'articulera sur le comportement électrochimique de l'eau et des hydroxydes, additifs très intéressants dans l'optique de la co-électrolyse dans les carbonates fondus. Le chapitre V présente un travail sur le matériau de matrice, qui a une fonction très importante de tenue mécanique et de rétention de l'électrolyte. Enfin, les analyses dans la cellule MCFC/MCEC ainsi que des simulations thermodynamiques seront présentées dans le chapitre VI.

Références

- [1] S.Z. Baykara, Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 10605–10614.
- [2] ECI- Essential Chemical Industry, essentialchemicalindustry.org (2018).
- [3] P. Friedlingstein, M. O'Sullivan, M.W. Jones, R.M. Andrew, J. Hauck, A. Olsen, G.P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, C. Le Quéré, J.G. Canadell, P. Ciais, R.B. Jackson, S. Alin, L.E.O.C. Aragão, A. Arneeth, V. Arora, N.R. Bates, M. Becker, A. Benoit-Cattin, H.C. Bittig, L. Bopp, S. Bultan, N. Chandra, F. Chevallier, L.P. Chini, W. Evans, L. Florentie, P.M. Forster, T. Gasser, M. Gehlen, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, L. Gregor, N. Gruber, I. Harris, K. Hartung, V. Haverd, R.A. Houghton, T. Ilyina, A.K. Jain, E. Joetzjer, K. Kadono, E. Kato, V. Kitidis, J.I. Korsbakken, P. Landschützer, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, Z. Liu, D. Lombardozzi, G. Marland, N. Metzler, D.R. Munro, J.E.M.S. Nabel, S.-I. Nakaoka, Y. Niwa, K. O'Brien, T. Ono, P.I. Palmer, D. Pierrot, B. Poulter, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, J. Schwinger, R. Séférian, I. Skjelvan, A.J.P. Smith, A.J. Sutton, T. Tanhua, P.P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, G. van der Werf, N. Vuichard, A.P. Walker, R. Wanninkhof, A.J. Watson, D. Willis, A.J. Wiltshire, W. Yuan, X. Yue, S. Zaehle, *Global Carbon Budget 2020*, *Earth System Science Data* 12 (2020) 3269–3340.
- [4] R. Quadrelli, S. Peterson, The energy–climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion, *Energy Policy* 35 (2007) 5938–5952.
- [5] S.-Y. Pan, P.-C. Chiang, W. Pan, H. Kim, Advances in state-of-art valorization technologies for captured CO₂ toward sustainable carbon cycle, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 48 (2018) 471–534.
- [6] H.R. Hobbs, N.R. Thomas, Biocatalysis in Supercritical Fluids, in Fluorous Solvents, and under Solvent-Free Conditions, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2786–2820.
- [7] O.Z. Sharaf, M.F. Orhan, An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 810–853.
- [8] F. Lu, M. Zhou, Y. Zhou, X. Zeng, First-Row Transition Metal Based Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction under Alkaline Conditions: Basic Principles and Recent Advances, *Small* 13 (2017) 1701931.

- [9] F.M. Sapountzi, J.M. Gracia, C.J. (Kees-J.) Weststrate, H.O.A. Fredriksson, J.W. (Hans) Niemantsverdriet, Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas, *Progress in Energy and Combustion Science* 58 (2017) 1–35.
- [10] M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1998) Monograph No. 9.
- [11] S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, A. Hauch, M.B. Mogensen, High Temperature Electrolysis in Alkaline Cells, Solid Proton Conducting Cells, and Solid Oxide Cells, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10697–10734.
- [12] H. Fan, M. Keane, P. Singh, M. Han, Electrochemical performance and stability of lanthanum strontium cobalt ferrite oxygen electrode with gadolinia doped ceria barrier layer for reversible solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 268 (2014) 634–639.
- [13] Y. Tao, J. Shao, J. Wang, W.G. Wang, Synthesis and properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ nanopowder, *Journal of Power Sources* 185 (2008) 609–614.
- [14] Y. Li, G. Wu, C. Ruan, Q. Zhou, Y. Wang, W. Doherty, K. Xie, Y. Wu, Composite cathode based on doped vanadate enhanced with loaded metal nanoparticles for steam electrolysis, *Journal of Power Sources* 253 (2014) 349–359.
- [15] D.T. Whipple, P.J.A. Kenis, Prospects of CO_2 Utilization via Direct Heterogeneous Electrochemical Reduction, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010) 3451–3458.
- [16] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, Electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas, *Energy Conversion and Management* 48 (2007) 1255–1265.
- [17] B. Kumar, J.P. Brian, V. Atla, S. Kumari, K.A. Bertram, R.T. White, J.M. Spurgeon, New trends in the development of heterogeneous catalysts for electrochemical CO_2 reduction, *Catalysis Today* 270 (2016) 19–30.
- [18] K.P. Kuhl, E.R. Cave, D.N. Abram, T.F. Jaramillo, New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7050–7059.
- [19] Q. Lu, J. Rosen, F. Jiao, Nanostructured Metallic Electrocatalysts for Carbon Dioxide Reduction, *ChemCatChem* 7 (2015) 38–47.

- [20] P. Hirunsit, W. Soodsawang, J. Limtrakul, CO₂ Electrochemical Reduction to Methane and Methanol on Copper-Based Alloys: Theoretical Insight, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 8238–8249.
- [21] S. Back, M.S. Yeom, Y. Jung, Active Sites of Au and Ag Nanoparticle Catalysts for CO₂ Electroreduction to CO, *ACS Catalysis* 5 (2015) 5089–5096.
- [22] L.L. Snuffin, L.W. Whaley, L. Yu, Catalytic Electrochemical Reduction of CO₂ in Ionic Liquid EMIMBF₃Cl, *Journal of the Electrochemical Society* 158 (2011) F155–F158.
- [23] K.R. Sridhar, B.T. Vaniman, Oxygen production on Mars using solid oxide electrolysis, *Solid State Ionics* 93 (1997) 321–328.
- [24] C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1–23.
- [25] W. Li, H. Wang, Y. Shi, N. Cai, Performance and methane production characteristics of H₂O–CO₂ co-electrolysis in solid oxide electrolysis cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 11104–11109.
- [26] A. Mahmood, S. Bano, J.H. Yu, K.-H. Lee, Effect of operating conditions on the performance of solid electrolyte membrane reactor for steam and CO₂ electrolysis, *Journal of Membrane Science* 473 (2015) 8–15.
- [27] P. Kim-Lohsoontorn, J. Bae, Electrochemical performance of solid oxide electrolysis cell electrodes under high-temperature coelectrolysis of steam and carbon dioxide, *Journal of Power Sources* 196 (2011) 7161–7168.
- [28] C. Stoots, J. O'Brien, J. Hartvigsen, Results of recent high temperature coelectrolysis studies at the Idaho National Laboratory, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 4208–4215.
- [29] W. Li, S. Yixiang, Y. Luo, N. Cai, Elementary reaction modeling of solid oxide electrolysis cells: Main zones for heterogeneous chemical/electrochemical reactions, *Journal of Power Sources* 273 (2015) 1–13.
- [30] Y. Wang, T. Liu, L. Lei, F. Chen, High temperature solid oxide H₂O/CO₂ co-electrolysis for syngas production, *Fuel Processing Technology* 161 (2016) 248–258.

- [31] « Fuel Cells Finally Find a Killer App: Carbon Capture », IEEE Spectrum: Technology, Engineering, and Science News. <https://spectrum.ieee.org/green-tech/fuel-cells/fuel-cells-finally-find-a-killer-app-carbon-capture> (2020).
- [32] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer (Eds.), Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC Special Report, Cambridge, UK (2005).
- [33] 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, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 19345–19350.
- [34] J.L. Wade, K.S. Lackner, A.C. West, Transport model for a high temperature, mixed conducting CO₂ separation membrane, Solid State Ionics 178 (2007) 1530–1540.
- [35] Fuel Cell Energy, Carbon Capture with Direct Fuel Cell Carbonate Powerplants. <http://www.sccc.org.uk/images/events/2017/8-Carbon-Capture-with-DFC-Fuel-Cells-022117a.pdf> (2019).
- [36] Fuel Cell Energy Announces New Carbon Capture Project with Drax Power Station. <http://www.globenewswire.com> (27 juin 2019).
- [37] S.J. McPhail, L. Leto, M. Della Pietra, V. Cigolotti, A. Moreno, International Status of Molten Carbonate Fuel Cells Technology, ENEA, https://www.enea.it/it/produzione-scientifica/pdf-dossier/2015_MCFCinternationalstatus.pdf (2019).
- [38] J. Milewski, J. Lewandowski, Separating CO₂ from Flue Gases Using a Molten Carbonate Fuel Cell, IERI Procedia 1 (2012) 232–237.
- [39] V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, M. Cassir, Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten Li₂CO₃–K₂CO₃ modified by additives, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 19357–19364.
- [40] P. Tomczyk, MCFC versus other fuel cells—Characteristics, technologies and prospects, Journal of Power Sources. 160 (2006) 858–862.
- [41] J.P.T. Vossen, L. Plomp, J.H.W. de Wit, G. Rietveld, Corrosion Behavior of Stainless Steel and Nickel-Base Alloys in Molten Carbonate, Journal of the Electrochemical Society 142 (1995) 3327–3335.

- [42] S. Freni, F. Barone, M. Puglisi, The dissolution process of the NiO cathodes for molten carbonate fuel cells : State-of-the-art, *International Journal of Energy Research* 22 (1998) 17–31.
- [43] I. Bloom, M.T. Lanagan, M. Krumpelt, J.L. Smith, The Development of LiFeO₂—LiCoO₂—NiO Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 1336–1340.
- [44] A. Ringuedé, A. Wijayasinghe, V. Albin, C. Lagergren, M. Cassir, B. Bergman, Solubility and electrochemical studies of LiFeO₂–LiCoO₂–NiO materials for the MCFC cathode application, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 789–795.
- [45] A. Wijayasinghe, B. Bergman, C. Lagergren, LiFeO₂–LiCoO₂–NiO materials for Molten Carbonate Fuel Cell cathodes. Part II: Fabrication and characterization of porous gas diffusion cathodes, *Solid State Ionics* 177 (2006) 175–184.
- [46] E. Simonetti, R.L. Presti, Characterization of Ni porous electrode covered by a thin film of LiMg_{0.05}Co_{0.95}O₂, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 816–820.
- [47] M.H. Kim, M.Z. Hong, Y.-S. Kim, E. Park, H. Lee, H.-W. Ha, K. Kim, Cobalt and cerium coated Ni powder as a new candidate cathode material for MCFC, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 6145–6151.
- [48] P. Ganesan, H. Colon, B. Haran, B.N. Popov, Performance of La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ coated NiO as cathodes for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 115 (2003) 12–18.
- [49] M.J. Escudero, X.R. Nóvoa, T. Rodrigo, L. Daza, Influence of lanthanum oxide as quality promoter on cathodes for MCFC, *Journal of Power Sources* 106 (2002) 196–205.
- [50] B. Huang, X. Ye, S. Wang, Q. Yu, H. Nie, Q. Hu, J. Shi, K. Hu, T. Wen, Electrochemical performance of Y₂O₃/NiO cathode in the molten Li_{0.62}/K_{0.38} carbonates eutectics, *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 1935–1948.
- [51] C. Paoletti, M. Carewska, R.L. Presti, S.M. Phail, E. Simonetti, F. Zaza, Performance analysis of new cathode materials for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 193 (2009) 292–297.

- [52] A. Durairajan, H. Colon-Mercado, B. Haran, R. White, B. Popov, Electrochemical characterization of cobalt-encapsulated nickel as cathodes for MCFC, *Journal of Power Sources* 104 (2002) 157–168.
- [53] L.J. Chen, J. Zuo, C.-J. Lin, A Novel MCFC Cathode Material Modified by the EPD Technique, *Fuel Cells* 3 (2003) 220–223.
- [54] S.T. Kuk, Y.S. Song, S. Suh, J.Y. Kim, K. Kim, The formation of LiCoO_2 on a NiO cathode for a molten carbonate fuel cell using electroplating, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 630–635.
- [55] L. Mendoza, V. Albin, M. Cassir, A. Galtayries, Electrochemical deposition of Co_3O_4 thin layers in order to protect the nickel-based molten carbonate fuel cell cathode, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 548 (2003) 95–107.
- [56] L. Mendoza, R. Baddour-Hadjean, M. Cassir, J.P. Pereira-Ramos, Raman evidence of the formation of LT- LiCoO_2 thin layers on NiO in molten carbonate at 650°C , *Applied Surface Science* 225 (2004) 356–361.
- [57] T. Pauporté, L. Mendoza, M. Cassir, M.C. Bernard, J. Chivot, Direct Low-Temperature Deposition of Crystallized CoOOH Films by Potentiostatic Electrolysis, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2004) C49–C53.
- [58] 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 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ at 650°C , *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 576 (2005) 147–160.
- [59] M.J. Escudero, L. Mendoza, M. Cassir, T. Gonzalez, L. Daza, Porous nickel MCFC cathode coated by potentiostatically deposited cobalt oxide: II. Structural and morphological behavior in molten carbonate, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 775–781.
- [60] C. Mansour, T. Pauporté, A. Ringuedé, V. Albin, M. Cassir, Protective coating for MCFC cathode: Low temperature potentiostatic deposition of CoOOH on nickel in aqueous media containing glycine, *Journal of Power Sources* 156 (2006) 23–27.

- [61] V. Albin, L. Mendoza, A. Goux, A. Ringuedé, A. Billard, P. Briois, M. Cassir, Morphological, structural and electrochemical analysis of sputter-deposited ceria and titania coatings for MCFC application, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 821–826.
- [62] A. Meléndez-Ceballos, Adéquation de nouvelles compositions d'électrolytes et de revêtements protecteurs nanostructurés de la cathode pour les piles à combustible à carbonates fondus, Thèse de Doctorat, Chimie ParisTech (2017).
- [63] D. Kim, H. Li, M.H. Lee, K. Kim, S.N. Lim, J.Y. Woo, H. Han, S.A. Song, Improved performance and stability of low-temperature, molten-carbonate fuel cells using a cathode with atomic layer deposited ZrO_2 , *Journal of Power Sources* 484 (2021) 229254.
- [64] T. Wejrzanowski, K. Cwieka, J. Skibinski, T. Brynk, S. Haj Ibrahim, J. Milewski, W. Xing, Metallic foam supported electrodes for molten carbonate fuel cells, *Materials & Design* 193 (2020) 108864.
- [65] A. Kulkarni, S. Giddey, Materials issues and recent developments in molten carbonate fuel cells, *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012) 3123–3146.
- [66] 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 Journal of Chemical Engineering* 35 (2018) 2010–2014.
- [67] L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 12323–12329.
- [68] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC), *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) F1020–F1028.
- [69] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrode kinetics of the NiO porous electrode for oxygen production in the molten carbonate electrolysis cell (MCEC), *Faraday Discussions* 182 (2015) 493–509.
- [70] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 13427–13433.

- [71] J.P. Pérez-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, *Applied Energy* 226 (2018) 1037–1055.
- [72] 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, *Applied Energy* 263 (2020) 114630.
- [73] S. Frangini, M. Della Pietra, L. Della Seta, C. Paoletti, J. Pedro Pérez-Trujillo, Degradation of MCFC Materials in a 81 cm² Single Cell Operated Under Alternated Fuel Cell/Electrolysis Mode, *Frontiers in Energy Research* 9 (2021) 653531.
- [74] L. Barelli, G. Bidini, G. Cinti, J. Milewski, High temperature electrolysis using Molten Carbonate Electrolyzer, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 14922–14931.
- [75] D. Monzer, R. Rivera-Tinoco, C. Bouallou, Investigation of the Techno-Economical Feasibility of the Power-to-Methane Process Based on Molten Carbonate Electrolyzer, *Frontiers in Energy Research* 9 (2021) 650303.
- [76] W.H.A. Peelen, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 763–769.
- [77] 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, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2002) G67–G75.
- [78] 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* 54 (2009) 4566–4573.
- [79] H.V. Ijije, R.C. Lawrence, N.J. Siambun, S.M. Jeong, D.A. Jewell, D. Hu, G.Z. Chen, Electro-deposition and re-oxidation of carbon in carbonate-containing molten salts, *Faraday Discussions* 172 (2014) 105–116.
- [80] H. Yin, X. Mao, D. Tang, W. Xiao, L. Xing, H. Zhu, D. Wang, D.R. Sadoway, Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis, *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 1538–1545.

- [81] D. Tang, H. Yin, X. Mao, W. Xiao, D.H. Wang, Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO₂ in molten salt with an inert anode, *Electrochimica Acta* 114 (2013) 567–573.
- [82] V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, I. Lubomirsky, Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate, *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) B552–B556.
- [83] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, Overview on CO₂ Valorization: Challenge of Molten Carbonates, *Frontiers in Energy Research* 3 (2015) 43.
- [84] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 12330–12339.
- [85] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view, *Electrochimica Acta* 160 (2015) 74–81.
- [86] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, M. Cassir, Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 18706–18712.
- [87] A. Meléndez-Ceballos, A. Brouzgou, C. Crapart, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Chronopotentiometric Approach of CO₂ Reduction in Molten Carbonates, *Journal of the Electrochemical Society* 164 (2017) H5175–H5182.
- [88] S. Licht, B. Wang, H. Wu, STEP—A Solar Chemical Process to End Anthropogenic Global Warming. II: Experimental Results, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 11803–11821.
- [89] S. Licht, Efficient Solar-Driven Synthesis, Carbon Capture, and Desalinization, STEP: Solar Thermal Electrochemical Production of Fuels, Metals, Bleach, *Advanced Materials* 23 (2011) 5592–5612.
- [90] S. Licht, B. Cui, B. Wang, STEP carbon capture – The barium advantage, *Journal of CO₂ Utilization* 2 (2013) 58–63.
- [91] P.K. Lorenz, G.J. Janz, Electrolysis of molten carbonates: anodic and cathodic gas-evolving reactions, *Electrochimica Acta* 15 (1970) 1025–1035.

- [92] X. Chen, Z. Zhao, J. Qu, B. Zhang, X. Ding, Y. Geng, H. Xie, D. Wang, H. Yin, Electrolysis of Lithium-Free Molten Carbonates, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9 (2021) 4167–4174.
- [93] Kh.B. Kushkhov, M.N. Ligidova, J.Z. Ali, A.A. Khotov, M.R. Tlenkopachev, R.Kh. Karatsukova, Electrochemical Processes in Molten Alkaline Metal Carbonates under Carbon Dioxide Overpressure, *Russian Metallurgy* 2021 (2021) 141–150.
- [94] X. Wang, G. Licht, X. Liu, S. Licht, One pot facile transformation of CO₂ to an unusual 3-D nano-scaffold morphology of carbon, *Scientific Reports* 10 (2020) 21518.
- [95] L. Hu, Molten carbonate fuel cells for electrolysis, Thèse de Doctorat, KTH, Suède (2016).

Chapitre II : Matériels et Méthodes

L'objectif des manipulations décrites dans la suite est d'abord de déterminer la solubilité du CO₂ dans les carbonates, de proposer ensuite une voie de mise en forme de la matrice, d'étudier électrochimiquement la co-réduction de CO₂ et de H₂O et l'influence d'hydroxydes sur celle-ci ainsi que sur la conductivité. Enfin, les manipulations en cellule complète permettent de tester les matrices synthétisées dans ce travail ainsi que de mettre en œuvre la co-électrolyse souhaitée.

1) Solubilité du CO₂

a) Montage expérimental et étapes préliminaires

La solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus est déterminée par une méthode manométrique, inspirée de Claes *et al.* [1].

Le montage est composé tout d'abord d'un réacteur cylindrique à l'intérieur duquel sont placés une rondelle et un creuset en alumine (Umicore) contenant de 70 à 90 g de carbonates et/ou hydroxydes (commercialisés par Merck, pureté supérieure à 99 % pour les carbonates et 98 % pour les hydroxydes). Ces derniers sont préalablement séchés 24 h à l'étuve à 130 °C avant utilisation, puis le mélange désiré est formé et séché une nouvelle fois à l'étuve pendant au moins 1 h. Le réacteur est fermé hermétiquement avec un couvercle en acier inoxydable refroidi par un circuit d'eau. Un thermocouple type K (K-TI100) ainsi qu'un tube d'arrivée du CO₂ sont insérés dans le réacteur au moyen de gaines protectrices en alumine. Le réacteur est ensuite placé dans un four tubulaire à température contrôlée (West 3800 Gulton). Ce système est raccordé à l'ensemble du circuit de gaz, qui inclut un ballon de 1 L de calibration (Pyrex Quickfit), deux manomètres digitaux (Keller LEX1 et LEO1, précision de respectivement 0,05 % et 0,1 % FS, *Full Scale*) qui mesurent la pression dans le réacteur et dans le ballon de calibration, respectivement PT/PI100 et PI200, une pompe à vide (Adixen Pascal 2015SD), et une bouteille de CO₂ (Air Liquide N48, pureté supérieure à 99,8 %) avec débitmètre à bille. La pression enregistrée sur PT/PI100 est suivie sur ordinateur avec le logiciel Keller ControlCenterSeries30.

Le circuit est relié par des tuyaux en acier inoxydable, et les zones d'intérêt peuvent être isolées du reste du système grâce à 4 vannes, nommées V1, V2, V3 et V4. Des photos du montage sont en figure 1, et un schéma de celui-ci est fourni en figure 2.

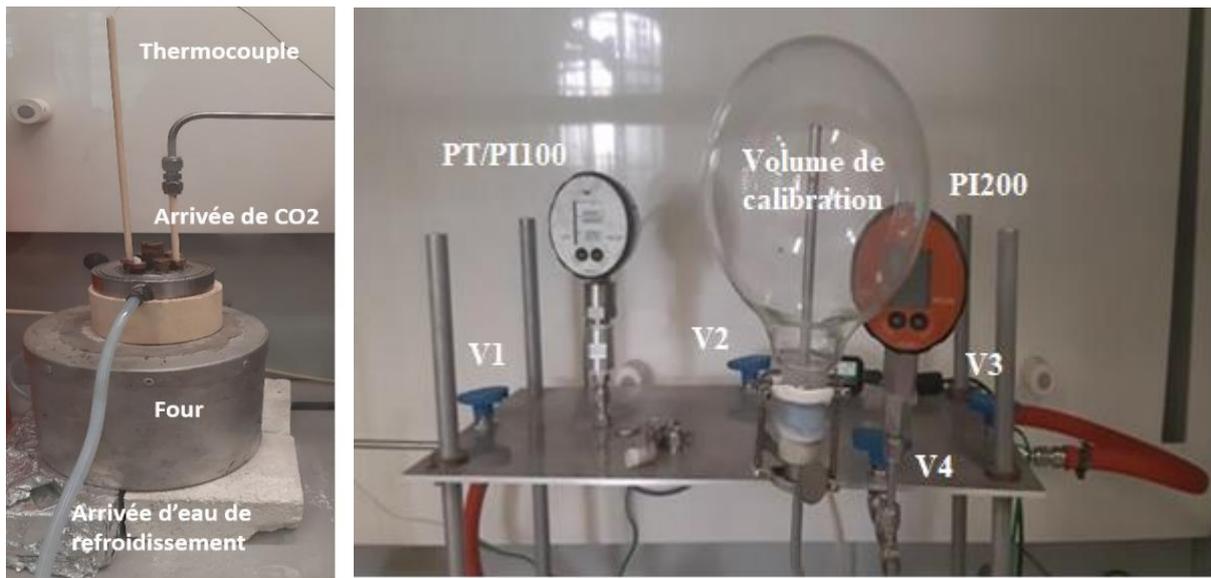


Fig. 1- Photos du montage : arrivée au réacteur à gauche, vannes et manomètres à droite.

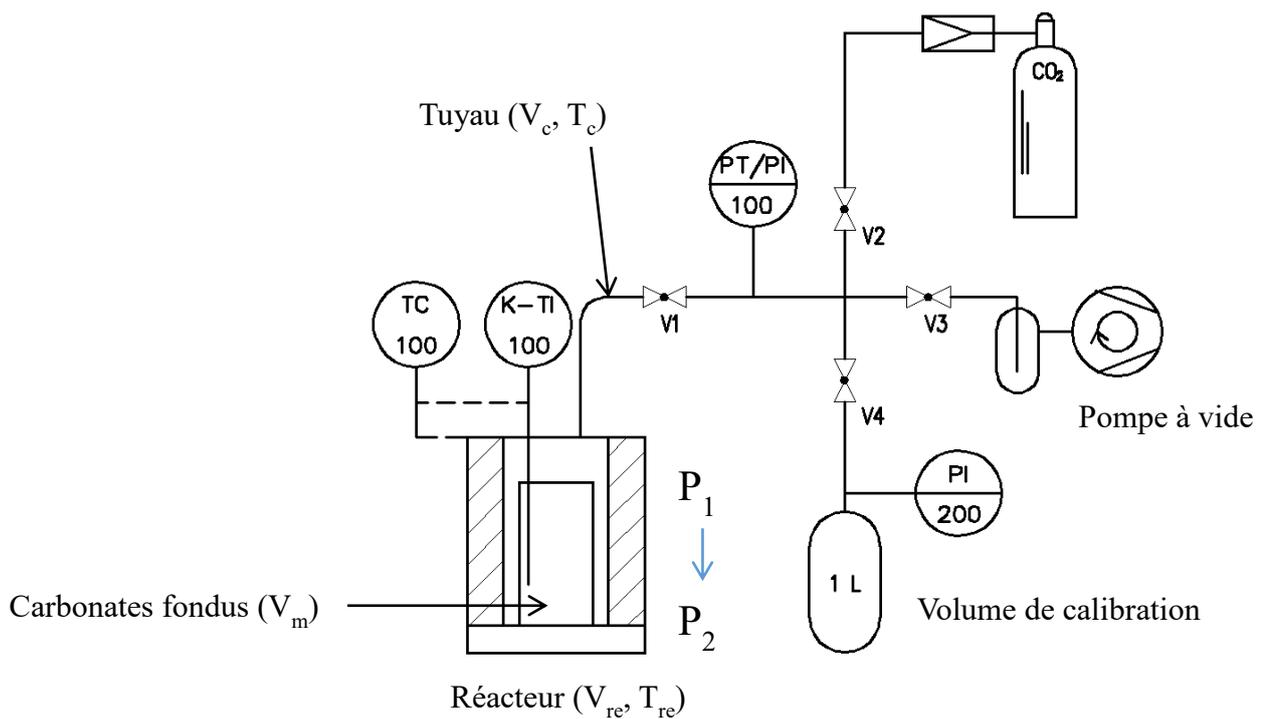


Fig. 2- Schéma du montage de mesure manométrique de la solubilité.

Une fois le réacteur et les sels d'étude insérés et raccordés, le vide est testé une première fois à température ambiante. L'erreur maximale pour le vide est de 10 mbar. Si celui-ci, supervisé par lecture de la pression sur PT/PI100, est stable 1 h, la température est montée à 200 °C à 3 °C

min⁻¹, maintenue 2 h afin d'éliminer toute trace d'eau et ce test est répété. S'il est également satisfaisant, alors commence l'étape cruciale du dégazage.

Trois cycles fusion/solidification sont effectués sous vide pour assurer un bon dégazage. La température est augmentée à 50 °C au-dessus de la température de fusion du mélange étudié et maintenue 30 minutes, puis abaissée jusqu'à 50 °C en deçà du point de fusion. L'opération est effectuée 3 fois au total, suite à laquelle les carbonates sont considérés comme dégazés. Il est alors possible de fixer la température d'étude et de commencer la mesure de solubilité du CO₂.

b) Mesure de solubilité

Une fois la température d'étude stabilisée, une pression donnée de CO₂, appelée P₁, est imposée dans le réacteur, stabilisée, puis celui-ci est isolé. La variation de cette pression est suivie par ordinateur. Celle-ci diminue à une valeur stable P₂.

Il est alors possible de calculer la différence entre les quantités de gaz initialement introduites n₁ à la pression P₁ et la quantité de gaz n₂ correspondant à la pression P₂. Selon la loi des gaz parfaits, cette relation peut être exprimée par :

$$\Delta n = \left[\frac{P_1 \cdot V_c}{R \cdot T_c} + \frac{P_1 \cdot V_{Re}}{R \cdot T_{Re}} \right] - \left[\frac{P_2 \cdot V_c}{R \cdot T_c} + \frac{P_2 \cdot V_{Re}}{R \cdot T_{Re}} \right] \quad (\text{mol}) \quad (1)$$

Et en simplifiant :

$$\Delta n = \frac{1}{R} (P_1 - P_2) \left[\frac{V_c}{T_c} + \frac{V_{Re}}{T_{Re}} \right] \quad (\text{mol}) \quad (2)$$

Où V_c et T_c sont le volume interne et la température de la zone située entre la vanne V1 et le réacteur, V_{Re} et T_{Re} correspondent au volume et à la température du réacteur, P₁ et P₂ sont respectivement les pressions initiales et finales lues sur PT/PI100, R est la constante des gaz parfaits.

Le volume du réacteur a été estimé de manière plus précise à l'aide du volume de calibration.

La concentration du gaz peut être calculée à partir du rapport entre la différence du nombre de moles obtenue dans l'équation 2 et le volume de carbonates à la température T_{Re} multiplié par la pression d'équilibre P₂.

$$C_{CO_2} = \frac{\Delta n}{V_m \cdot P_2} \quad (\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (3)$$

Le volume des carbonates V_m est obtenu en appliquant les formules empiriques de Kojima *et al.* [2, 3] en supposant qu'elles sont valables pour toutes les températures d'étude. La composition, température de fusion et masse volumique des eutectiques considérés sont rappelées dans le tableau 1.

Tableau 1- Propriétés des principaux eutectiques de carbonates fondus [2-4].

Eutectique	Température de fusion (°C)	Masse volumique (kg.m ⁻³) avec T en K
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (62:38 mol%) noté Li-K	498	2327-0,4243T
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ (52:48 mol%) noté Li-Na	501	2337-0,3984T
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (56:44 mol%) noté Na-K	710	2492-0,4793T
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (43,5:31,5:25,0 mol%) noté Li-Na-K	397	2389-0,4447T

Cependant, une seule chute de pression de P_1 à P_2 ne garantit pas que nous ayons atteint la saturation dans l'eutectique. Pour obtenir la solubilité réelle du CO₂, la pression est réaugmentée à la fin du premier cycle jusqu'à une pression P_3 égale ou supérieure à la pression P_1 puis un nouvel équilibre atteint à une pression P_4 . Ce processus peut être répété autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que la différence de pression $P_i - P_{i+1} = 0$. En pratique, une variation de pression inférieure à 2 mbar pendant au moins 2 heures est considérée satisfaisante. Cela signifie que la saturation est atteinte à P_{i+1} . Dans ce cas, la solubilité sera exprimée par la somme des i concentrations partielles :

$$S_{CO_2} = \sum_i \frac{\Delta n_i}{V_m \cdot P_{i+1}} \quad (\text{mol.atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (4)$$

2) Synthèse de matériaux

a) Le coulage en bande

L'appareil utilisé est un *tape-caster* (dispositif de coulage en bande) fourni par Fiaxell. Il est composé de deux éléments principaux : le substrat et la lame. Il peut s'agir d'une plaque en verre, une plaque de polypropylène ou un film Mylar (polytéréphtalate d'éthylène) greffé SiO₂. Le tout est surélevé par un châssis en aluminium.

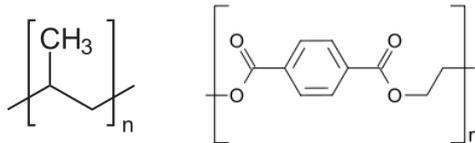


Fig. 3- Formules chimiques du polypropylène et du Mylar.

Comme discuté plus tard dans le chapitre concernant l'élaboration de la matrice, le substrat choisi pour les synthèses est le film Mylar et la lame, qui quant à elle est en acier inoxydable, a une hauteur fixée à 1 mm. Le coulage en bande est réalisé à température ambiante.



Fig. 4- Photo du *tape-caster* avec lame et plaque polypropylène, et matrice synthétisée sur ce même substrat.

b) Synthèses

Les produits utilisés sont de l'aluminate de lithium LiAlO_2 (Alfa Aesar, poudre de base), de la poudre d'aluminium (Merck, > 90 %, additif), du polybutyral de vinyle ou PVB (Butvar B-98, Merck, liant), du polyéthylène glycol ou PEG (Merck, plastifiant), du zetasperse (ININ, dispersant), du surfynol (ININ, anti-mousse), et les solvants : butanol et isopropanol (VWR Chemicals).

Les fibres d'alumine (additif) sont synthétisées à partir de plaques d'aluminium (pureté supérieure à 99 %) selon le protocole de Yang *et al.* [5]. 0,5 g de chlorure mercurique HgCl_2 (Merck, > 99 %) sont dilués dans 100 mL d'eau. La plaque d'aluminium est plongée dans cette solution pendant 5 min, puis retirée et laissée à l'air libre. Les fibres croissent alors, puis sont récupérées et recuites à 1250 °C pendant 2 h à 3 °C.min⁻¹ sous air.

Deux matériaux sont synthétisés dans ce travail : la matrice ainsi que les feuilles d'électrolyte. Les matrices sans additifs ont été synthétisées par deux voies différentes, tirées pour l'une de Kim *et al.* [6] et d'anciennes expériences au laboratoire pour la seconde [7]. Cette dernière est la même que pour la synthèse d'électrolyte, donnée dans la suite.

Les matrices dopées aluminium ont été synthétisées conformément à l'étude de Kim *et al.* [6] et celles dopées avec des fibres d'alumine également, en remplaçant la quantité d'aluminium par celle souhaitée en alumine.

Un schéma général de synthèse est établi en figure 5.

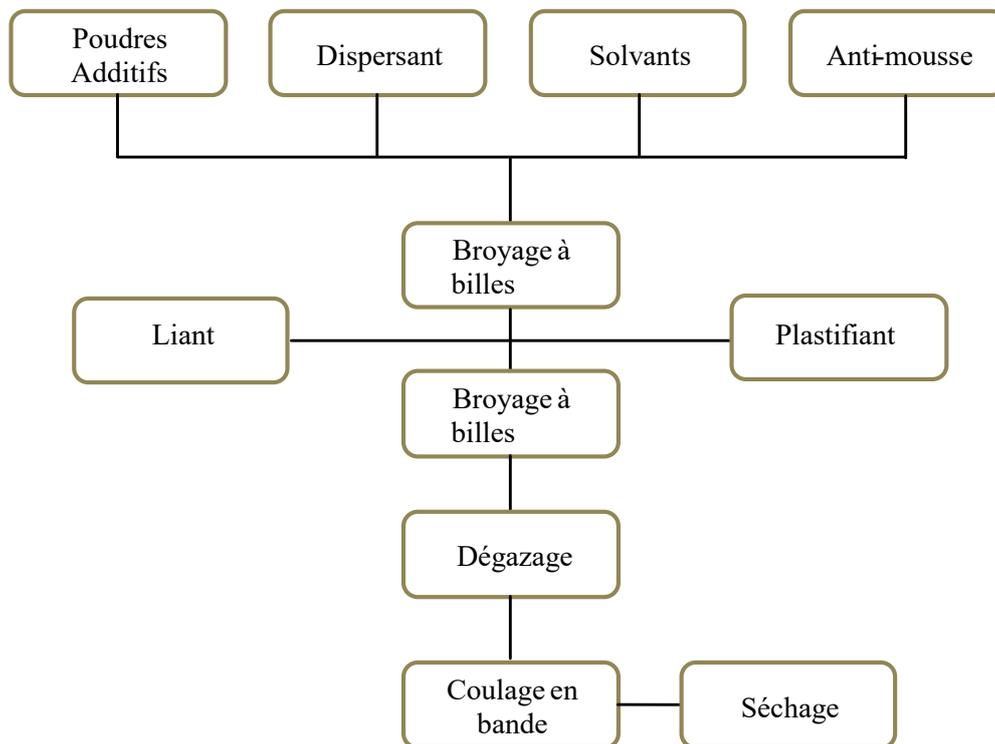


Fig. 5- Protocole général de synthèse de bandes de matrice.

Les poudres, solvants, additifs, dispersant et agent anti-mousse sont mélangés dans une bouteille.

L'étape indiquée sur le schéma comme étant un broyage a été réalisée dans un premier temps sur un tapis tournant Stovall à la vitesse maximale de rotation soit 38 rpm, avec des billes en alumine (diamètre 5,1 mm), de poids égal au poids total des réactifs de base et additifs (LiAlO_2 , Al , Al_2O_3). Une photo de l'étape de broyage se trouve en figure 6.



Fig. 6- Etape de broyage à billes.

Après 24 h de broyage, le plastifiant et le liant sont introduits et le broyage repris de nouveau. A l'issue des deux étapes de broyage à bille, les billes sont retirées et les encres visqueuses obtenues sont dégazées pendant 3 minutes maximum à l'aide d'une pompe à vide Pfeiffer Duo 2.5 PK D41 712C. Ensuite les encres sont coulées en bande sur le substrat, et séchées le temps nécessaire, usuellement 24h.

Dans un second temps, afin d'obtenir une microstructure plus satisfaisante, le broyage a été effectué dans un broyeur planétaire Fritsch Pulverisette 6, dans un bol de 80 mL contenant des billes de 10 mm de diamètre (Fritsch, tous deux en zircone). Dans ce cas, le premier broyage a été effectué pendant 4 h à 250 rpm, puis la deuxième étape pendant 12 h à 100 rpm. Cette dernière correspond plus à un mélange.

Le tableau 2 résume les compositions des matrices testées dans l'étude.

Tableau 2- Composition des matrices.

Composé	Fonction	Masse (g)
LiAlO ₂ + Al ou Al ₂ O ₃ + éventuellement Li ₂ CO ₃	Poudre de base et additifs	36,3
PVB	Liant	9,1
PEG	Plastifiant	5,8
Zetasperse	Dispersant	1,1
Surfynol	Anti-mousse	0,5
Butanol	Solvant	23,6
Isopropanol	Solvant	23,6

Elles ont enfin été recuites sous air suivant le programme de recuit du tableau 3, établi à partir des analyses ATG/DSC. Tous les paliers ont été atteints avec des vitesses de 3 °C min⁻¹.

Tableau 3- Programme de recuit pour la matrice.

Palier (°C)	Temps (h)
140	2
160	2
280	2
340	2
380	1
420	2
480	1
650	8

c) Electrolyte

Les feuilles d'électrolyte ont été mises en forme suivant la même procédure que la matrice, par *tape-casting*. Les mélanges de poudre de carbonate sont formés, broyés dans un mortier, et séchés 24 h à l'étuve à 130 °C avant utilisation. Seules les quantités ajoutées des autres réactifs diffèrent. Un exemple est donné dans le tableau 4.

Tableau 4- Synthèse de l'électrolyte.

Composé	Masse (g)
Mélange eutectique	30
Dispersant	1,1
Liant	4
Plastifiant	3
Anti-mousse	0,5
Solvant	30

d) Caractérisations

Les analyses cristallographiques ont été effectuées par Diffraction des Rayons X, en utilisant un diffractomètre PANalytical XPERT Pro avec les paramètres suivants :

- Anticathode Cu ($\lambda_{K\alpha, Cu} = 1,5406$ nm)
- I = 40 mA, V = 45 kV
- de $2\theta = 10^\circ$ à 70° , avec un pas de $0,026^\circ$ (vitesse de balayage $0,05^\circ \cdot s^{-1}$)

Celles-ci ont servi à identifier les phases en présence dans les diverses matrices.

Les expériences d'ATG/DSC ont été menées à l'aide d'un dispositif Setaram Setsys Evolution, avec 2 cycles chauffe/refroidissement, une rampe de $3^\circ C \cdot min^{-1}$ ou $10^\circ C \cdot min^{-1}$, entre $40^\circ C$ et $800^\circ C$, avec un maintien pendant 30 minutes puis une rampe de refroidissement de $30^\circ C \cdot min^{-1}$. Elles ont été effectuées sous air ou sous argon avec un débit de $50 mL \cdot min^{-1}$.

Les tests mécaniques de flexion 3 points ont été réalisés en collaboration avec l'équipe de Métallurgie Structurale. L'appareil utilisé est Test model 112, avec une cellule de force 20 N, un écart de 14 mm et une vitesse de $1 mm \cdot min^{-1}$. Ces expériences ont permis de quantifier la résistance mécanique à la flexion des matrices après recuit.

La microstructure des échantillons a été observée par Microscopie Electronique à Balayage, avec un équipement Zeiss Leo1530 (tension d'accélération 2,5 kV). Les tailles des particules et des pores ont été déterminées par analyse d'image MEB en utilisant le logiciel ImageJ.

3) Electrochimie

Les mesures électrochimiques fondamentales, concernant principalement les mélanges carbonates/hydroxydes et l'étude sur l'hydrogène, sont effectuées avec un montage assez similaire à celui des études de solubilité. Le montage est composé d'un réacteur, d'un creuset et d'une rondelle, tous en alumine (Umicore). La rondelle, puis le creuset avec les carbonates sont insérés dans le réacteur, lui-même dans le four (Invensys Eurotherm nanodac). Le réacteur est fermé par un couvercle en acier inox refroidi par un circuit d'eau. Ce couvercle comporte 7 trous dans lesquels sont insérées des gaines en alumine : 2 d'entre elles servent à placer des thermocouples (un en zone haute du four et l'autre en zone basse), 3 sont pour les électrodes (électrode de travail, référence et contre-électrode) et 2 pour l'entrée et la sortie des gaz. Un schéma du montage se trouve en figure 7.

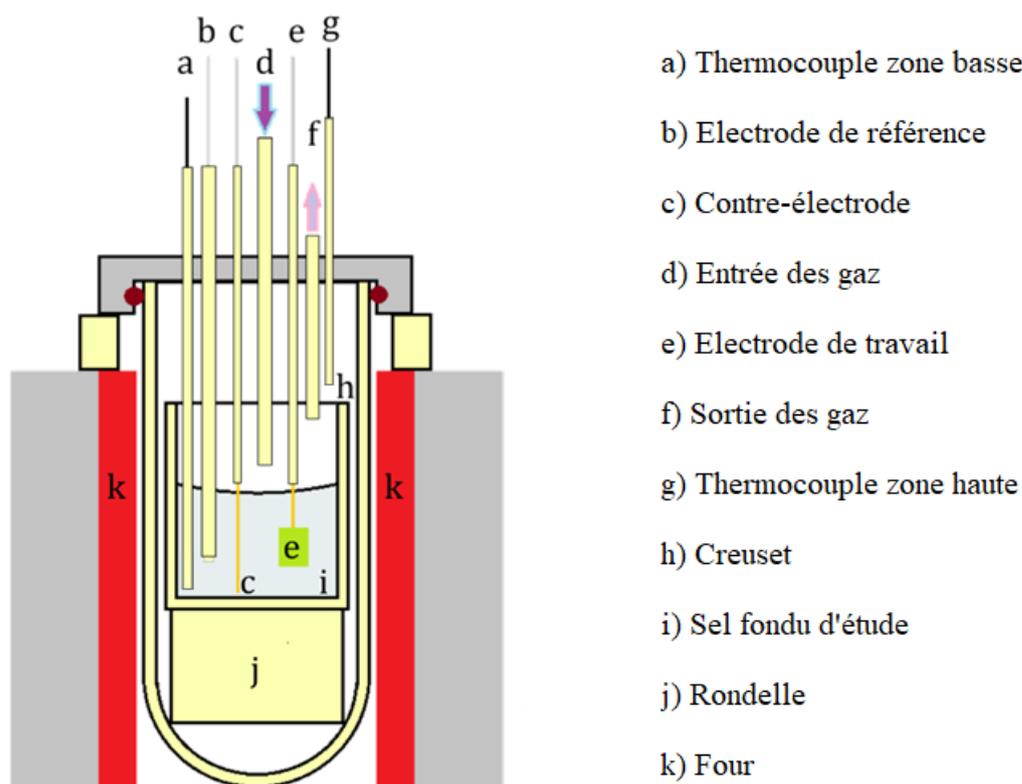


Fig. 7- Schéma du montage à 3 électrodes.

Les poudres utilisées sont comme précédemment fournies par Merck. Les mélanges de carbonates sont broyés dans un mortier et séchés à l'étuve au moins 24 h avant utilisation.

Les gaz utilisés sont le CO₂ (N48, Air Liquide) et éventuellement l'eau (humidification obtenue par bullage dans un ballon à température contrôlée). Une photo du dispositif entier est en figure 8.

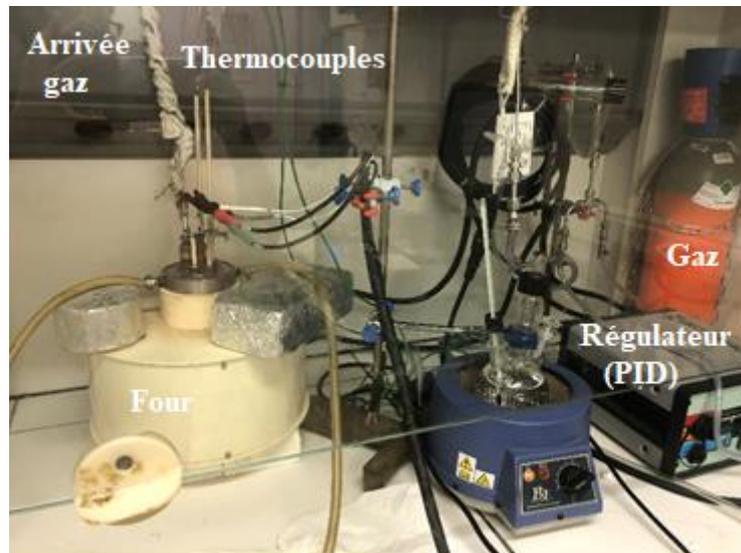


Fig. 8- Banc de manipulations dit « à 3 électrodes » pour les études fondamentales.

L'électrode de référence contient le mélange utilisé dans le creuset, mais pas les hydroxydes qui sont considérés comme un additif. Il s'agit d'une électrode Ag⁺/Ag obtenue en ajoutant au mélange d'intérêt un sel de sulfate d'argent Ag₂SO₄ (Merck, > 99,5 %) à une concentration finale de 0,1 mol.kg⁻¹. Ces mélanges sont insérés dans une gaine en alumine contenant un fil d'argent (AMTS, 99,99 %), bouchée par un fritté en silico-aluminate (Morgan Advanced Materials). L'électrode, de type Danner-Rey, est stable plusieurs semaines avant d'observer éventuellement une dérive de quelques millivolts [8].

La contre-électrode est un fil d'or de 1 mm de diamètre, droit ou spiralé (AMTS, 99,99 %).

L'électrode de travail est une plaque d'or ou de platine (AMTS, 99,99 %) de 2 cm² de surface, elle est polie à l'aide de disques SiC (Struers) sur une polisseuse Presi Mecapol P230 comportant un plateau rotatif avec un rinçage continu à l'eau. Les disques de carbure de silicium sont de granulométrie de plus en plus petite, soit 1200 puis 2400 et enfin 4000. Une fois l'électrode polie, elle est passée aux ultrasons pendant 5 minutes dans un mélange eau/éthanol (50 % / 50 % volumique). Elle est fréquemment repolie tout au long de son immersion dans les carbonates.

Une fois le montage prêt, celui-ci est monté en température par paliers de 100 °C et stabilisé à la température d'étude, avec les gaz d'étude, pendant au moins 12 h, avant de débiter les mesures. Le potentiostat utilisé est un Autolab PGSTAT30 avec le logiciel NOVA ou GPES.

Cette étude visant à étudier les propriétés électrochimiques de l'eau et de l'hydrogène ainsi que l'effet des hydroxydes, les techniques de voltampérométrie cyclique et linéaire ont été utilisées. En ce qui concerne les mesures de conductivité, elles ont été réalisées par spectroscopie d'impédance, en considérant un montage à deux électrodes : 2 plaques d'or parallèles, polies comme précédemment, espacées de 2 cm, avec un balayage en fréquence de 0,1 Hz à 10⁵ Hz et 19 points/décade. Les valeurs ont été prises à 3 amplitudes : 5 mV, 50 mV et 100 mV. Les mesures ont été répétées au moins 3 fois.

4) Cellule complète

La cellule MCFC/MCEC est réalisée sur un banc de test cellule complète couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse (GC). La cellule a été développée par Fiaxell. Elle englobe des collecteurs de courant (grilles d'or), les électrodes (électrode à hydrogène basée Ni et électrode à oxygène NiO, 2 cm de diamètre et environ 0,05 cm d'épaisseur, Korea Institute of Science and Technology), la matrice (γ -LiAlO₂, 3,6 cm de diamètre et environ 0,05 cm d'épaisseur, industrielle ou synthétisée au laboratoire) et la feuille d'électrolyte (Li-K ou Li-Na, 3,6 cm de diamètre et environ 1,5 mm d'épaisseur totale, synthétisée au laboratoire). Cet empilement est ensuite comprimé entre deux tubes en alumine terminés par des plaques métalliques. Chaque tube en alumine permet l'entrée des gaz, la sortie des gaz, le contrôle de la température via thermocouple. Une représentation schématique à titre d'exemple du *stack* (empilement) ainsi qu'une photographie sont en figure 9.

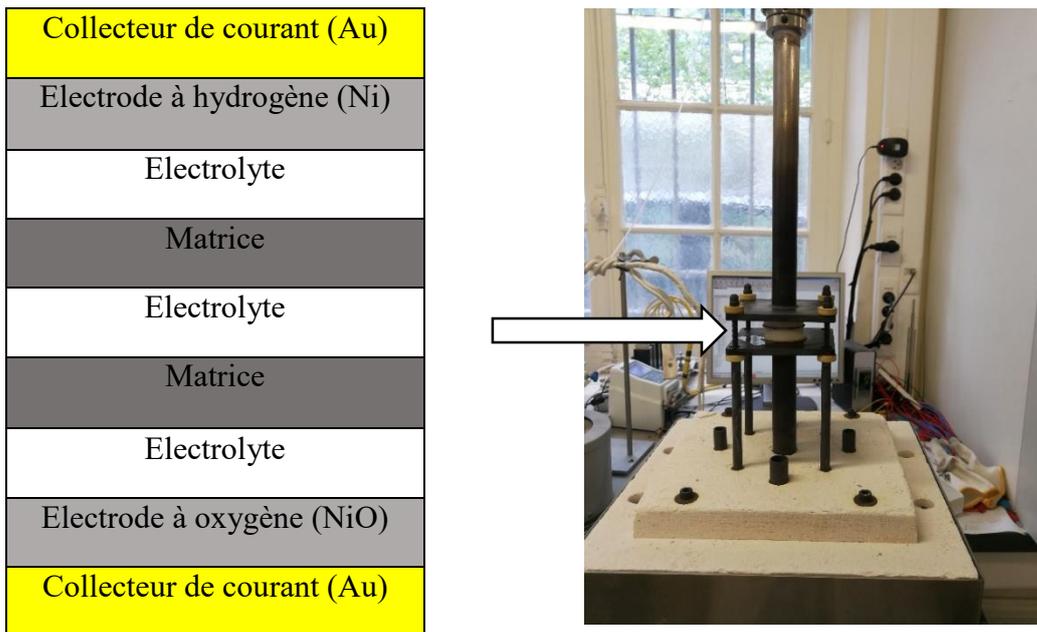


Fig. 9- Exemple schématique d'empilement des matériaux de la cellule et photographie.

Le banc expérimental complet est montré en photo sur la figure 10.

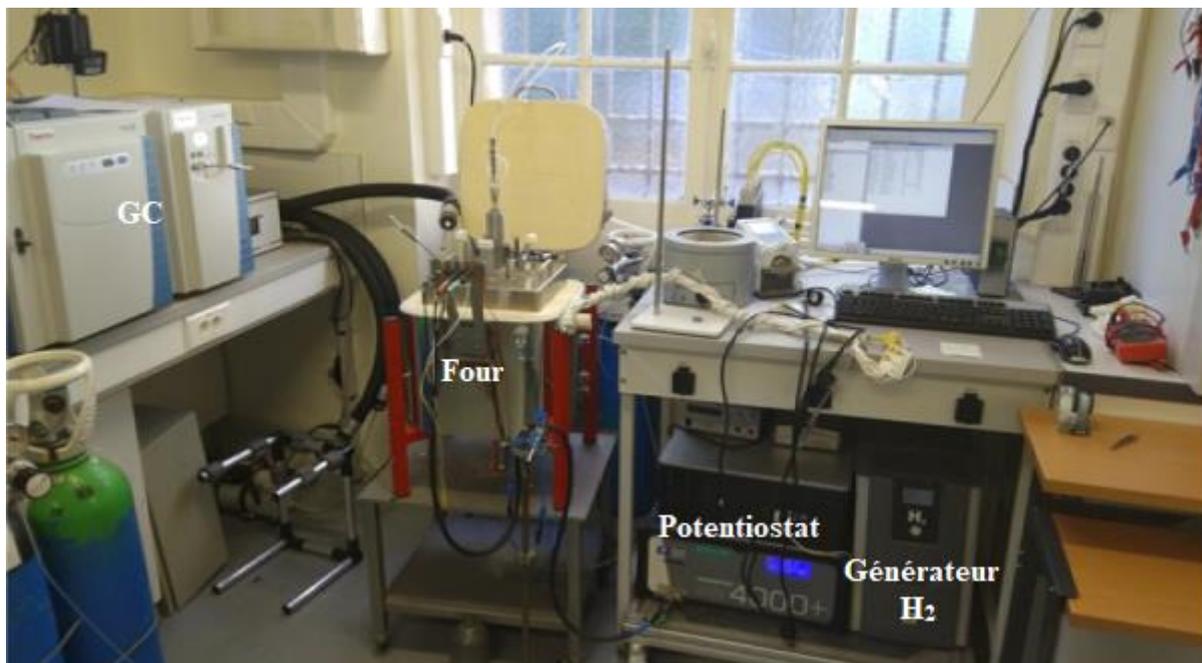


Fig. 10- Banc de test MCFC/MCEC avec GC.

Les expériences d'électrochimie sont mises en oeuvre à l'aide d'un potentiostat/galvanostat de Princeton Applied Research Parstat 4000+ et une alimentation HCS-3200 de Manson Engineering Industrial Ltd. Il s'agit principalement de tracés de courbes de polarisation (vitesse de balayage 100 mV.s^{-1}) et de chronoampérométries/chronopotentiométries.

En amont de la cellule se trouve un circuit d'entrée de gaz qui comporte 6 débitmètres massiques (Mass Flow Controller) BROOKS 5800Series contrôlés sur ordinateur *via* un protocole RS485. La précision des débitmètres est $< 1 \%$ FS, ce qui a été vérifié par calibration des gaz utilisés. Le CO_2 , O_2 , et N_2 sont directement issus de bouteilles de gaz (Air Liquide), alors que l'hydrogène est obtenu *via* un générateur HK-250-EU LNI-Swissgas, et l'eau est obtenue par bullage dans un ballon à température contrôlée.

Le couplage avec la GC a été spécifiquement développé pour notre application, avec un système d'évacuation des gaz qui permet ensuite leur analyse par GC. Ainsi, il permet de s'intéresser aux gaz d'entrée comme de sortie, du côté H_2 ou O_2 .

Un schéma du montage couplé se trouve en figure 11.

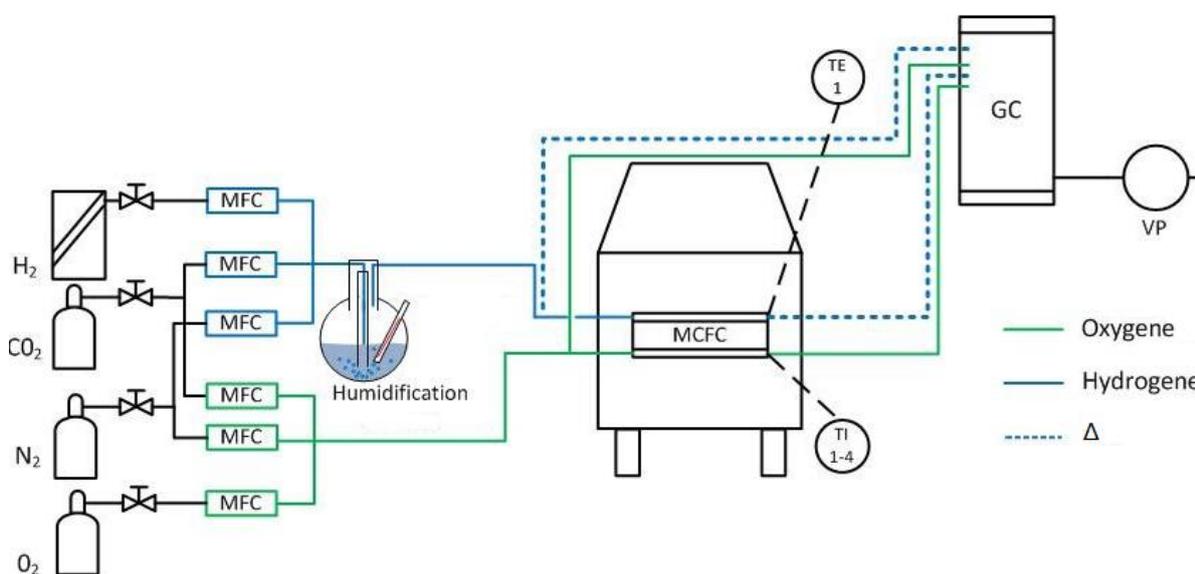


Fig. 11- Montage couplé avec entrée des gaz, Δ indique les lignes chauffées.

La GC est un dispositif Trace 1310 de Thermo Fisher Scientific, et est spécifiquement adaptée à l'application MCFC/MCEC. Un schéma est fourni en figure 12.

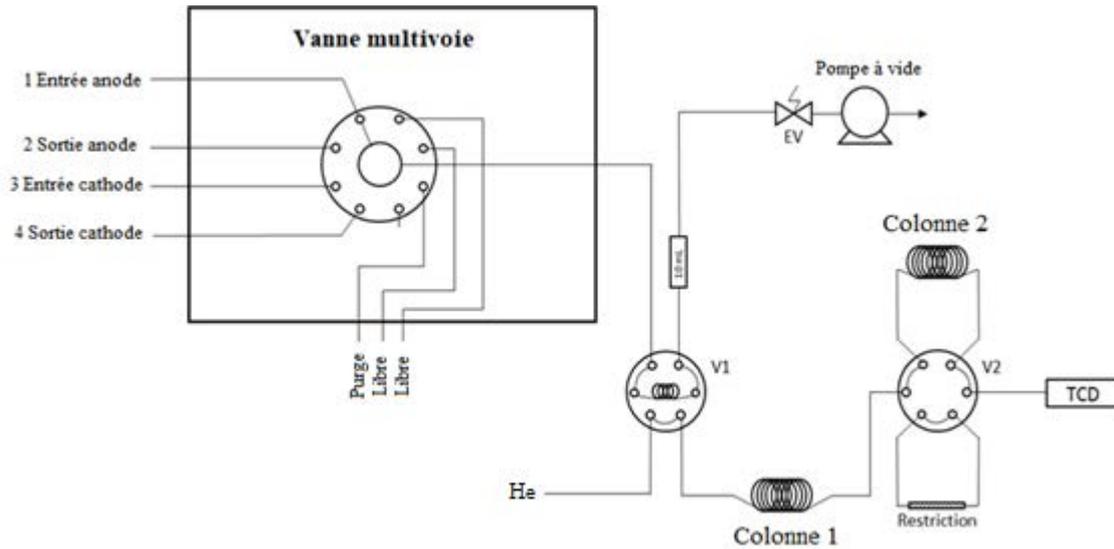


Fig. 12- Schéma de la GC avec les deux colonnes.

La GC comporte deux colonnes (RESTEK), dans un four auxiliaire Trace 1310 qui est à une température de 90 °C, ainsi que deux vannes de dérivation appelées sur le schéma V1 et V2 (VICI). Cet instrument est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel Chromeleon 7.2.8, qui contrôle la vanne multivoie (VICI) et programme la position de V1 et V2. En effet, une fois lancée la commande de prélèvement sur la position choisie (1, 2, 3 ou 4), la pompe à vide aspire tous les produits indésirables présents entre la vanne multivoie et V1 et les élimine en dehors du système d'analyse. Ensuite, le prélèvement de l'échantillon est réalisé et V1 change de position en même temps pour pouvoir envoyer l'échantillon vers la colonne 1 « Hayesep-D 100/120 10ft 2.0mm 1/8 OD SilcoSmooth ». Celle-ci sépare H₂, CO₂, CH₄ et H₂O de l'ensemble N₂, O₂ et CO. Ce dernier mélange inséparable à 90 °C par la première colonne est envoyé à la colonne 2 « Molesieve 5A 80/120 3.05mm 2.0mm 1/8 OD SilcoSmooth » qui est capable de séparer les gaz N₂, O₂ et CO. Le détecteur utilisé est un TCD (*Thermal Conductivity Detector*).

Une fois la cellule MCFC/MCEC assemblée, elle est soumise à un prétraitement en raison de la vaporisation et combustion des solvants et polymères organiques contenus dans la matrice et l'électrolyte. Cette étape est détaillée dans le tableau 5.

Tableau 5- Etapes de pré-conditionnement de la cellule MCFC/MCEC.

Etape	Température (°C)	Rampe (°C min ⁻¹)	Temps (h)	Gaz	Débit total (mL min ⁻¹)	Durée totale (h)
1	26	3	0	air	50	0
2	140	3	8	air	50	8
3	160	3	20	air	50	28
4	380	3	60	air	50	88
5	450	3	28	CO ₂	50	116
6	450	3	10	CO ₂	50	126
7	480	3	8	CO ₂	50	134
8	510	3	18	CO ₂	50	152
9	650	3	9	standard	150	161

A la fin du prétraitement, le système est stabilisé à l'atmosphère d'étude et les mesures peuvent alors être effectuées. L'atmosphère standard est H₂/CO₂/H₂O (64/16/20 %) à l'électrode à hydrogène (cathode Ni) et O₂/CO₂/N₂ (15/30/55 %) à l'électrode à oxygène (anode NiO) en mode MCEC, cathode et anode étant inversées en mode MCFC. Les débits totaux considérés sont 150 mL.min⁻¹ de chaque côté.

Références

- [1] P. Claes, B. Thirion, J. Glibert, Solubility of CO₂ in the Molten Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol%) Eutectic Mixture at 800 °C, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 141–146.
- [2] T. Kojima, M. Yanagida, K. Tanimoto, Y. Tamiya, H. Matsumoto, Y. Miyazaki, The Surface Tension and the Density of Molten Binary Alkali Carbonate Systems, *Electrochemistry* 67 (1999) 593–602.
- [3] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, K. Tanimoto, Density, Surface Tension, and Electrical Conductivity of Ternary Molten Carbonate System Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ and Methods for Their Estimation, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) F150–F156.
- [4] G. Moutiers, Propriétés électrochimiques dans les carbonates alcalins fondus à 500-850 °C, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (1992).
- [5] Q. Yang, Y. Deng, W. Hu, Synthesis of alumina nanofibers by a mercury-mediated method, *Ceramics International* 35 (2009) 531–535.
- [6] J.-E. Kim, K.Y. Patil, J. Han, S.-P. Yoon, S.-W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H. Kim, H.-C. Lim, Using aluminum and Li₂CO₃ particles to reinforce the α-LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9227–9232.
- [7] D. Chery, Approche prévisionnelle de la valorisation électrochimique du CO₂ dans les carbonates fondus, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2015).
- [8] G. Danner, M. Rey, Electrodes de référence pour hautes températures, *Electrochimica Acta* 4 (1961) 274–287.

Chapitre III : Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus

1) Introduction et état de l'art

Les carbonates fondus constituent un domaine de grand intérêt pour les procédés de captage, stockage et valorisation du CO₂. Leurs propriétés physico-chimiques et stabilité à haute température sont un atout remarquable, mis à profit dans la pile à combustible à carbonates fondus (MCFC) afin de produire de l'énergie. Ce système permet également le captage du dioxyde de carbone. La détermination de la solubilité du CO₂ dans ces milieux est nécessaire afin de développer des systèmes efficaces de captage et d'électrolyse, mais aussi afin de déterminer plus précisément les mécanismes régissant la réactivité du dioxyde de carbone dans les carbonates fondus, notamment sa réduction. Il s'agit donc d'un paramètre important, donnant potentiellement accès à des constantes de diffusion, et même à des rendements faradiques d'électroréduction du CO₂ en CO.

La littérature, assez éparse sur le sujet, présente des résultats extrêmement variables de solubilité du CO₂, obtenus par diverses méthodes. Selon les solvants, les moyens d'expression de la solubilité sont divers (fraction molaire, constante de Henry, molalité, molarité). Cependant, il est bien admis que la solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus est plus importante que dans les solvants aqueux, organique, liquides ioniques et même que les autres sels fondus [1]. Par exemple, la solubilité du CO₂ dans l'océan à 20 °C et sous pression atmosphérique est de 33 mol.m⁻³ [2], dans les liquides ioniques les plus avancés elle serait de 100 mol.m⁻³ au mieux à 30 °C et pression atmosphérique [3], dans les carbonates, une valeur est reportée dans Na-K à 183 mol.m⁻³ alors que les autres sels fondus présentent des valeurs autour de 1 mol.m⁻³ à pression atmosphérique [1]. Field considère trois méthodes principales de détermination de la solubilité d'un gaz dans un sel fondu donné [4]. De façon générale, on cherche à quantifier soit la quantité de gaz dissoute dans le sel en question par des changements de propriété lorsqu'il est saturé, soit on essaie de récupérer tout le gaz solubilisé en l'ôtant du sel fondu puis on le quantifie.

La cryométrie est une méthode qui consiste à utiliser le point de congélation du solvant. Il y a alors deux possibilités : avec la solubilisation du gaz dans le sel fondu d'étude, il y aura dépression du point de congélation du solvant, et il devient possible de mesurer la solubilité du gaz considéré. En effet, l'abaissement de ce point est proportionnel à la fraction molaire du soluté. Dans ce cas, seule la solubilité à cette température, soit au point de congélation, peut être déterminée. Par ailleurs, cette technique ne permet pas de déterminer des solubilités

inférieures à 10⁻⁴ mol%. Cette méthode a été appliquée par Frame *et al.* [5] afin d'obtenir la solubilité de O₂, N₂ et H₂O dans les nitrates fondus. La limitation de la technique a d'ailleurs été observée, puisqu'aucune dépression du point de congélation n'a été observée dans le cas de O₂ et de N₂ à pression atmosphérique, signifiant que la solubilité est effectivement inférieure à 10⁻⁴ moles de gaz par mole de solvant. Une autre option est simplement la trempe (ou *quenching*), c'est-à-dire refroidir rapidement le sel fondu saturé du gaz à étudier, puis déterminer la quantité de gaz libérée. Nishina *et al.* ont opté pour ce choix et ont ainsi analysé la solubilité de H₂, CO₂, et O₂ dans les carbonates fondus [6].

L'éluion est une technique qui consiste à s'intéresser à la quantité de gaz extraite d'une solution saturée. On pourrait ainsi déjà considérer que la technique de trempe précédente est à mi-chemin entre cryométrie et éluion. Usuellement, le gaz est enlevé par déplacement hors-équilibre à l'aide d'un gaz vecteur, puis la quantité est évaluée par des techniques d'analyse comme la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse. Cette technique nécessite en revanche une saturation complète du sel afin d'accéder à la solubilité. Elle a été mise en œuvre récemment dans des colonnes à bulles par Kanai *et al.* [1, 7], et des valeurs importantes de solubilité obtenues, de l'ordre de 10⁻¹ mol.atm⁻¹.L⁻¹.

L'absorption est, quant à elle, une méthode vaste, qui consiste à étudier des changements de propriétés physico-chimiques dans le solvant, relatifs au soluté, ou dans le gaz lui-même. Ces changements peuvent être volumétriques ou manométriques en ce qui concerne le gaz, et gravimétriques, ou électrochimiques pour le solvant. Il faut cependant s'assurer que les changements de propriétés soient bien dus à la solubilisation et non à des phénomènes parasites, par exemple la présence d'impuretés, les imprécisions, ou la possible réactivité chimique. Dans la littérature, les méthodes considérées sont souvent thermogravimétriques [8] ou manométriques [9-11]. Un grand défi de cette méthode est de s'assurer du bon dégazage du sel fondu. Celui-ci se fait traditionnellement par pompage à vide à une température donnée, ou par cycles solidification-fusion. Le simple pompage est considéré comme imprécis [4], tandis que dégazer par cycles revient à négliger la solubilité du gaz dans le solide, tout comme la technique de trempe. Cette approximation a été prouvée bonne par Bratland *et al.* [8], qui ont comparé 3 méthodes : volumétrique, thermogravimétrique et trempe pour la solubilité du CO₂ dans les halogénures fondus. Mentionnons également que sur ce point, la méthode d'éluion semble plus avantageuse puisque la seule chose qui importe alors est la saturation du sel.

Parmi les divers sels fondus, les carbonates présentent un intérêt clair pour les voies de captage, stockage et valorisation du CO₂, de par leur capacité à séparer et concentrer le CO₂ et le mettre à profit dans les cellules MCFC/MCEC. Ainsi, beaucoup se sont intéressés à la solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus, en utilisant les trois méthodes énumérées précédemment. Les principales valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1- Valeurs de solubilité extraites de la littérature par diverses techniques.

Méthode	Sel	Température (°C)	Solubilité (mol. atm ⁻¹ .L ⁻¹) x 10 ²	Référence
Absorption	Na-K (58:42 mol %)	800	18,3	[10]
	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	700	1,2	[12]
	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	700	0,36	[13]
	Li-K (62:38 mol%)	650	0,12	[14]
	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	700	5,50 ou 9,50	[11]
Trempe	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	650	1,08	[6]
	Li-K (62:38 mol%)	650	0,716	
	Li-Na (53,3:46,7 mol %)	650	1,33	
	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	600	0,921	
	Li-K (62:38 mol%)	600	0,593	
	Li-Na (53,3:46,7 mol %)	600	1,09	
	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	550	0,770	
	Li-K (62:38 mol%)	550	0,481	
	Li-Na (53,3:46,7 mol %)	550	0,875	
Elution	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	450	0,500	[1]
	Li-K (62:38 mol%)	806	21,2	
	Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	701	20,2	

Il ressort de la littérature que les valeurs obtenues sont non seulement différentes, mais qu'elles présentent des écarts très importants entre elles. En effet, en s'intéressant à la solubilité du CO₂ dans Li-Na-K à 700 °C, des valeurs de 0,36 mol.atm⁻¹.L⁻¹, 1,2 mol.atm⁻¹.L⁻¹ et 20,2 mol.atm⁻¹.L⁻¹ sont obtenues par thermogravimétrie, impédance, et élution par colonne à

bulles respectivement. Ces valeurs sont éloignées d'au moins un ordre de grandeur entre elles. Par ailleurs, les valeurs sont dispersées dans le sens où elles sont réalisées à des températures différentes avec des méthodes différentes, et les quatre eutectiques principaux ne sont pas systématiquement tous pris en compte dans une même étude.

Il est cependant possible de noter que la solubilité augmente globalement avec la température dans une même série de mesure. Cela se voit notamment sur les séries par trempes de Nishina *et al.* [6], où cette observation est valable pour tous les sels testés soit Li-K, Li-Na et Li-Na-K.

Claes *et al.* [10, 11] ont suggéré que la solubilité du CO₂ était importante par rapport à d'autres gaz dans les carbonates fondus de par la réactivité qu'il a dans le milieu. Il pourrait en effet former des ions pyrocarbonates (C₂O₅²⁻) [1, 10, 11]. Cette supposition a été montrée par le partenaire ANR ENS, dans les articles de Carof *et al.* et Corradini *et al.* d'un point de vue modélisation, les ions C₂O₅²⁻ étant des intermédiaires à durée de vie limitée [15, 16] :



Il a été proposé que cette réaction serait favorisée dans le sens direct par l'augmentation de température, ce qui expliquerait que la solubilité augmente également [1]. De plus, l'équilibre (1) peut expliquer que les valeurs obtenues par électrochimie en utilisant l'équation de Randles-Sevcik soient plus faibles : les ions pyrocarbonate se réduisant probablement à des potentiels différents au-delà du mur, la solubilité obtenue n'en tiendrait pas compte [11].

Appleby et Van Drunen ont également étudié la solubilité du CO, possible produit de l'électrolyse du CO₂, dans les carbonates fondus, par trempe. Le tableau 2 ci-dessous résume les valeurs qu'ils ont obtenues.

Tableau 2- Solubilité du CO dans les carbonates fondus [13].

Sel	Solubilité (mol. atm ⁻¹ .L ⁻¹) x 10 ⁴			
	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
Li-Na-K (43,5:31,5:25,0 mol%)	0,86	1,30	1,75	2,82
Li-K (42,7:57,3 mol%)		3,25	4,54	5,36
Li-Na (53,3:46,7 mol%)		3,04	3,68	5,61
Na-K (58:42 mol%)			13,30	20,10
Li ₂ CO ₃ pur			0,59	2,25

Les solubilités obtenues sont globalement de l'ordre de 10⁻⁴ mol.atm⁻¹.L⁻¹, avec des maxima pour Na-K à environ 10⁻³ mol.atm⁻¹.L⁻¹. Elles sont en effet bien inférieures à celles du CO₂, d'un facteur 100. Cependant, ces solubilités augmentent également avec la température dans tous les carbonates considérés.

De manière similaire au CO₂, il a été proposé que le monoxyde de carbone réagit dans les carbonates et forme des oxalates (C₂O₄²⁻) ainsi que des ions carbonite (CO₂²⁻) [10] :



Ces réactions peuvent améliorer la solubilité du CO dans les carbonates fondus, et elles peuvent également être favorisées par l'augmentation de la température. Malgré cet aspect de réactivité chimique, les valeurs sont très faibles par rapport au CO₂.

Enfin, si l'on considère la co-électrolyse de CO₂ et H₂O, il est aussi important de s'intéresser à la solubilité de l'eau et de l'hydrogène dans les carbonates fondus. Malheureusement, trop peu de travaux existent sur ces deux gaz. Dans le cas de l'eau, quelques études géologiques ont permis d'obtenir une solubilité de H₂O dans les carbonates (sous pression), avec une solubilité maximum de 15 % massique donnée à 900 °C et 2,25 kbar dans un mélange Ca-Na-Mg (40 % CaCO₃, 40 % Na₂CO₃, et 20 % MgCO₃) [17, 18]. En ce qui concerne l'hydrogène, un travail précédemment cité de Nishina *et al.* [6] donne des solubilités à 650 °C pour divers eutectiques de l'ordre de 10⁻² mol.atm⁻¹.L⁻¹, soit des valeurs proches de celles obtenues pour le CO₂ dans la même étude.

2) Objectifs de ce travail

Afin de pouvoir quantitativement caractériser et optimiser l'électrolyse du CO₂, il est important de connaître sa solubilité dans les carbonates fondus.

Face au manque de données claires et fiables de solubilité, beaucoup de mesures avaient été effectuées et répétées au laboratoire, par une méthode d'absorption, *via* des mesures manométriques, qui ont l'avantage d'être assez simples, peu onéreuses et relativement rapides. Cependant, plusieurs montages expérimentaux avaient été utilisés, comportant des réacteurs ayant 1 ou 2 zones de chauffe. Ainsi, la solubilité du dioxyde de carbone dans Li-K, avait été obtenue pour un réacteur à 2 zones de chauffe [19] tandis que des valeurs pour Na-K, Li-Na, et Li-Na-K étaient tirées d'un réacteur à 1 seule zone de chauffe. Le seul réacteur fonctionnel au moment de ce travail, celui à 1 zone de chauffe, a été utilisé pour les mesures. Il se trouve qu'au sein de ce dernier existe un gradient important de température, qui influe sur les valeurs de solubilité obtenues.

Par ailleurs, comme discuté dans la partie Calculs, plusieurs formules différentes de la solubilité avaient été considérées. Dans ce travail, une seule formule, qui serait la plus cohérente, est appliquée à toutes les mesures, et un calcul correctif crucial est effectué pour tenir compte de l'inhomogénéité de température au sein du réacteur de mesure.

Ainsi, toutes les données disponibles ont été reprises de façon rigoureuse, complétées et traitées de manière à obtenir des solubilités comparables et les plus précises possible. La méthode de mesure et de calcul nécessitent un certain nombre d'hypothèses qui seront expliquées dans la suite.

3) Calculs effectués

a) Formule de la solubilité

Afin d'expliquer les calculs pour obtenir une valeur de solubilité et ceux mis en place pour corriger l'inhomogénéité due au gradient de température dans le réacteur, le schéma général du montage manométrique, vu précédemment dans la partie Matériels et Méthodes, est rappelé en figure 1.

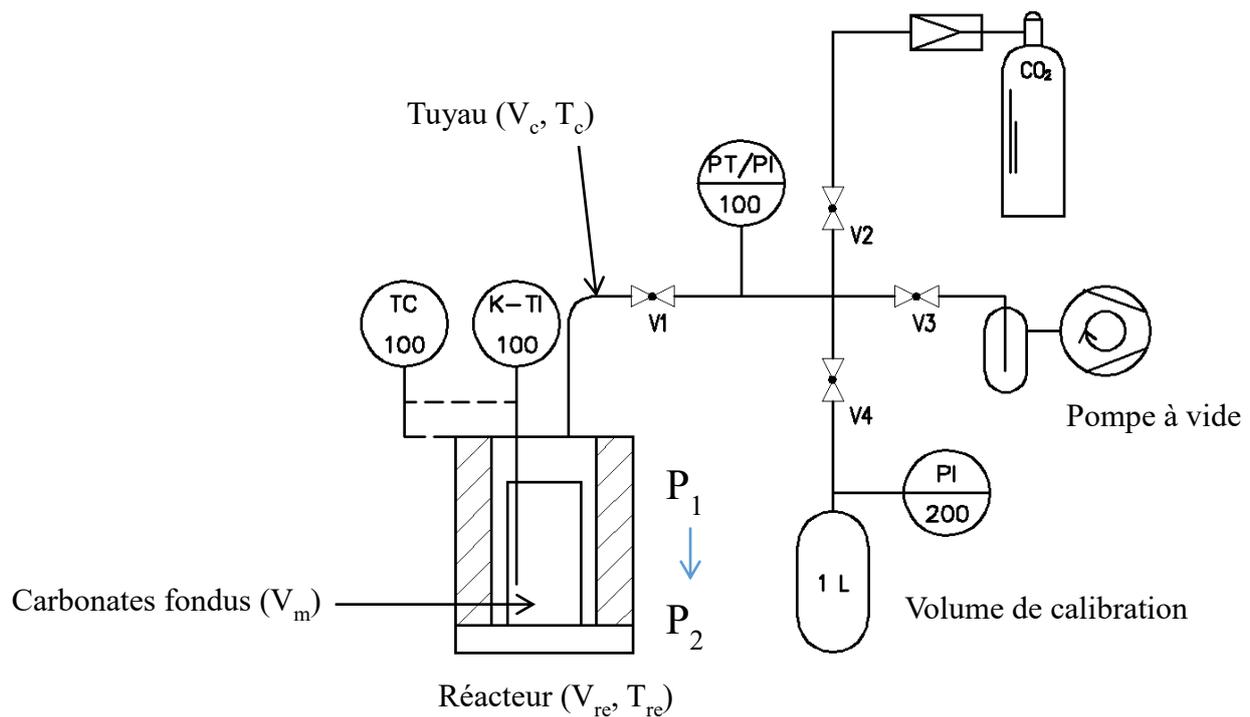


Fig. 1- Schéma du montage de mesure manométrique.

Comme vu dans la partie Matériels et Méthodes, la solubilité est de façon générale calculée par la formule suivante :

$$S_{\text{CO}_2} = \sum_i \frac{\Delta n_i}{V_m \cdot P_{i+1}} \quad (\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (4)$$

Rappelons que la masse volumique des carbonates, utilisée pour calculer leur volume, provient de l'extrapolation d'équations de la littérature, qui figurent dans le chapitre II, donc une première incertitude proviendrait de cette valeur.

Les mesures sont itérées jusqu'à saturation, c'est-à-dire invariance de la pression. Il convient ici d'expliquer que le calcul de la solubilité a été considéré de deux manières différentes au laboratoire. La deuxième façon de calculer revient à considérer une seule chute de pression, équivalente à la somme de toutes les chutes, et à considérer la pression finale seulement après la dernière chute de pression. En d'autres termes, elle serait calculée de la façon suivante :

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{1}{V_m \cdot P_{\text{final}}} \sum_i \Delta n_i \quad (\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}) \quad (5)$$

C'est la première méthode de calcul *via* la relation (4) qui a été retenue, en raison du fait que la deuxième formule ne tient pas compte du pseudo-équilibre atteint à la suite d'une chute de pression donnée, à une pression qui n'est pas forcément la pression d'équilibre finale. Ainsi, calculer des "solubilités partielles", ou plutôt "concentrations partielles" pour chaque étape a semblé plus judicieux que calculer un équivalent global. Par ailleurs, ces deux formules ne donnent pas les mêmes résultats.

b) Inhomogénéité de la température

Le problème principal de la configuration, majoritairement utilisée de par le passé, à une zone de chauffe est qu'il existe un gradient non négligeable de température sur la longueur du réacteur. Ceci a pour effet de fausser les valeurs de solubilité obtenues. Un schéma de celui-ci est fourni en figure 2.

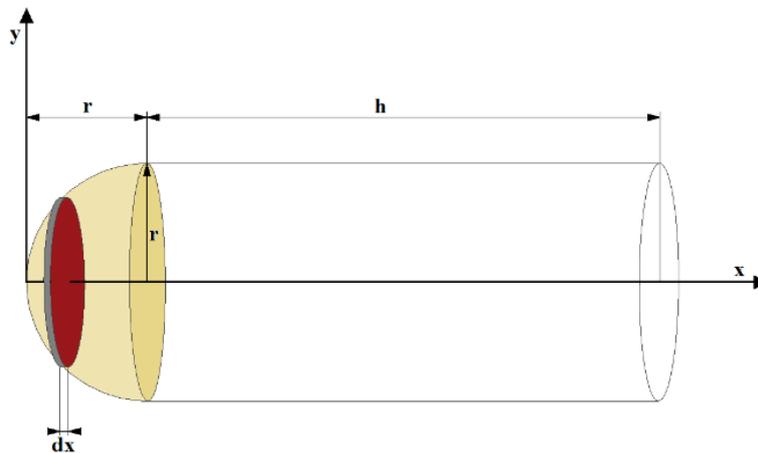


Fig. 2- Schéma du réacteur de mesure.

Un profil de température a été établi dans le réacteur, en l'absence de carbonates, et est présenté en figure 3.

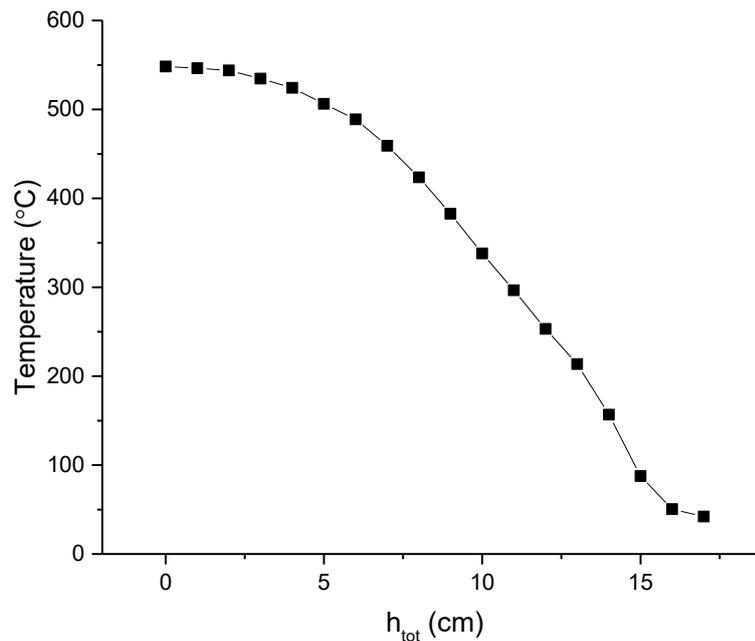


Fig. 3- Profil de température dans le réacteur à 550 °C.

Pour une expérience à 550 °C, on observe que la température diminue jusque 300 °C à la sortie du réacteur, ce qui représente un écart relatif considérable d'environ 45 %. Afin d'effectuer les calculs, ce profil a été directement intégré par la méthode des trapèzes afin d'être au plus près des valeurs expérimentales.

En raison de l'inhomogénéité de la température dans le réacteur, dans la formule globale de quantité (en moles) de CO₂ solubilisée suivante ;

$$\Delta n = \frac{1}{R} (P_1 - P_2) \left[\frac{V_c}{T_c} + \frac{V_{Re}}{T_{Re}} \right] \quad (7)$$

le facteur $\frac{V_{Re}}{T_{Re}}$ est fortement modifié. Pour corriger cette erreur, la formule de calcul a été modifiée pour intégrer le profil de température.

$$\frac{V_{Re}}{T_{Re}} = \int_0^h \frac{V_{Re}}{T_{Re}(x)} dx = \frac{V_{Re}}{h} \int_0^h \frac{1}{T_{Re}(x)} dx \quad (8)$$

Plusieurs points sont importants quant à cette technique.

Premièrement, le profil de température présenté plus haut concerne le réacteur vide, alors que lors d'une expérience, des carbonates sont bien évidemment présents et il convient d'en tenir compte. Ceci a été effectué en considérant constante la température dans les carbonates fondus

sur toute leur hauteur, ce qui se justifie par les propriétés de conduction thermique élevée des carbonates, et le fait que les carbonates se trouvent sur les premiers centimètres du réacteur, dans une zone à température déjà quasi-constante.

Ensuite, puisque la température est en quelque sorte moyennée, est-il possible par exemple pour une expérience à 550 °C de considérer l'hypothèse que la solubilité que l'on obtient est bien celle à 550 °C et non pour une température moyennée plus basse ? Les carbonates fondus étant eux à la température d'étude (bonne conduction thermique), il est considéré que oui.

Enfin, il a été considéré que la présence des carbonates n'affecte pas le gradient de température dans le reste du réacteur. Un exemple de profil de température réel est donné en figure 4.

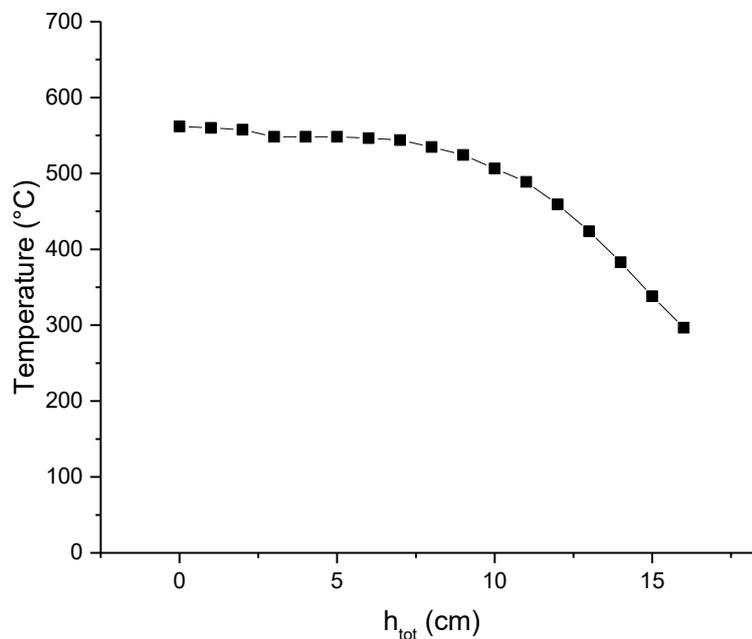


Fig. 4- Profil de température à 550 °C en présence de carbonates.

Ces profils de température ont été intégrés par la méthode des trapèzes et la solubilité recalculée à l'aide d'un script Matlab.

4) Résultats

a) Influence de la température

Dans le tableau 3, la solubilité du CO₂ dans tous les eutectiques testés est présentée, pour au moins trois températures différentes. Cette évolution est aussi montrée graphiquement sur la figure 5. On observe que la solubilité augmente avec la température pour la plupart des eutectiques concernés, à part Li-Na-K, de façon non linéaire. Les solubilités maximales obtenues dans cette étude correspondent à Li-Na et Li-K à 650°C, avec des valeurs de $11,2 \times 10^{-2}$ et $16,9 \times 10^{-2}$ mol.atm⁻¹.L⁻¹ respectivement. En revanche, l'eutectique Na-K présente des solubilités faibles malgré la plus haute température, atteignant au mieux $3,5 \times 10^{-2}$ mol.atm⁻¹.L⁻¹. En ce qui concerne Li-Na-K, la solubilité y est pratiquement constante indépendamment de la température. Pour tous les autres carbonates considérés, une augmentation de 100 °C entraîne une solubilité accrue d'un facteur 2 à 3.

Ces mesures ayant été répétées, une estimation approximative de l'erreur sur les valeurs est également fournie. Les erreurs provenant purement de l'imprécision du montage expérimental, comme le manomètre utilisé pour mesurer la pression, le thermocouple pour déterminer la température et la balance de pesée des carbonates, ont été calculées et sont négligeables. Les barres présentées dans la suite sont donc obtenues uniquement par répétition des mesures.

Enfin, les températures étudiées pour chaque eutectique ont été choisies afin que les carbonates soient fondus et à un écart raisonnable en température de leur point de fusion, pour éviter l'interférence d'autres phénomènes comme l'évaporation.

Tableau 3- Valeurs de solubilité obtenues pour les eutectiques entre 450 °C et 850 °C.

Température (°C)	450	500	550	600	650	750	800	850
Eutectique	Solubilité (mol.atm ⁻¹ .L ⁻¹) x 10 ² ± 0,5							
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (56:44 mol%)						0,8	0,9	3,5
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (43.5:31.5:25.0 mol%)	2,7	2,7	2,1		2,3			
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ (52:48 mol%)			4,1	6,0	11,2			
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (62:38 mol%)			8,5	10,4	16,9			

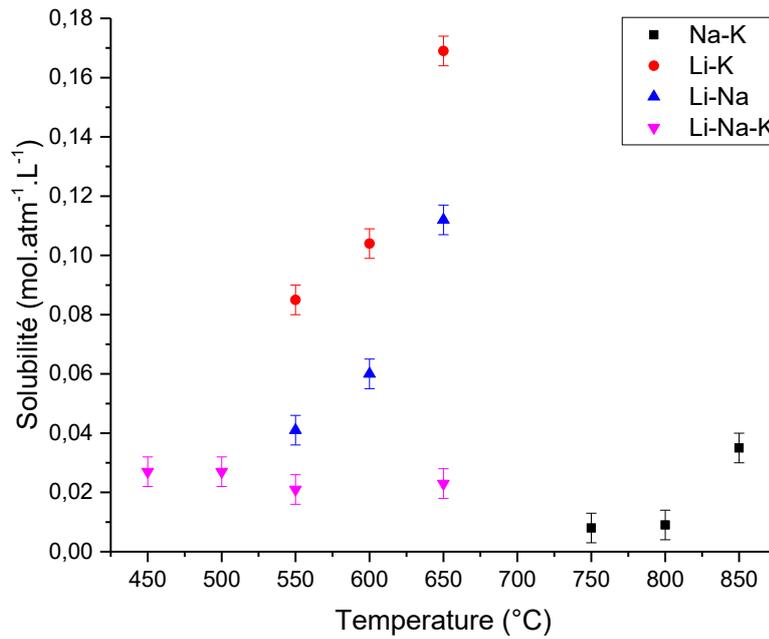


Fig. 5- Evolution de la solubilité en fonction de la température.

D'après Andresen *et al.* [9] et Claes *et al.* [10], la solubilité du CO₂ dans Na-K et Na₂CO₃ fondu suit la loi de Henry. Cette dernière a également été utilisée dans ce travail, dans la mesure où la pression partielle de CO₂ et sa concentration sont proportionnelles à une température donnée :



$$[\text{CO}_2]_{\text{dissous}} = K \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (\text{mol.L}^{-1}) \quad (10)$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad (11)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad (12)$$

K représente la constante de Henry (en mol.atm⁻¹.L⁻¹) et également la constante de l'équilibre (9), $\Delta_r G$ l'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r H$ l'enthalpie de réaction, $\Delta_r S$ l'entropie de réaction, R la constante des gaz parfaits (8,314 x 10⁻³ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) et T la température en K.

Les résultats ont été ainsi présentés sous la forme de constantes de Henry, normalisées par rapport à la pression. Thermodynamiquement, d'après l'équation (12), la solubilité d'un gaz devrait diminuer avec la température. En effet, la solubilisation d'un gaz signifie souvent une perte d'entropie globale et $\Delta_r S$ est négative ; la solubilisation étant spontanée $\Delta_r G$ est

également négative. Par conséquent l'enthalpie de réaction serait obligatoirement négative, et la réaction exothermique, donc inhibée par l'augmentation de la température.

Ici, contrairement à ce qui serait attendu, la solubilité du CO₂ gazeux augmente bel et bien avec la température dans les carbonates fondus. Ce phénomène pourrait trouver ses sources, comme mentionné dans l'analyse de la littérature, dans des déplacements avec la température d'équilibres chimiques dans lesquels le CO₂ est impliqué, notamment avec les ions pyrocarbonate [10, 15, 16]. De plus, même si les valeurs en elles-mêmes sont variables, les résultats de la littérature tendent aussi à montrer une augmentation de la solubilité avec la température [6, 13]. Il est donc possible de considérer que la solubilité du CO₂ n'est pas seulement physique, mais aussi chimique. Ainsi, la loi de Henry ici peut être réécrite sous la forme :

$$[\text{CO}_2]_{\text{total}} = K' \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (13)$$

où toutes les formes possibles du CO₂ dans les carbonates fondus sont prises en comptes, et avec K' une constante apparente de réaction.

b) Influence de la teneur en lithium

Puisque la température de fusion diffère considérablement suivant la nature des carbonates, une comparaison plus juste entre les divers eutectiques peut être réalisée à 50 °C au-dessus de la température de fusion de chacun. De cette façon, tous les mélanges peuvent être comparés à un point initial de solubilisation de CO₂. Cette comparaison est effectuée en figure 6a, où la dépendance de la solubilité en fonction de la teneur en lithium est tracée. On peut directement remarquer que la solubilité des eutectiques 50 °C au-dessus de leur point de fusion augmente clairement avec la proportion de Li présente. Ce n'est pas le cas pour les teneurs en Na ou en K, qui sont montrées en figure 6b, où il ne semblerait pas y avoir de tendance claire. On peut en déduire que Li₂CO₃ joue un rôle majeur dans la stabilisation de molécules complexes qui permettraient d'absorber plus de CO₂ dans les carbonates. Carof *et al.* ainsi que Corradini *et al.* ont proposé des espèces intermédiaires comme les pyrocarbonates *via* la réaction (1) pour expliquer la solubilité importante du CO₂ [15, 16]; d'après ces résultats, la stabilité de ces intermédiaires pourrait être favorisée par la présence de Li dans les carbonates fondus.

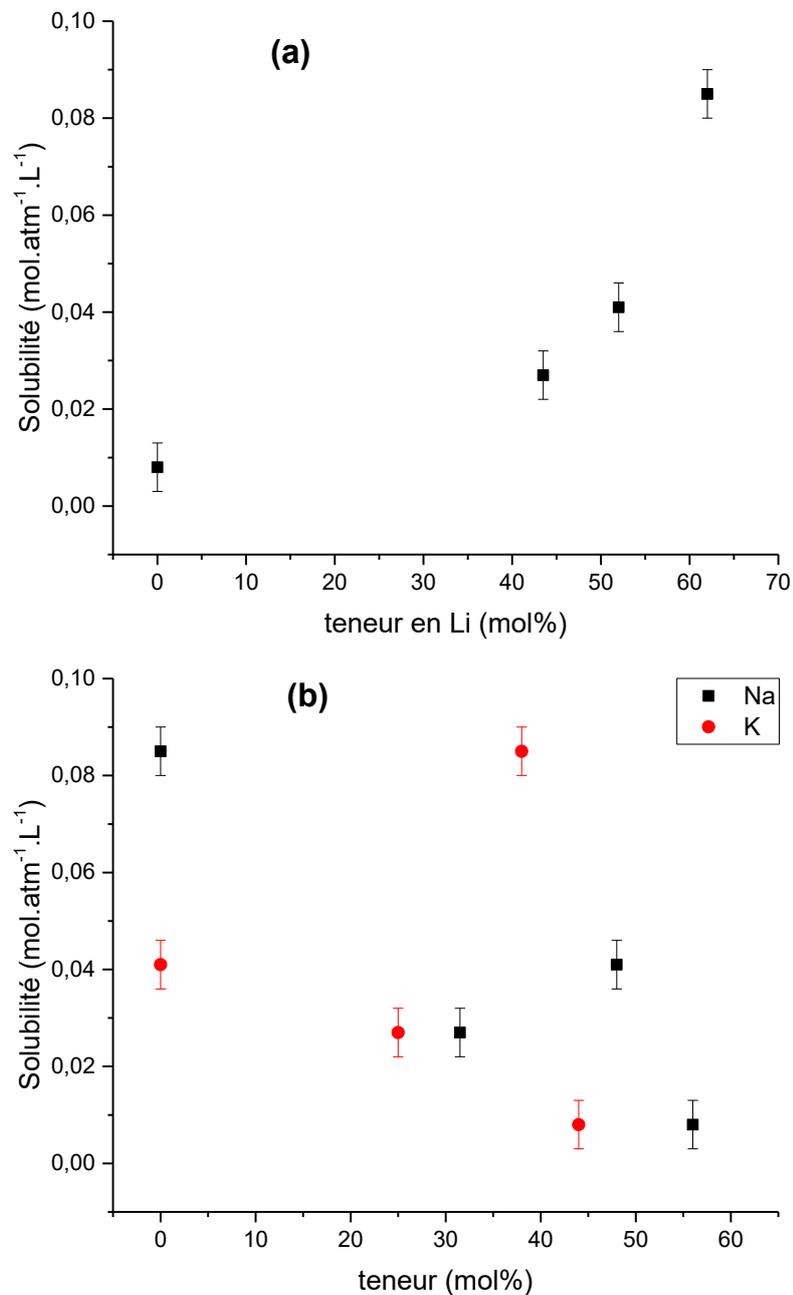


Fig. 6- Dépendance de la solubilité à la teneur en Li₂CO₃ (a) et à la teneur en Na₂CO₃ et K₂CO₃ (b) 50 °C au-dessus de la température de fusion.

De récentes mesures d'absorption dans les carbonates alcalins et les carbonates binaires ont également révélé que la présence de lithium augmente fortement les propriétés d'absorption du CO₂ [7, 20]. Kanaï *et al.* ont montré que l'absorption du CO₂ dans Li₂CO₃ est 50 fois plus grande que dans Na₂CO₃ ou K₂CO₃ [7]. Ce comportement peut être expliqué par la plus facile

dissociation du carbonate de lithium en son oxyde correspondant, par rapport aux carbonates de potassium ou de sodium. En effet, la présence de carbonate de lithium dans un mélange donné restreint le domaine d'oxoacidité, ce qui veut dire que sa dissociation a lieu à des pressions partielles de CO₂ relativement élevées. [21-23]. Cela est également montré par le pK_d^{*} de Li₂CO₃ faible, par rapport à ceux de Na₂CO₃ ou K₂CO₃ à une température donnée, avec $K_d^* = [M_2O] \cdot P_{CO_2}$, pour l'élément alcalin M.

Tableau 4- Domaine d'oxoacidité (pK_d^{*}) pour chaque carbonate alcalin à 750 °C [22].

Carbonate	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
pK _d [*]	3,55	8,81	12,3

Les mélanges oxobasiques, résultant de la présence de Li₂CO₃ peuvent donc favoriser la solubilisation du dioxyde de carbone soit par la réaction de régénération du carbonate, et/ou la formation de pyrocarbonates, comme discuté précédemment.

c) Grandeurs réactionnelles

A partir des valeurs de solubilité expérimentales obtenues, il est possible de déterminer des énergies de solvation par des tracés de la loi de Van t'Hoff [6], comme présenté en figure 7.

La loi de Van t'Hoff s'écrit :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad (15)$$

En considérant sur un intervalle donné que Δ_rH et Δ_rS ne varient pas avec la température (approximation d'Ellingham), la courbe ln K = f(1/T) est linéaire et sa pente permet d'obtenir les énergies de solvation.

Seuls Li-K et Li-Na ont été sélectionnés car leurs courbes ln S_{CO₂} = f(1/T) sont quasi-linéaires (R² = 0,92 et R² = 0,97 respectivement) et ont un comportement attendu, le cas de Li-Na-K présentant une solubilité presque constante étant écarté.

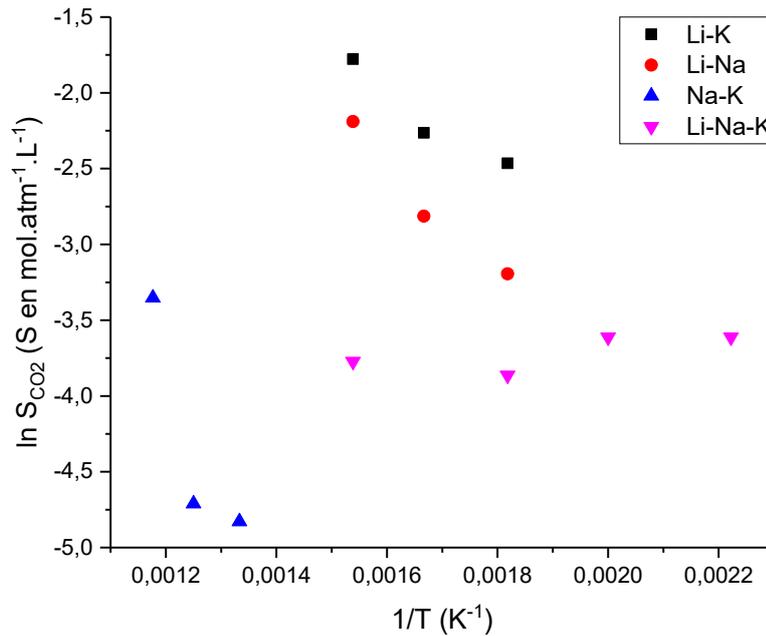


Fig. 7- Courbes de Van t'Hoff pour tous les eutectiques considérés.

La tableau 5 présente les énergies de solvation obtenues pour les eutectiques Li-K et Li-Na, comparés à la littérature.

Tableau 5- Energies de solvation tirées des graphiques.

Eutectique	Energie de solvation (kJ.mol ⁻¹)	Energie de solvation (kJ.mol ⁻¹) d'après Nishina <i>et al.</i> [6]
Li-K	20	25,1
Li-Na	30	26,6

Les valeurs obtenues, 20 et 30 kJ.mol⁻¹ pour Li-K et Li-Na, respectivement, sont cohérentes avec celles fournies dans la littérature [6]. Même si les valeurs de solubilité en elles-mêmes de [6], montrées dans le tableau 1, sont assez différentes, l'accord dans les valeurs d'énergies de solvation prouve que la tendance observée est la même par rapport à la température. Ce n'est en revanche pas le cas pour l'eutectique Li-Na-K.

De ces valeurs, en supposant encore une fois que la solubilité obtenue est bien une constante d'équilibre, les énergies libres de réaction et entropies de réaction ont été calculées, suivant les équations (15) et (16) :

$$-RT \ln S_{CO_2} = \Delta_r G \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad (15)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (\text{kJ.mol}^{-1}) \quad (16)$$

Tableau 6- Enthalpies libres et entropies de solvation.

Eutectique	Température (°C)	$\Delta_r G$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r S$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Li-K	550	-14,6	20	42
	600	-17,0	20	42,4
	650	-21,7	20	45,2
Li-Na	550	-9,6	30	48,1
	600	-13,0	30	49,3
	650	-18,5	30	52,5

Les entropies de solvation obtenues sont positives, ce qui est à première vue contre-intuitif, les molécules gazeuses comportant plus de désordre que les liquides. Ceci pourrait appuyer que la solubilité est non seulement physique mais aussi chimique. Une comparaison de ces valeurs avec le partenaire ANR ENS Ulm, capable d'obtenir ces grandeurs en tenant compte ou non de la réactivité chimique, peut permettre de quantifier plus précisément les contributions physique et chimique dans la solubilité globale. D'après le travail expérimental, il semblerait en effet que la partie chimique prévale devant la partie physique.

d) Analyse de l'addition d'hydroxydes

L'utilisation d'hydroxydes en tant qu'additifs, comme montré dans le chapitre IV, est intéressante pour la co-électrolyse du dioxyde de carbone et de l'eau. Il se trouve que l'hydroxyde considéré pour l'électrolyse étant LiOH, le lithium ajouté pourrait également contribuer à améliorer d'autant plus la solubilité, comme vu dans les résultats sur l'influence de la teneur en Li. Par ailleurs, les hydroxydes sont connus pour leurs propriétés de capture du CO₂ [24]. Une mesure de solubilité pour Li-Na avec 15 mol% de LiOH a été effectuée à 550 °C. La figure 8 ci-dessous montre l'évolution de la pression de CO₂ au cours de la solubilisation.

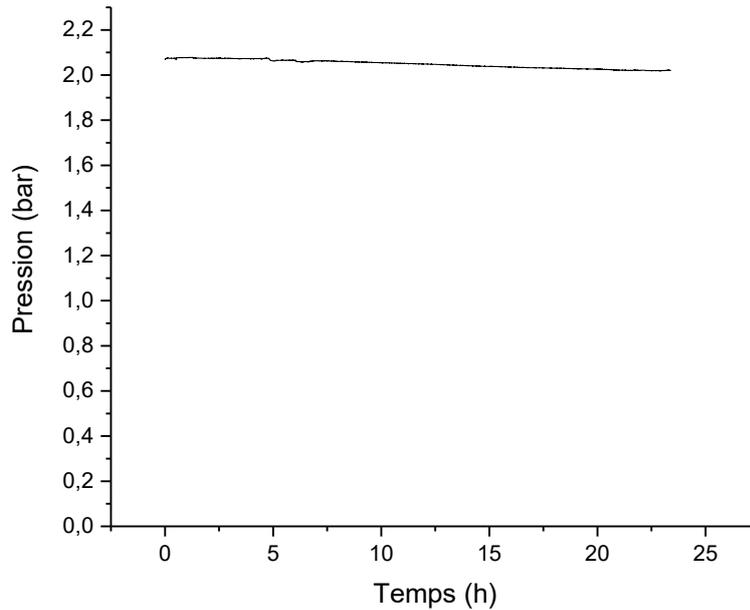


Fig. 8- Evolution de la pression dans le réacteur pour un mélange Li-Na + 15% LiOH.

On observe une baisse extrêmement faible de pression. Cela ne veut pas dire que la solubilité est très faible ou négligeable dans ce mélange mais représente une limitation de la méthode manométrique.

En effet, il se produit au sein du réacteur de mesure la réaction suivante :



La thermodynamique va également dans ce sens, l'enthalpie libre de cette réaction à 800 K soit 527 °C étant de $-73,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, la réaction est favorable.

Cette réaction a pour effet de consommer du CO₂, mais génère de la vapeur d'eau : la pression ne varie *a priori* pas par cette réaction seule car la consommation d'un gaz est contrebalancée par la libération d'un autre, dans le même nombre de moles. La génération de carbonate a pour effet de perturber la composition eutectique de Li-Na, où le pourcentage de lithium passe de 52 à 56 %, et la température de fusion requise est alors plus élevée, entre 516 °C et 544 °C d'après Lorenz et Janz [25]. Etant très proche de la température d'étude de 550 °C, le mélange est probablement devenu solide, les imprécisions sur ces températures contribuant également. La pression ne diminue ainsi plus car la solubilité dans le solide, comme mis en avant dans la

littérature, est négligeable, et par ailleurs la présence de vapeur d'eau induit des modifications indésirables de la pression.

Ceci illustre une limite de la méthode de détermination de la solubilité dans la mesure où il est nécessaire que seul le gaz d'intérêt soit présent dans le réacteur, un gaz dilué dans un autre, ou une réaction entraînant la formation de gaz fausse les variations de pression enregistrées.

5) Conclusions & Perspectives

Dans ce travail, des valeurs répétables et comparables de solubilité du CO₂ ont été obtenues dans un montage manométrique pour Li-K, Li-Na, Li-Na-K and Na-K, pour des températures entre 450 °C et 850 °C. Les données brutes ont été traitées par calcul pour tenir compte du gradient important de température au sein du réacteur de mesure, afin d'obtenir les valeurs les plus précises et cohérentes possibles. Les meilleurs eutectiques ont été Li-K et Li-Na, présentant à 650 °C des solubilités de l'ordre de 10⁻¹ mol.atm⁻¹.L⁻¹. Il en ressort principalement que la solubilité augmente avec la température, et que la teneur en lithium a tendance à la favoriser. Cela peut s'expliquer par la facile dissociation du carbonate de lithium en son oxyde conjugué, qui peut dès lors réagir avec le CO₂ pour régénérer le carbonate, et par une possible stabilisation d'intermédiaires pyrocarbonates. Des énergies de solvation ont été déduites, et même si les valeurs de solubilité en elles-mêmes ne coïncident pas avec la littérature, les énergies sont en accord ce qui peut montrer que les tendances observées sont cohérentes. Une publication sur ces résultats dans *Journal of the Electrochemical Society* figure en Annexe E.

Des perspectives possibles de ce travail sont de s'intéresser à la solubilité dans Li₂CO₃ pur, afin de confirmer l'évolution par rapport au lithium. Il sera important, dans le cas de la co-électrolyse, de maîtriser également la solubilité de l'eau et de H₂, produit de sa réduction, dans les carbonates fondus.

Références

- [1] Y. Kanai, K. Fukunaga, K. Terasaka, S. Fujioka, Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column, *Chemical Engineering Science* 100 (2013) 153–159.
- [2] H. Teng, S.M. Masutani, C.M. Kinoshita, G.C. Nihous, Solubility of CO₂ in the ocean and its effect on CO₂ dissolution, *Energy Conversion and Management* 37 (1996) 1029–1038.
- [3] G. Hong, J. Jacquemin, M. Deetlefs, C. Hardacre, P. Husson, M.F. Costa Gomes, Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion, *Fluid Phase Equilibria* 257 (2007) 27–34.
- [4] P.E. Field, Gas Solubility in Molten Salts, in: J. Braunstein, G. Mamantov, G.P. Smith (Eds.) *Advances in Molten Salt Chemistry*, Springer, Boston, 1975, 75–120.
- [5] J. P. Frame, E. Rhodes, and A. R. Ubbelohde, Solubility of gases in nitrate melts, *Transactions of the Faraday Society* 57 (1961) 1075–1077.
- [6] T. Nishina, Y. Masuda, and I. Uchida, Gas solubility and diffusivity of H₂, CO₂ and O₂ in molten alkali carbonates, in: M.L. Saboungi, H. Kojima, J. Duruz, D. Shores (Eds.), *Proceedings of the international symposium on molten salt chemistry and technology*, The Electrochemical Society, 1993, 424–435.
- [7] Y. Kanai, K. Terasaka, S. Fujioka, K. Fukunaga, Absorption of Carbon Dioxide at High Temperature with Molten Alkali Carbonate Using Bubble Column Reactor, *Journal of Chemical Engineering of Japan* 52 (2019) 31–40.
- [8] D. Bratland, K. Grjotheim, C. Krohn, K. Motzfeldt, On the solubility of CO₂ in molten alkali halides, *Acta Chemica Scandinavica* 20 (1966) 1811-1826.
- [9] R.E. Andresen, Solubility of Oxygen and Sulfur Dioxide in Molten Sodium Sulfate and Oxygen and Carbon Dioxide in Molten Sodium Carbonate, *Journal of The Electrochemical Society* 126 (1979) 328–334.
- [10] P. Claes, B. Thirion, J. Glibert, Solubility of CO₂ in the molten Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol %) eutectic mixture at 800°C, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 141–146.

- [11] P. Claes, D. Moyaux, and D. Peeters, Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (43.5:31.5:25.0 mol-%) Eutectic Mixture at 973 K I. Experimental Part, *European Journal of Inorganic Chemistry* 1999 (1999) 583–588.
- [12] G. H. J. Broers, Survey of Basic Research on Fuel Cells with Fused Carbonate Electrolytes, Internal Rept. 69-0667/1272-7211, Centraal Technisch Instituut TNO, Appeldoorn, 1969.
- [13] A.J. Appleby, Solubilities of Oxygen and Carbon Monoxide in Carbonate Melts, *Journal of The Electrochemical Society* 127 (1980) 1655–1659.
- [14] C.Y. Yuh and J. R. Selman, Polarization of the Molten Carbonate Fuel Cell Anode and Cathode, *Journal of The Electrochemical Society* 131 (1984) 2062–2069.
- [15] A. Carof, F.-X. Coudert, D. Corradini, D. Lesnicki, E. Desmaele, R. Vuilleumier, Carbon species solvated in molten carbonate electrolyser cell from first-principles simulations, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 15008–15023.
- [16] D. Corradini, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier, Carbon dioxide transport in molten calcium carbonate occurs through an oxo-Grothuss mechanism via a pyrocarbonate anion, *Nature Chemistry* 8 (2016) 454–460.
- [17] H. Keppler, Water solubility in carbonatite melts, *American Mineralogist* 88 (2003) 1822–1824.
- [18] D.I. Foustoukos, B.O. Mysen, The structure of water-saturated carbonate melts, *American Mineralogist* 100 (2015) 35–46.
- [19] D. Chery, Approche prévisionnelle de la valorisation électrochimique du CO_2 dans les carbonates fondus, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2015).
- [20] 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, *Environmental Science & Technology* 50 (2016) 10588–10595.
- [21] G.J. Janz, M.R. Lorenz, Equilibrium Dissociation Pressures of Molten Lithium Carbonate, *Journal of Chemical & Engineering Data* 9 (1964) 94–95.

- [22] M. Cassir, G. Moutiers, J. Devynck, Stability and Characterization of Oxygen Species in Alkali Molten Carbonate: A Thermodynamic and Electrochemical Approach, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 3114–3122.
- [23] M. Cassir, B. Malinowska, W. Peelen, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, Identification and electrochemical characterization of in situ produced and added reduced oxygen species in molten Li₂CO₃ + K₂CO₃, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 433 (1997) 195–205.
- [24] M. Yoo, S-J. Han, J-H. Wee, Carbon dioxide capture capacity of sodium hydroxide aqueous solution, *Journal of Environmental Management* 114 (2013) 512–519.
- [25] G. J. Janz and M. R. Lorenz, Solid-Liquid Phase Equilibria for Mixtures of Lithium, Sodium, and Potassium Carbonates, *Journal of Chemical & Engineering Data* 6 (1961) 321–323.

**Chapitre IV : Etude électrochimique des
systèmes de CO₂ et H₂O dans les carbonates
fondus & influence des hydroxydes**

1) Rappels : oxoacidité et système du CO₂

Afin de réaliser une étude électrochimique et d'obtenir des informations sur les réactions et leurs potentiels, il est important de bien maîtriser le milieu d'étude. Les carbonates fondus sont soumis à l'équilibre d'autodissociation suivant :



L'équilibre (1') correspond à l'équilibre (1) sous forme ionique. Ainsi, il est possible de manière analogue aux solutions aqueuses, de considérer une échelle d'acidité, définie par Lux et Flood. Celle-ci n'est pas fixée par rapport à l'activité du proton H⁺ mais celle de l'ion oxyde O²⁻. On définit ainsi une échelle d'oxoacidité, et un oxoacide est une espèce capable de capter un ion oxyde, une oxobase étant capable de céder un ion oxyde. Ainsi, le CO₂ est un oxoacide et le CO₃²⁻ son oxobase conjuguée. A partir de cette définition, des diagrammes potentiel-oxoacidité peuvent être établis, par analogie aux diagrammes de Pourbaix. Ces derniers ont déjà été établis dans des travaux précédents au laboratoire [1-3].

A partir de l'équilibre d'autodissociation, on peut écrire une constante K* en fonction de l'activité des espèces :

$$K^* = \frac{a(M_2O)P(CO_2)}{a(M_2CO_3)P^0} \quad (2)$$

L'activité du sel étant fixe, on considère alors une constante conditionnelle K_d^{*} :

$$K_d^* = K^* * a(M_2CO_3) \quad (3)$$

Le paramètre d'intérêt p(O²⁻) est lié à cette constante conditionnelle par :

$$p(O^{2-}) = -\log(a(O^{2-})) = -\log(a(M_2O)) = pK_d^* + \log(P(CO_2)) \quad (4)$$

Notons que pK_d^{*} représente le domaine d'oxoacidité accessible. La limite acide correspond à une pression de CO₂ fixée arbitrairement à 1 bar, et la limite basique traduit la précipitation de l'oxyde le plus stable.

Enfin, au lieu de représenter conventionnellement le diagramme de variation du potentiel en fonction du pouvoir oxoacide p(O²⁻), on le trace préférentiellement en fonction de P(CO₂), la pression de CO₂ étant un paramètre facilement contrôlable.

Les couples considérés dans ce travail sont CO₂/C, CO₂/CO, CO/C, H₂O/H₂, et leurs potentiels sont donnés par rapport à une référence O²⁻/O₂ (ici, le sel d'étude étant Li-K ce sera donc Li₂O/O₂ car l'oxyde de lithium précipite en premier). Les calculs sont effectués à l'aide de la base de données du NIST-JANAF [4], et la formule utilisée est la suivante :

$$\Delta_r G^0 = -n F E^0 \quad (5)$$

Avec $\Delta_r G^0$ l'enthalpie libre standard de réaction en J.mol⁻¹, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday (96485 C.mol⁻¹) et E⁰ le potentiel standard en V.

Le tableau 1 récapitule les réactions considérées et l'expression générale de leur potentiel de Nernst associé, en remplaçant l'activité de l'ion oxyde à l'aide de la relation (4).

Tableau 1- Couples considérés pour le diagramme potentiel-oxoacidité.

Couple	Réaction	Potentiel
O ²⁻ /O ₂	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 e^-$	$E_{O^{2-}/O_2} = E_{O^{2-}/O_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \left(\frac{P(O_2)^{1/2}}{a(O^{2-})} \right) = 0$
CO ₂ /CO	$CO_2 + 2 e^- \rightarrow CO + O^{2-}$	$E_{CO_2/CO} = E_{CO_2/CO}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \left(\frac{P(CO_2)^2}{P(CO)} \right) + \frac{2,3RT}{2F} pK_d^*$
CO/C	$CO + 2 e^- \rightarrow C + O^{2-}$	$E_{CO/C} = E_{CO/C}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log(P(CO_2)P(CO)) + \frac{2,3RT}{2F} pK_d^*$
CO ₂ /C	$CO_2 + 4 e^- \rightarrow C + 2 O^{2-}$	$E_{CO_2/C} = E_{CO_2/C}^0 + \frac{6,9RT}{4F} \log(P(CO_2)) + \frac{2,3RT}{2F} pK_d^*$
H ₂ O/H ₂	$H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$	$E_{H_2O/H_2} = E_{H_2O/H_2}^0 + \frac{2,3RT}{2F} \log \left(\frac{P(H_2O)}{P(H_2)} \right) + \frac{2,3RT}{2F} \log(P(CO_2)) + \frac{2,3RT}{2F} pK_d^*$

Dans le tableau ci-dessus, R est la constante des gaz parfaits (ici en J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température en K, F la constante de Faraday, E le potentiel en V et E⁰ le potentiel standard en V.

Un diagramme réalisé pour nos conditions d'étude, c'est-à-dire dans l'eutectique Li-K à 650 °C, est présenté en figure 1.

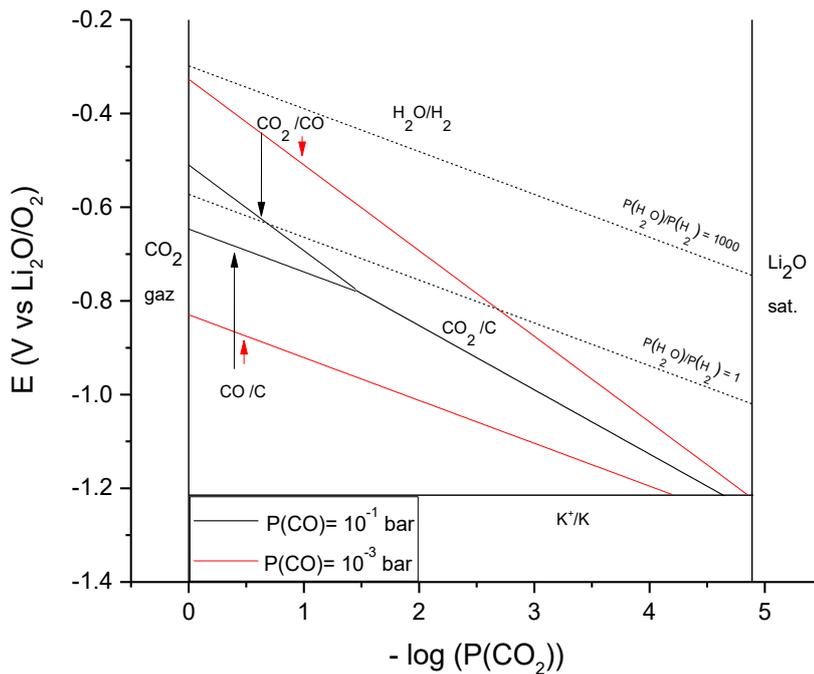


Fig. 1- Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour Li-K (62:38 mol%) à 650 °C [4].

Il ressort de ce diagramme que le CO_2 est réductible en CO plutôt dans des conditions oxoacides, sinon il se réduit en C. La fenêtre de cette réduction est d'autant plus importante que la pression de CO est faible. En effet, on observe pour une pression de CO de 10^{-3} bar qu'elle a lieu dans presque toutes les conditions d'oxoacidité. En revanche, il est important de noter que la réduction de CO_2 en CO et celle de CO en C (conditions oxoacides) ou de CO_2 en C (conditions oxobasiques) sont proches, particulièrement pour de hautes pressions de CO. Pour une pression de 10^{-1} bar, la différence est en effet au mieux d'environ 150 mV.

Ainsi, un milieu oxoacide est souhaitable pour l'obtention de CO. Ceci est également vrai pour l'obtention d'hydrogène, car bien que l'eau se réduise sur toute la gamme d'oxoacidité, les potentiels sont moins cathodiques en conditions oxoacides.

En ce qui concerne la réduction du CO_2 , deux mécanismes ont été mis en évidence sur électrode d'or [5-8] :

Mécanisme 1



Mécanisme 2



De récents travaux au laboratoire ont permis de confirmer que dans l'eutectique Li-K à 650 °C sur électrode de platine, le mécanisme en présence est le Mécanisme 1 [9].

Enfin, quelques informations sont également disponibles sur l'aspect spéciation. Il a été évoqué dans un précédent chapitre que le CO₂ et le CO peuvent former d'autres intermédiaires dans les carbonates fondus [10, 11].



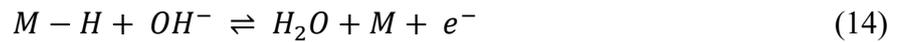
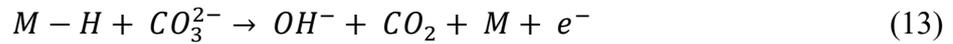
Même si le CO₂ peut être sous forme pyrocarbonate (C₂O₅²⁻) 20 % du temps, l'ion n'a qu'une durée de vie de quelques ps d'après une étude théorique récente par dynamique moléculaire [10]. Les oxalates (C₂O₄²⁻) semblent eux stables même si la réaction (11) n'a pas lieu spontanément. Enfin, un travail par spectroscopie Raman dans l'eutectique Li-Na a aussi révélé que l'ion CO₄²⁻ et l'ion HCO₄⁻ sont des espèces actives [12]. Le cas de la spéciation de l'eau sera traité ultérieurement.

2) Système de H₂O

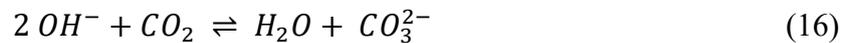
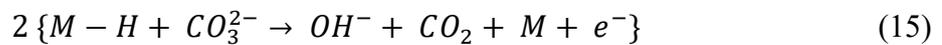
Afin de réaliser la co-électrolyse de CO₂ et H₂O, il est nécessaire de maîtriser le mécanisme réactionnel de réduction de l'eau dans les carbonates fondus. Celui-ci a été étudié par quelques

chercheurs dans la littérature *via* le mécanisme inverse, c'est-à-dire l'oxydation de l'hydrogène [13-16]. Trois principaux mécanismes ont été retenus, proposés par Ang et Sammels, Jewulski et Suski, et White et Twardoch.

Le premier, proposé par Ang et Sammels [17], est :



Un autre mécanisme suggéré par Jewulski et Suski [18] est :



White et Twardoch [14, 15] se sont intéressés au comportement de l'eau dans plusieurs sels fondus (carbonates, sulfates, nitrates). Dans l'eutectique ternaire Li-Na-K à 460 °C, ils ont observé sur une électrode d'or la réduction de l'eau puis 2 pics de réoxydation, par voltampérométrie cyclique. En ajoutant des hydroxydes, ils n'ont pas observé de différences sur les voltammogrammes dans leurs conditions, et ont proposé un mécanisme réactionnel impliquant des intermédiaires HCO_3^- .



En appliquant le principe de réversibilité microscopique, le mécanisme de réduction de l'eau dans les carbonates fondus serait l'inverse de celui de l'oxydation de l'hydrogène [13].

Nishina *et al.* ont étudié l'oxydation de H_2 dans l'eutectique Li-K à 650 °C, sur diverses électrodes métalliques, par des techniques de voltampérométrie cyclique, de spectroscopie d'impédance et de coulométrie [16]. En confrontant leurs résultats aux trois mécanismes proposés dans la littérature, ils ont conclu que l'oxydation de H_2 dans leurs conditions se déroule suivant le mécanisme 2 proposé par Jewulski et Suski [18].

Frangini *et al.* ont étudié la réduction de l'eau dans l'eutectique ternaire Li-Na-K, sur électrode d'or, pour des températures entre 500 °C et 600 °C [13]. A partir d'analyses par

voltampérométrie cyclique, ils ont trouvé que pour des températures inférieures à 550 °C, le mécanisme met en jeu des hydrogénocarbonates, et au-delà de 550 °C, il implique des intermédiaires hydroxyde. Des prévisions de concentration de chaque espèce à l'équilibre montrent que la concentration en hydrogénocarbonate devient négligeable après 550 °C en faveur des hydroxydes. Enfin, les travaux de White et Twardoch étant effectués à 460 °C, il semble logique que ceux-ci aient considéré des hydrogénocarbonates.

Weewer a étudié par voltampérométrie cyclique la réduction de H₂O, dans Li-K à 650 °C sur or, et a observé que les pics d'oxydation du H₂ et du CO se situaient presque au même potentiel [19].

En effet, la thèse de V. Chauvaut confirme, dans Li-Na et à 650 °C, sur or, qu'il y a deux pics d'oxydation très proches vers -1 V vs Ag/Ag⁺ [20]. Ceux-ci ont été séparés en notant que le potentiel du couple H₂O/H₂ ne varie pas avec la vitesse de balayage mais que celui de CO₂/CO varie bel et bien. Ainsi, le pic le plus cathodique a été attribué à H₂ et le plus anodique à CO.

3) Influence électrochimique des hydroxydes

a) Les hydroxydes fondus

Les hydroxydes fondus sont un type spécifique de sels fondus, qui présentent des températures de fusion usuellement plus basses comparées aux autres grandes familles (chlorures, carbonates, fluorures) [21]. Par exemple, les hydroxydes alcalins simples fondent autour de 350 °C et cette valeur peut encore être abaissée en formant des eutectiques [21]. Ils ont d'abord été utilisés pour obtenir du sodium ou du potassium par électrolyse de la soude ou de la potasse par Davy en 1807, ce qui a débouché sur des procédés industriels comme le procédé Castner. De plus, ils servent aussi pour des réactions de fusion alcaline (dissolution et extraction de composés depuis des verres ou des céramiques) ou pour des synthèses d'oxydes [22-29]. Comme expliqué par la suite, ils ont aussi été considérés pour des applications en tant qu'électrolytes dans des systèmes de pile à combustible. Ces sels ont donc été étudiés d'un point de vue fondamental et expérimental, pour leurs propriétés chimiques, catalytiques [21, 29-36] ou électrochimiques [31, 37-42]. Il est important de noter qu'en plus d'un point de fusion faible, les hydroxydes fondus ont des conductivités élevées [21]. NaOH à 427 °C a une conductivité

deux fois plus élevée que NaNO_3 , à la même température, et environ égale à celle de Na_2CO_3 à 907 °C [21]. Le tableau 2 présente quelques données sur les principaux hydroxydes alcalins fondus.

Tableau 2- Données sur quelques hydroxydes alcalins fondus [21, 30, 36].

Espèce	Point de fusion (°C)	Masse volumique à 427 °C (g.cm^{-3})	Conductivité à 427 °C ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
NaOH	318	1,733	3,07
KOH	360	1,705	2,68
NaOH-KOH (51-49 mol%)	170	1,754 (415 °C)	1,699 (428 °C)
LiOH	462	1,398 (477 °C)	2,42 (477 °C)

La réactivité redox dans ces sels passe également par l'anion oxyde. Ainsi, le concept d'oxoacidité de Lux et Flood est également utilisé, de manière analogue aux carbonates, en se basant sur l'équilibre d'autodissociation suivant :



Les hydroxydes fondus ont fait l'objet de recherches en tant que tel pour le craquage de l'eau, fondamentalement par l'exploration de matériaux d'électrode [39], ou directement en analysant la production d'hydrogène [43]. Le principal défi est que pour des températures plus élevées les cinétiques sont meilleures et le potentiel d'électrolyse plus bas, mais l'efficacité est inférieure car les hydroxydes se déshydratent, et la réduction de superoxydes entre en jeu. Les meilleurs candidats comme électrolyte sont le LiOH et le BaOH, qui restent hydratés à plus haute température. Une efficacité coulombienne de 88 % a été reportée dans LiOH fondu à 500 °C [43].

Beaucoup de travaux se sont en revanche focalisés sur l'utilisation des hydroxydes fondus dans les DCFC. Les DCFC, ou *Direct Carbon Fuel Cell*, Pile à Combustible à Carbone Direct, sont des systèmes convertissant l'énergie chimique en énergie électrique en utilisant du carbone solide comme combustible, avec une efficacité théorique d'environ 100 %, contrairement aux piles à combustible classiques (80-90 %) [44]. La réaction globale est :



La cathode est souvent un contenant métallique en fonte, dans lequel se trouve l'électrolyte et l'anode peut être du carbone ou une grille de nickel contenant du carbone. Un bullage est ajouté pour améliorer le transport d'oxygène à la cathode. Un schéma de DCFC est en figure 2.

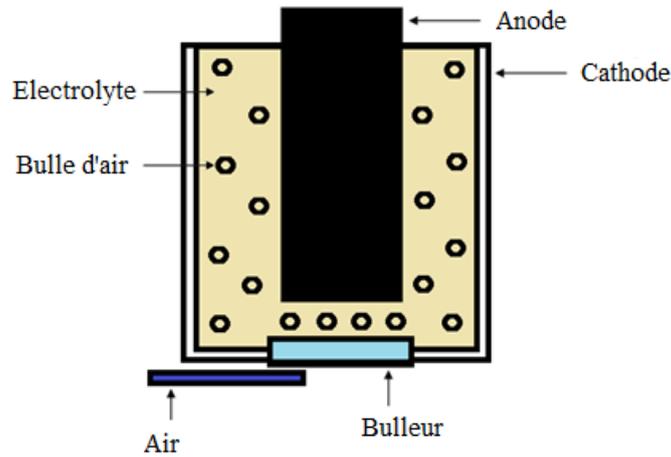
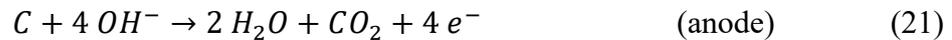
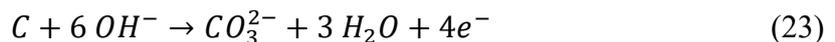


Fig. 2- Schéma de DCFC.

Dans les DCFC utilisant les hydroxydes fondus, les équations électrochimiques sont :



Zecevic *et al.* ont obtenu une densité de courant maximale dépassant 250 mA.cm⁻² et une puissance maximale de 180 mW.cm⁻², en opérant cependant à 630 °C [45]. L'influence de paramètres comme la température, la nature de l'électrolyte, le type de combustible et les matériaux ont aussi été étudiés dans la littérature [44]. En revanche, le problème est que les hydroxydes peuvent réagir, chimiquement ou électrochimiquement, comme montré par Goret et Trémillon [46, 47] :



L'introduction d'eau est bénéfique en ce sens : elle empêche la dissociation des hydroxydes et donc les réactions (16) et (23). Elle améliore aussi la conductivité ionique, réduit la corrosion *via* la diminution de la concentration en espèces oxygénées (oxydes, peroxydes, superoxydes) dans le milieu [44, 45]. Cependant, cet effet de l'eau nécessite des températures de 650 °C ou

plus [45]. Une pression de CO₂ faible est également préférable pour inhiber la réactivité oxoacidobasique [48]. Enfin, il reste des points à améliorer comme la structure du carbone pour une réactivité optimale ou encore diminuer la corrosion due à l'électrolyte [49].

b) Les hydroxydes dans les MCFC

Les hydroxydes sont des espèces qui connaissent un intérêt croissant de par leur présence dans les systèmes MCFC. En effet, comme l'eau est un gaz d'entrée côté hydrogène, il y a, similairement aux carbonates/dioxyde de carbone, l'équilibre oxoacide/oxobase (19) précédemment introduit. Les hydroxydes peuvent alors réagir avec le CO₂ par la réaction (16). Cela montre qu'une pression d'eau suffisante permet l'existence et la stabilisation d'hydroxydes dans les conditions MCFC. Même si cela pouvait être prévu, ce n'est que récemment que leur rôle a été montré dans la littérature. En effet, certaines études montrent que les ions hydroxyde contribuent aux performances MCFC dans certaines conditions [50, 51]. Pour des atmosphères humides pauvres en CO₂, pour des densités de courant élevées et/ou haute utilisation de CO₂, la MCFC peut fonctionner en utilisant les hydroxydes comme porteurs de charge, avec les carbonates. Rosen *et al.* [50] ont remarqué que l'utilisation réelle de CO₂, obtenue par bilan de matière *via* GC, en conditions de capture du carbone, était plus faible comparée à leurs calculs. Sur la figure 3, ils ont représenté le taux d'utilisation réel *vs* simulé, et ont observé que l'utilisation de CO₂ est la plus faible pour une atmosphère pauvre en CO₂ (2%). La différence était aussi large pour de hautes densités de courant, et pour des atmosphères riches en eau. En revanche, elle était négligeable pour une atmosphère avec 17 % de CO₂. En s'intéressant aux variations d'OCP, ils ont observé une déviation par rapport au potentiel de Nernst attendu en conditions pauvres en CO₂, ce qui indique qu'un autre phénomène a lieu. Enfin, des expériences de bilan de masse sur l'eau ont montré, toujours dans les cas pauvres en CO₂, que la quantité d'eau recueillie est plus faible à la cathode et plus élevée à l'anode.

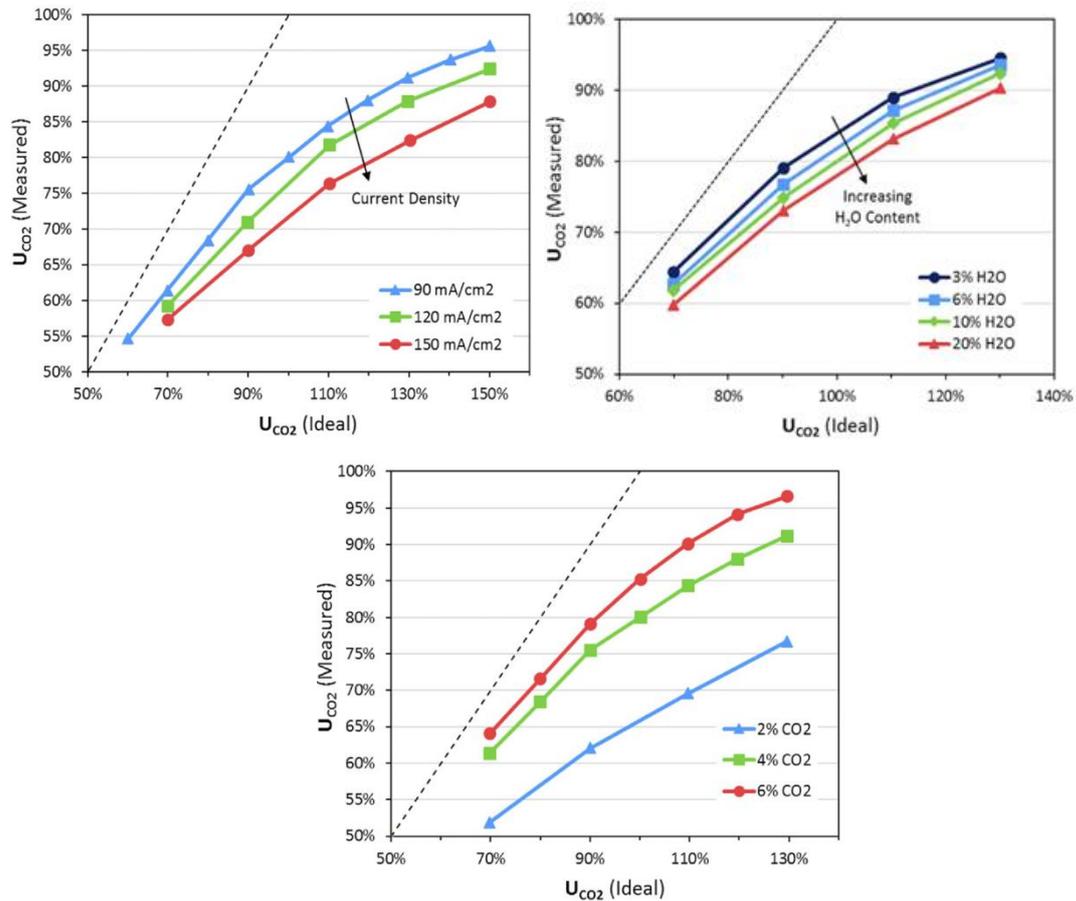


Fig. 3- Variation de l'utilisation de CO₂ mesurée en fonction du taux calculé, pour différentes densités de courants, diverses quantités d'eau et de CO₂ [50].

Toutes ces tendances indiquent que l'eau est corrélée à un autre porteur de charge dans des atmosphères pauvres en CO₂. Ce porteur n'est autre que l'ion hydroxyde, dont il a été prouvé qu'il est le principal ion hydraté dans les conditions considérées, notamment à 650 °C [13]. De plus, Evans *et al.* [52] ont aussi observé du transport d'hydroxydes dans les carbonates fondus en atmosphères humides. La figure 4 récapitule les réactions qui ont lieu à l'anode et la cathode pour les deux porteurs de charge possibles.

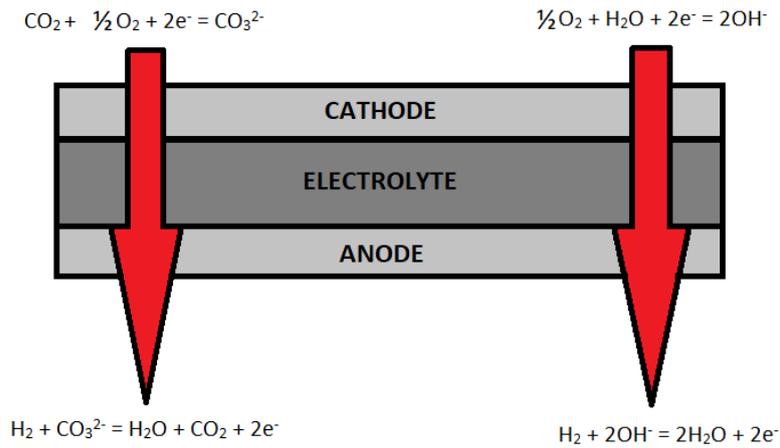


Fig. 4- Fonctionnement de la MCFC, retracé à partir de [50].

Audasso *et al.* ont ensuite proposé un modèle à deux anions pour mieux décrire la MCFC dans son fonctionnement [51]. Dans ce cas, le courant est distribué dans deux circuits équivalents différents, carbonate et hydroxyde, comme illustré en figure 5.

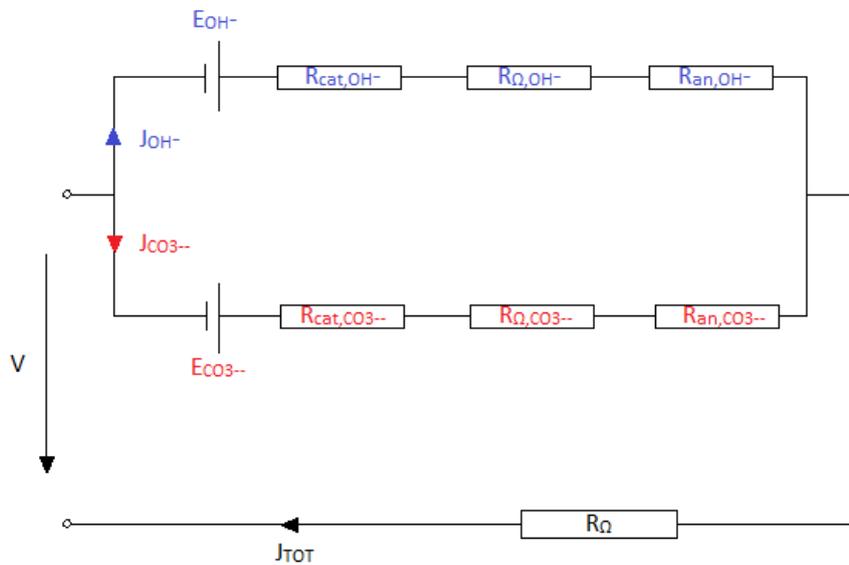


Fig. 5- Circuit équivalent du fonctionnement MCFC, retracé à partir de [51].

Le rôle des hydroxydes dans le mécanisme de réduction de l'eau a déjà été discuté, mais ce n'est pas la seule réaction où ils peuvent avoir une influence. Dans la MCFC, la réaction cathodique de réduction de l'oxygène est :



Le mécanisme de cette réaction a été très analysé dans la littérature [53-55] et trois principaux mécanismes ont été proposés : le *Superoxide Path* (SOP), le *Peroxide Path* (POP) et potentiellement le *Peroximonocarbonate Path* (POCP).

Superoxide Path :



Peroxide Path :



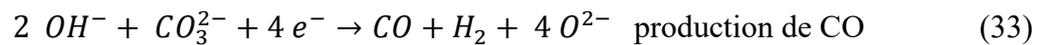
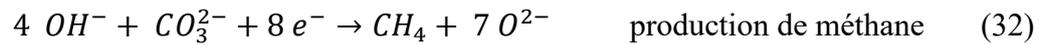
Peroximonocarbonate Path (hypothétique) :



Comme l'oxygène moléculaire n'est pas stable dans ces sels fondus, ces mécanismes impliquent des espèces oxygénées réduites comme les superoxydes ou les peroxydes. Dans la majorité des cas, la diffusion du CO₂ domine la réaction [56]. Des groupes de recherche ont observé, expérimentalement [57, 58] comme par modélisation [56], un effet de l'eau sur la réaction cathodique : la présence de vapeur d'eau diminue la résistance à la diffusion apparente du CO₂ et augmente le transport de masse apparent. Ce comportement est logique, puisque comme vu précédemment l'eau est un accepteur d'ions oxyde, liée à son oxobase conjuguée OH⁻ par la réaction (19), et peut être réobtenue par la réaction (16) inverse. Il y a alors coexistence des réactions (19) inverse et (1) inverse pour neutraliser l'ion oxyde.

Dans une MCFC, la présence d'eau à la cathode améliore bien les performances, de par un potentiel et une densité de puissance plus élevés et une impédance de cellule plus faible [58].

Quelques groupes de recherche ont récemment proposé la co-électrolyse directe de CO₂ et H₂O *via* la réduction des carbonates et des hydroxydes. Dans ce cas, des hydroxydes alcalins comme LiOH, NaOH et KOH sont utilisés comme additifs dans les carbonates fondus, comme source d'hydrogène, et du gaz de synthèse, du méthane, voire d'autres hydrocarbures sont générés [59-62]. Dans ces électrolytes mixtes carbonates/hydroxydes, les réactions électrochimiques ont été proposées comme suit :



Notons que la réaction (33) correspond à la co-électrolyse décrite plusieurs fois précédemment, mais écrite en version oxobasique. L'électrolyte peut être régénéré grâce aux réactions (19) inverse et (1) inverse.

L'ion oxyde peut aussi être oxydé:



Les réactions globales, en tenant compte de la régénération de l'électrolyte, seraient donc :



Ces réactions ont été observées dans un montage à deux électrodes, avec une cathode en Fe et une anode en Ni, comme montré en figure 6 pour une obtention de gaz de synthèse [60].

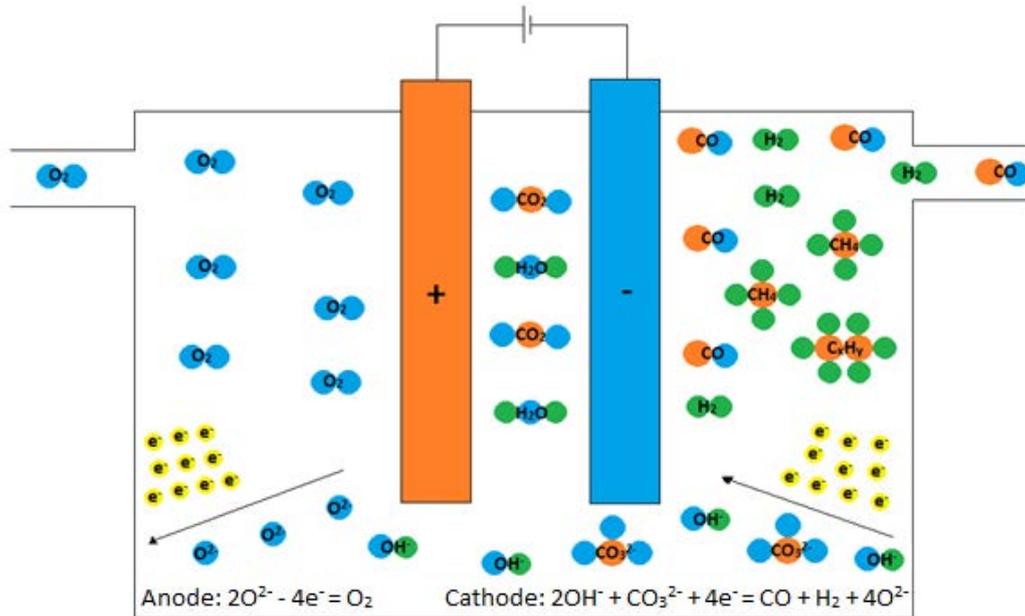


Fig. 6- Schéma du système d'électrolyse, retracé à partir de [60].

L'effet de différents paramètres (température, nature de l'électrolyte, nature de l'hydroxyde considéré, potentiel d'électrolyse) a été étudié pour une meilleure efficacité selon la nature du produit souhaité [59-62].

4) Objectifs de ce travail

Le mécanisme réactionnel de réduction du CO₂ dans les carbonates fondus ayant été élucidé, il s'agit ici de s'intéresser à celui de la réduction de l'eau ainsi que du rôle des hydroxydes, dans l'optique de la mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et de H₂O. Dans notre cas, l'eutectique choisi est Li-K à 650 °C, eutectique classique de la MCFC, qui présente la meilleure solubilité du CO₂. L'additif hydroxyde est LiOH, pour deux raisons : il reste hydraté à plus haute température, et le contre-ion lithium peut aussi contribuer à la solubilité. L'électrode de travail est le platine, de par la répétabilité des courbes électrochimiques ainsi que sa relative stabilité dans le milieu considéré. Ce choix a déjà été fait précédemment au laboratoire pour des études fondamentales [3, 9].

La réduction de l'eau, comparée à celle du CO₂, l'oxydation des produits de ces réactions, et l'éventuelle réactivité des hydroxydes ont donc été étudiées d'un point de vue fondamental sur une électrode de platine. Enfin, l'influence des hydroxydes sur la conductivité a été étudiée par spectroscopie d'impédance.

5) Etude électrochimique

a) Oxydation des produits de réduction de CO₂ et H₂O

Afin d'identifier clairement les espèces liées à la réduction de H₂O ou de CO₂, des expériences électrochimiques ont été réalisées dans des atmosphères gazeuses contenant des proportions variées de CO₂, H₂O et d'un gaz inerte (Ar). Les réactions d'intérêt pour la co-électrolyse sont données ci-dessous.



Dans un premier temps, une atmosphère contenant un mélange H₂O/Ar (70/30 mol%) a été considérée, afin d'observer la réduction de l'eau et l'oxydation de l'hydrogène produit. Comme observé sur la figure 7, le voltammogramme cyclique montre que la réduction de l'eau à une électrode de platine est difficile à analyser en raison de l'absence d'une vague bien définie. C'est également le cas sur électrode d'or. En revanche, deux pics d'oxydation apparaissent sur le balayage retour, un vers -1,1 V vs Ag⁺/Ag (A₁) et l'autre vers -0,5 V vs Ag⁺/Ag (A₂). Ces deux pics peuvent être attribués à l'oxydation de l'hydrogène formé par réduction de l'eau, ce qui est cohérent avec des études sur l'oxydation de H₂ dans la littérature sur or ou platine [16, 19, 20]. En effet, il n'y a pas d'autre réactif en présence et le potentiel limite cathodique de -1,8 V vs Ag⁺/Ag est trop faible pour considérer une éventuelle réduction conséquente des carbonates à une électrode de platine [9]. De plus, il n'y a pas de pic de réoxydation de C, et aucun dépôt solide n'a été observé sur l'électrode.

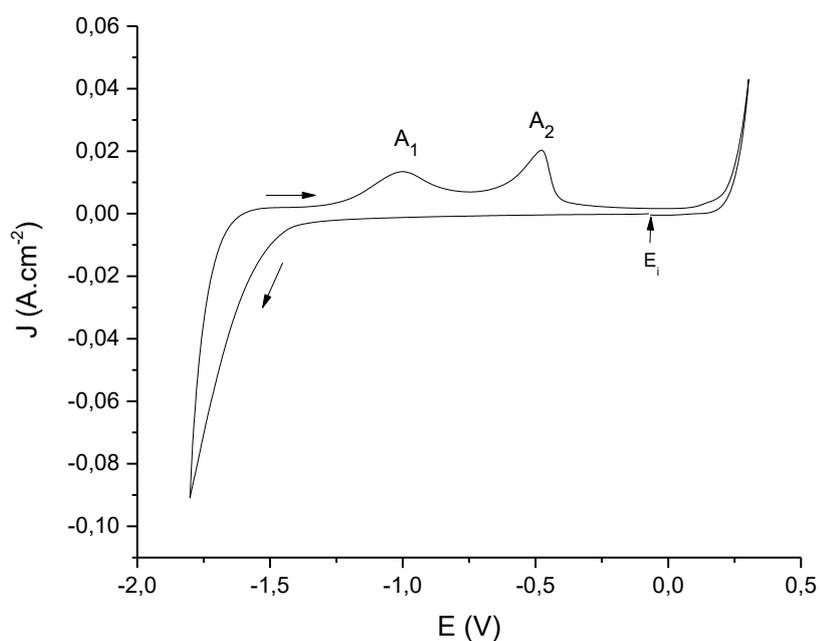


Fig. 7- Voltampérogramme cyclique sur Pt dans Li-K sous 70 mol% H₂O/30 mol% Ar à 650 °C. Vitesse de balayage 100 mV s⁻¹.

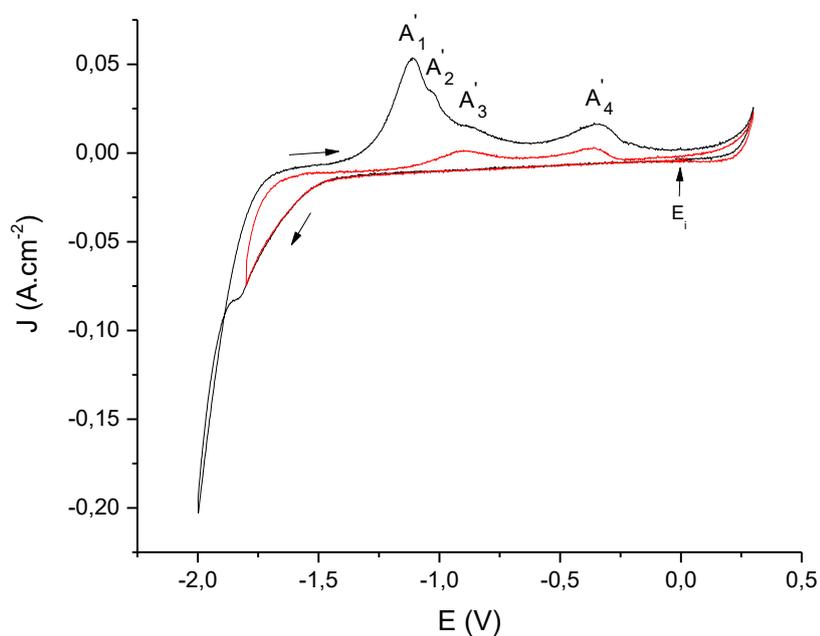


Fig. 8- Voltampérogramme cyclique sur Pt dans Li-K sous 100 mol% CO₂ à 650 °C. Vitesse de balayage 100 mV s⁻¹. Potentiel limite cathodique de -1,8 V (rouge) et -2 V (noir) vs Ag⁺/Ag.

Un exemple de dépôt de carbone, qui a tendance à avoir lieu en conditions oxobasiques mais qui peut être obtenu dans tous les cas si les potentiels de réduction sont suffisamment négatifs, est donné en figure 8, sous 100 % CO₂. A un potentiel limite cathodique de -2 V vs Ag⁺/Ag, il est possible d'observer l'intersection du balayage aller et retour, ce qui indique un dépôt solide, avec un pic intense visible à -1,1 V vs Ag⁺/Ag (A'₁) et un plus petit à -1 V vs Ag⁺/Ag (A'₃), le pic le plus intense n'apparaissant pas lorsque le potentiel limite en réduction est moins cathodique. Ce pic est attribué à l'oxydation de C, comme le met en avant la littérature [63]. Le doublet A'₁ et A'₂ pourrait être dû à deux oxydations différentes du carbone à la surface polycristalline de l'électrode de Pt. A un potentiel limite de réduction de -1,8 V vs Ag⁺/Ag, les deux pics correspondant à l'oxydation de C disparaissent et seuls ceux liés à l'oxydation de CO sont observables (ici A'₃ vers -0,9 V vs Ag⁺/Ag et A'₄ vers -0,4 V vs Ag⁺/Ag). Dans de précédentes études en conditions similaires, sur or comme platine, ces deux phénomènes ont été attribués à CO_{sol}/CO_{2sol} (oxydation de CO soluble) et CO_{ads}/CO_{2ads} (oxydation de CO adsorbé) respectivement [9, 64]. Ces systèmes apparaissent aussi pour un potentiel limite de -2 V vs Ag⁺/Ag.

Concernant les pics d'oxydation de la figure 7, attribués à l'hydrogène, une étude complémentaire par voltammétrie linéaire (LSV) a été menée directement sous hydrogène pour confirmer cette hypothèse. Celle-ci est donnée en figure 9. En effectuant un balayage directement dans le sens de l'oxydation, deux pics apparaissent à -1 V vs Ag⁺/Ag (A₁) et -0,5 V vs Ag⁺/Ag (A₂, avec épaulements). Une voltammétrie linéaire similaire peut être obtenue sur or, donc les phénomènes ne sont pas liés au platine, et lorsque la même expérience est réalisée en l'absence d'hydrogène, aucun pic n'est visible. La figure 10 présente l'évolution de l'intensité des pics observés en fonction de la vitesse de balayage.

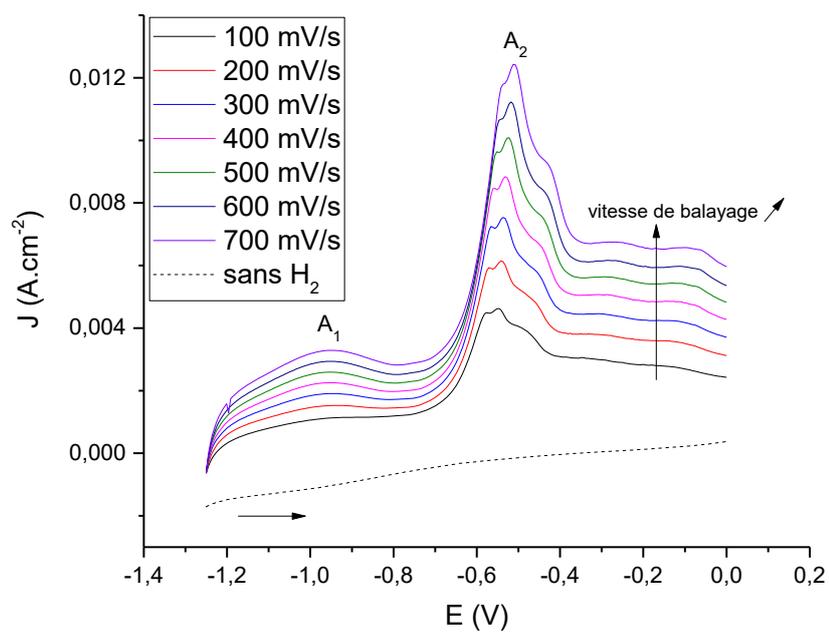


Fig. 9- LSV sur Pt pour différentes vitesses de balayage sous 64 mol% H₂/20 mol % H₂O/16 mol % Ar.
La ligne de base est obtenue en l'absence de H₂: 20 mol% H₂O/80 mol% Ar.

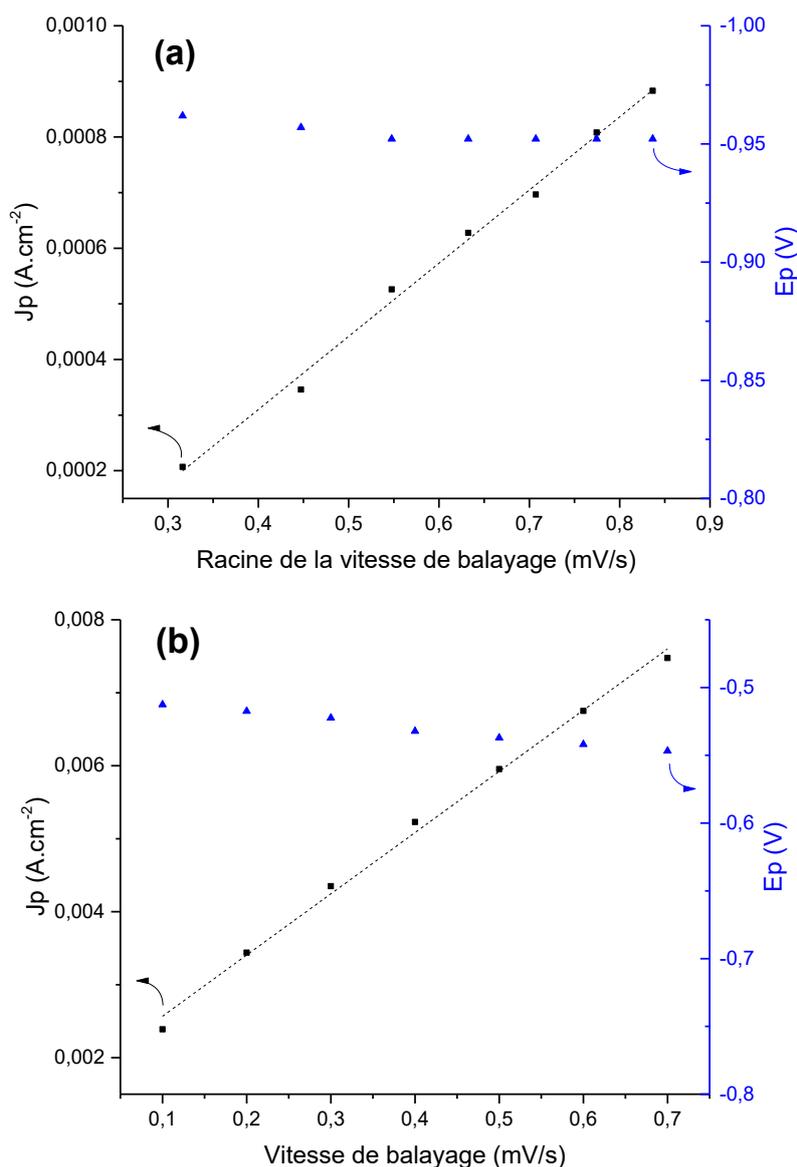


Fig. 10- Evolution des potentiels et densités de courant des deux pics, avec (a) le premier (A_1 vers -1 V vs Ag^+/Ag) et (b) le second pic (A_2 vers $-0,5$ V vs Ag^+/Ag).

Les deux potentiels de pic A_1 et A_2 varient légèrement avec la vitesse de balayage, indiquant très probablement des phénomènes quasi-rapides. L'intensité du premier pic varie linéairement avec la racine de la vitesse de balayage ($R^2 = 0,994$), alors que celle du second est linéaire en fonction de la vitesse de balayage ($R^2 = 0,995$). Ainsi, le premier pic A_1 correspond à un phénomène limité par la diffusion et le second A_2 à une espèce adsorbée. Les études précédentes n'attribuent qu'un pic vers $-1,1$ V (sur or ou platine) à l'oxydation de l'hydrogène, ce qui correspondrait au premier pic A_1 observé ici [16, 19, 20]. Ici, deux pics y sont liés, et les

variations avec la vitesse de balayage indiquent que le premier pic A₁ est l'oxydation de H₂ soluble, et le second A₂ celle de H₂ adsorbé.

Au vu des intensités obtenues, il semble que le pic A₁ de H₂ soluble soit difficile à visualiser sans une réduction préalable de l'eau, c'est-à-dire une formation d'hydrogène directement à l'électrode. La figure 7, sur laquelle ce pic est plus intense, va également dans ce sens.

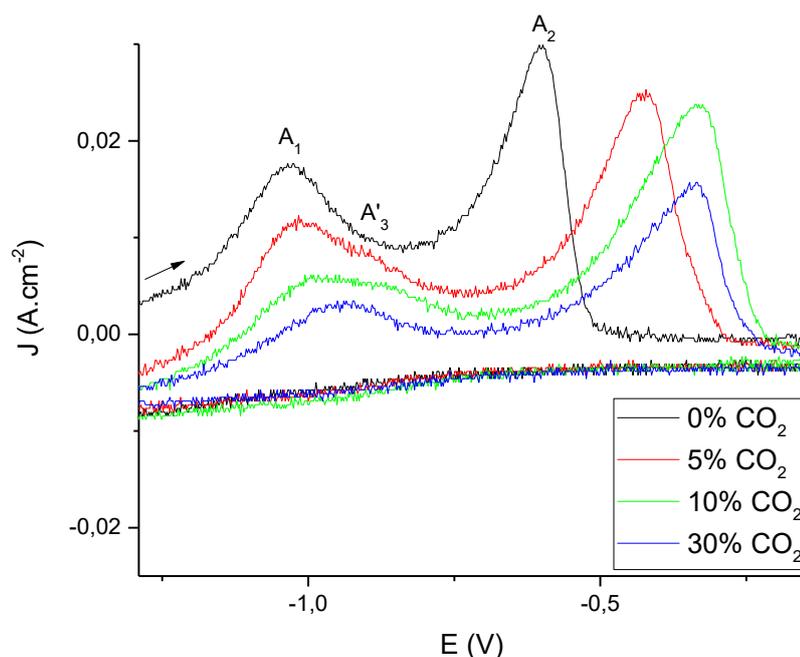


Fig. 11- Balayages retour de voltampérogrammes cycliques sur Pt à 100 mV/s sous 70 mol% H₂O et divers pourcentages molaires en CO₂, complétés avec de l'argon.

Enfin, une étude en présence d'eau et diverses quantités de CO₂ a été menée pour visualiser et séparer les pics de CO et de H₂, en figure 11. Dès qu'une petite quantité de CO₂ est ajoutée, 2 pics peuvent être distingués vers -1 V vs Ag⁺/Ag au lieu d'un, un pic A₃ apparaissant à un potentiel plus anodique. Ce dernier a été attribué au CO soluble dans la littérature [9].

En ce qui concerne le deuxième pic d'oxydation A₂, à 0 mol % de CO₂, il est clair qu'il s'agit du H₂ adsorbé vu précédemment. Dès que 5 % mol de CO₂ sont ajoutés, le pic se décale vers les potentiels anodiques. Cela pourrait être dû à l'effet de la pression de CO₂ sur le potentiel et l'oxydation de CO soluble qui a également lieu. Il est possible qu'il y ait une compétition entre les deux espèces pour l'adsorption à la surface de l'électrode.

Comme les pics d'oxydation observés vers -1 V attribués à C, H₂ et CO sont très proches, les études deviennent complexes et il est primordial de s'intéresser aux compositions gazeuses et à l'oxoacidité pour identifier les phénomènes. C'est pourquoi les recherches dans la littérature se sont focalisées soit sur la réduction de CO₂ (et réoxydation de C ou CO) [9, 63] soit l'oxydation de H₂ [16], et il a été mentionné que les voltammogrammes cycliques avec oxydation de H₂ ou de CO sont identiques [19].

Il faut ici revenir sur le diagramme potentiel-oxoacidité de la figure 1. Dans des conditions oxoacides, il est possible de réduire le CO₂ en CO et H₂O en H₂ à des potentiels relativement faibles. Il n'est pas possible de prédire quelle espèce se réduit en premier, car les potentiels dépendent respectivement des pressions de CO et H₂, qui sont la plupart du temps inconnues. Cependant, les deux réactions devraient se produire à des potentiels proches l'un de l'autre, sauf phénomènes cinétiques. Cela met une nouvelle fois en évidence la possibilité de co-électrolyse du CO₂ et du H₂O en gaz de synthèse. Les conditions oxoacides sont plus favorables thermodynamiquement, mais en conditions oxobasiques les deux réactions sont encore possibles, même si suivant la pression de CO, la réduction en carbone, indésirable dans notre cas, pourrait être plus favorisée.

Dans les conditions standard de l'anode MCFC (cathode MCEC), 64 mol% H₂/16 mol% CO₂/20 mol% H₂O, l'eau devrait se réduire thermodynamiquement à 0,69 V vs Li₂O/O₂ et dans ce cas le CO₂ se réduit avant sauf si la pression de CO est supérieure à 2,5 x 10⁻¹ bar. Le CO n'étant pas introduit dans la cellule, il paraît peu probable d'atteindre cette pression, la réduction du CO₂ doit donc se produire thermodynamiquement avant celle de l'eau.

b) Effet des hydroxydes

La présence des hydroxydes dans les MCFC et leur importance a été détaillée précédemment : intermédiaires de la réduction de l'eau, oxobase conjuguée, porteur de charge supplémentaire. Il est donc pertinent de s'intéresser à leur effet électrochimique et sur la conductivité ionique de l'électrolyte.

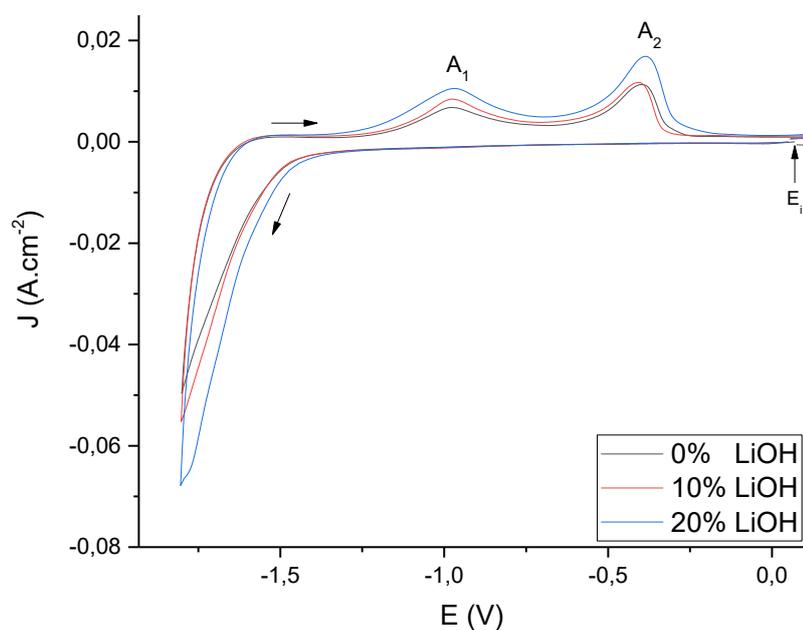


Fig. 12- Voltampérogrammes cycliques sur Pt à 100 mV/s sous 70 mol% H₂O/15 mol% CO₂.

Comme illustré sur la figure 12, des voltammétries cycliques réalisées dans les mêmes conditions pour différents teneurs en hydroxyde révèlent que les courants sont globalement exaltés. La réduction de l'eau doit en effet être favorisée par les hydroxydes présents dans le bain. Afin de s'assurer que l'ion hydroxyde est électroactif dans nos conditions de travail, une expérience a été réalisée en présence de CO₂ mais sans eau, comme présenté en figure 13.

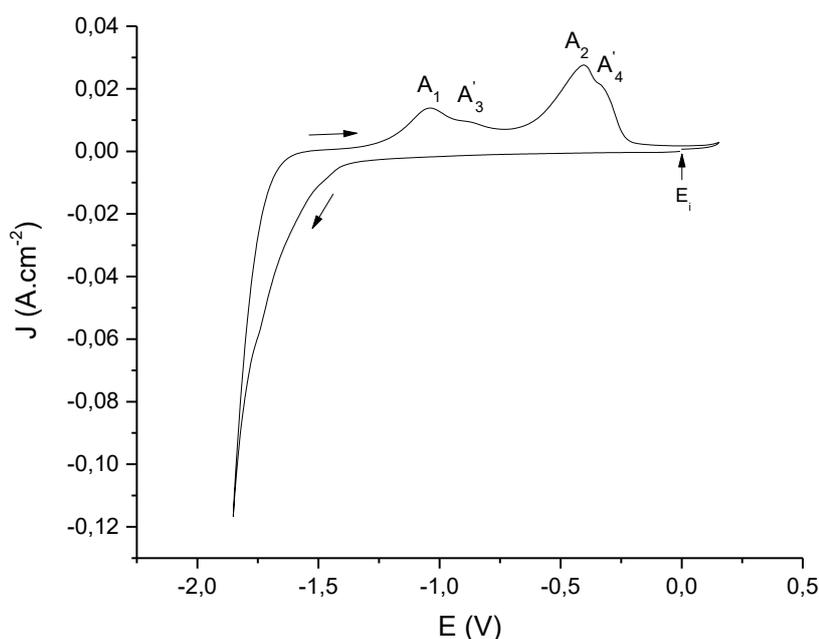


Fig. 13- Voltampérogramme cyclique sur Pt à 100 mV/s sous 100 mol% CO₂ juste après ajout de 40 mol% LiOH.

Les deux pics d'oxydation se dédoublent : les pics de l'hydrogène apparaissent. Le premier pic A₁ vers -1,1 V vs Ag⁺/Ag, est bien linéaire avec la racine de la vitesse de balayage, et la formation de carbone est exclue dans ces conditions. Cet hydrogène ne peut être obtenu que par réduction des hydroxydes, prouvant qu'ils sont électroactifs ici. Bien sûr, il est nécessaire que de l'eau soit présente dans l'atmosphère pour que les hydroxydes restent stables, faute de quoi la réaction (16) aura lieu en présence de CO₂.

Enfin, l'influence d'ajout d'hydroxydes sur la conductivité a été étudiée par spectroscopie d'impédance. Tout d'abord, il a été observé que l'atmosphère considérée n'a pas d'influence sur la conductivité. Ainsi, l'étude a été menée sous 30 mol% CO₂/15 mol% H₂O/55 mol% Ar. L'évolution de la conductivité en fonction de la quantité d'hydroxydes ajoutée se trouve en figure 14.

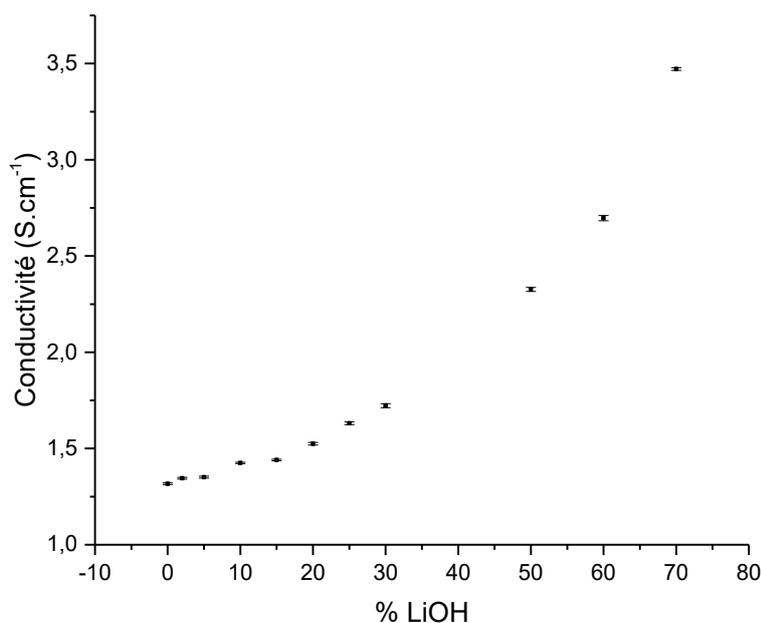


Fig. 14- Evolution de la conductivité avec le pourcentage molaire de LiOH ajouté dans Li-K à 650 °C.

La conductivité augmente bien avec l'ajout de LiOH, grâce à la grande mobilité et petite taille des ions lithium et hydroxyde. Cette variation est d'autant plus marquée pour des pourcentages plus élevés. La loi d'Arrhenius a été vérifiée pour chaque point afin d'observer l'évolution de la conductivité avec la température :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (39)$$

Avec σ la conductivité ionique (S.cm⁻¹), σ_0 un facteur pré-exponentiel (S.cm⁻¹), E_a l'énergie d'activation en J.mol⁻¹, R la constante des gaz parfaits en J.mol⁻¹.K⁻¹ et T la température en K. Un exemple est donné en figure 15.

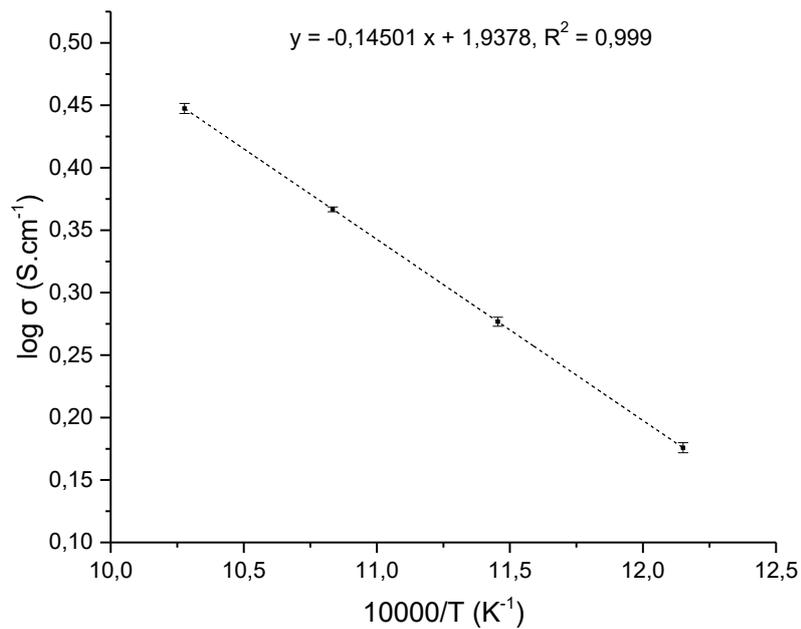


Fig. 15- Exemple de droite d'Arrhenius pour 50 mol% de LiOH dans Li-K.

A partir de la loi d'Arrhenius, des énergies d'activation ont été calculées. Elles sont présentées en figure 16.

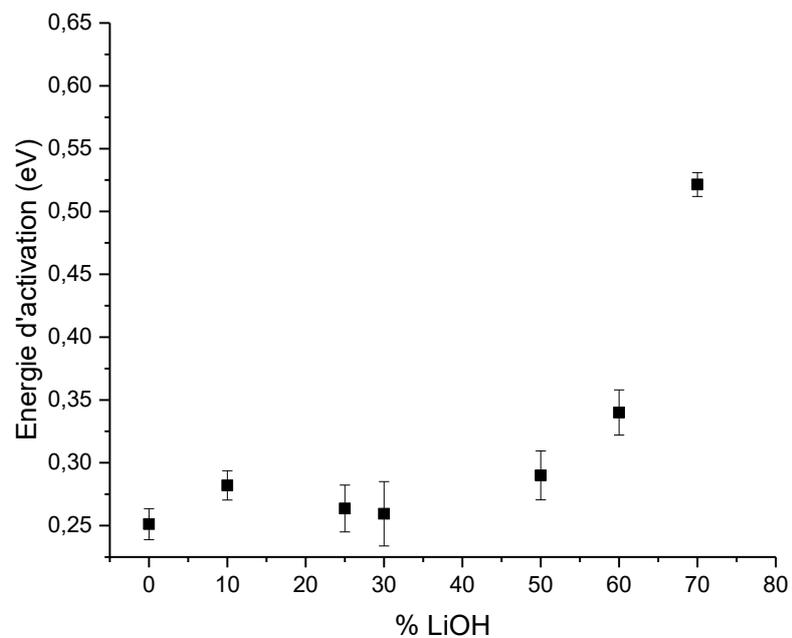


Fig. 16- Evolution des énergies d'activation en fonction du pourcentage molaire de LiOH ajouté dans Li-K.

Les énergies d'activation peuvent être considérées stables entre 0 mol% et 30 mol% de LiOH ajouté, les valeurs sont comprises entre 0,25 et 0,35 eV, et sont cohérentes avec la littérature sur les carbonates fondus [65]. A des teneurs plus importantes en LiOH, une augmentation peut être observée, avec un maximum de 0,52 eV atteint pour 70 mol% LiOH. Le bain est alors composé majoritairement d'hydroxydes et non plus de carbonates. Deux zones peuvent alors être distinguées : aux faibles ajouts de LiOH (de 0 mol% à 30 mol%) la conductivité augmente à énergie d'activation constante, alors que pour des ajouts plus importants, la conductivité comme l'énergie d'activation augmentent plus fortement. La première zone peut être due à l'effet de l'addition d'ion lithium, qui ne change pas le mécanisme global de conduction, et un effet de l'ion hydroxyde, plus gros, serait visible dans la seconde zone, où l'énergie d'activation est bien plus importante.

Il est alors souhaitable de limiter les ajouts d'hydroxydes, à moins de 30 mol%, pour ne pas altérer de façon significative le bain de base qui est l'eutectique Li-K (62:38 mol%) tout en améliorant la conductivité (jusqu'à 1,72 S.cm⁻¹ pour 30 mol% de LiOH ajoutés) et la réduction de l'eau. Cela ouvre la voie à l'utilisation directe d'un électrolyte mixte carbonate/hydroxyde dans le système MCFC/MCEC : non seulement cet électrolyte permettrait de meilleures performances dans les deux modes de par la conductivité accrue, mais surtout en mode MCEC la réduction de l'eau en serait favorisée.

6) Conclusions & Perspectives

Ce travail a eu pour objet d'analyser le comportement électrochimique des systèmes de l'eau et des hydroxydes dans Li-K à 650 °C, sur électrode de platine. Il ressort d'abord que la réduction de l'eau n'est pas facile à visualiser, c'est pourquoi notre réflexion s'est orientée vers les pics de réoxydation. L'hydrogène présente deux pics d'oxydation : une analyse avec la vitesse de balayage a montré qu'il s'agit d'hydrogène dissous ou adsorbé. Lorsque des atmosphères mixtes sont considérées, le monoxyde de carbone et même le carbone présentent des pics à des potentiels très proches, d'où l'importance d'analyser les conditions expérimentales pour attribuer les phénomènes observés.

Les hydroxydes sont une espèce très intéressante à étudier dans le cadre des MCFC/MCEC, en raison de leur rôle en tant qu'oxobase conjuguée de l'eau et contribution aux performances

comme porteur de charge, de leur rôle d'intermédiaire dans la réduction de l'eau et de leur réactivité comme source d'hydrogène en électrolyse. Leurs propriétés physico-chimiques (point de fusion peu élevé et conductivité importante) constituent des atouts supplémentaires.

Ainsi, l'ajout dans le bain de LiOH a pour effet d'exalter les courants observés, avec des pics d'oxydation plus importants. En l'absence d'eau, l'oxydation de l'hydrogène est observée, prouvant leur électroactivité, et appuyant leur rôle d'intermédiaire dans la réduction de l'eau. Enfin, l'analyse de conductivité en montage à deux électrodes montre une augmentation de celle-ci avec l'addition progressive de LiOH. Jusqu'à 30 mol% ajoutés, l'énergie d'activation est quant à elle constante. Les résultats de ce chapitre ont été valorisés dans deux articles, en Annexe E, publiés dans *Frontiers in Energy Research* et *Electrochimica Acta*.

L'influence des hydroxydes, tant en termes d'électrochimie que de conductivité, ouvre la perspective intéressante de l'utilisation d'un électrolyte mixte carbonate/hydroxyde dans les dispositifs MCFC/MCEC. La conductivité améliorée va de pair avec le travail sur la matrice, responsable de la majorité des pertes ohmiques, qui sera présenté dans le chapitre suivant. D'autres perspectives consistent à confirmer le mécanisme exact de la réduction de l'eau, et analyser plus finement l'importance du ratio eau/dioxyde de carbone sur la stabilité des hydroxydes.

Références

- [1] D. Chery, Approche prévisionnelle de la valorisation électrochimique du CO₂ dans les carbonates fondus, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (2015).
- [2] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view, *Electrochimica Acta* 160 (2015) 74–81.
- [3] H. Meskine, Electrolyse du CO₂ en milieu carbonates fondus. Etudes fondamentales et optimisation des performances électrochimiques. Fabrication d'une cellule d'électrolyse, Thèse de Doctorat, Chimie ParisTech (2020).
- [4] M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., Journal of Physical and Chemical Reference Data (1998) Monograph No. 9.
- [5] W.H.A. Peelen, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 763–769.
- [6] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, M. Cassir, Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 18706–18712.
- [7] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 12330–12339.
- [8] A. Meléndez-Ceballos, A. Brouzgou, C. Crapart, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Chronopotentiometric Approach of CO₂ Reduction in Molten Carbonates, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) H5175–H5182.
- [9] H. Meskine, V. Albin, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, Electrochemical investigations on CO₂ reduction mechanism in molten carbonates in view of H₂O/CO₂ co-electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 14944–14952.
- [10] A. Carof, F.-X. Coudert, D. Corradini, D. Lesnicki, E. Desmaele, R. Vuilleumier, Carbon species solvated in molten carbonate electrolyser cell from first-principles simulations, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 15008–15023.

- [11] D. Corradini, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier, Carbon dioxide transport in molten calcium carbonate occurs through an oxo-Grotthuss mechanism via a pyrocarbonate anion, *Nature Chemistry* 8 (2016) 454–460.
- [12] P. Zhang, T. Wu, K. Huang, Identification of Active Surface Species in Molten Carbonates Using in situ Raman Spectroscopy, *Frontiers in Energy Research* 9 (2021) 653527.
- [13] S. Frangini, C. Felici, P. Tarquini, A Novel Process for Solar Hydrogen Production Based on Water Electrolysis in Alkali Molten Carbonates, *ECS Transactions* 61 (2014) 13–25.
- [14] S.H. White, U.M. Twardoch, The electrochemical behaviour of solutions of molten ternary alkali carbonate mixture equilibrated with carbon dioxide-water mixtures at 460°C, *Electrochimica Acta* 29 (1984) 349–359.
- [15] S.H. White, U.M. Twardoch, The Behavior of Water in Molten Salts, *Journal of the Electrochemical Society* 134 (1987) 1080–1088.
- [16] T. Nishina, M. Takahashi, I. Uchida, Gas electrode reactions in molten carbonate media: IV. Electrode Kinetics and Mechanism of Hydrogen Oxidation in (Li+K)CO₃ Eutectic. *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 1112–1121.
- [17] P.G.P. Ang, A.F. Sammells, Influence of Electrolyte Composition on Electrode Kinetics in the Molten Carbonate Fuel Cell, *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 1287–1294.
- [18] J. Jewulski, L. Suski, Model of the isotropic anode in the molten carbonate fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry* 14 (1984) 135–143.
- [19] R. Weewer, Study of electrochemical processes and wetting phenomena at the molten carbonate fuel cell anode, Thèse de Doctorat, TU Delft (1991).
- [20] V. Chauvaut, Etude de matériaux à base de titane ou de cérium en vue de leur utilisation comme revêtements protecteurs des plaques bipolaires à l'anode des piles à combustible à carbonates fondus, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie (1998).
- [21] G. J. Janz, F. W. Dampier, G. R. Lakshminarayanan, P. K. Lorenz, R. P. T. Tomkins, Molten salts : volume 1, electrical conductance, density, and viscosity data, US National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 15 (1968).

- [22] H. Mori, Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 3461–3468.
- [23] D. Wang, J. Chu, J. Li, T. Qi, W. Wang, Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method, *Powder Technology* 232 (2012) 99–105.
- [24] J. Lee, G. F. Holland, Identification of a New Strontium Ni(III) Oxide Prepared in Molten Hydroxides, *Journal of Solid State Chemistry* 93 (1991) 267-271.
- [25] M. Xu, F. Wang, M. Zhao, S. Yang, X. Song, Molten hydroxides synthesis of hierarchical cobalt oxide nanostructure and its application as anode material for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 4876–4881.
- [26] L. Wang, K.F. Cai, Y.Y. Wang, J.L. Yin, H. Li, C.W. Zhou, Preparation and characterization of tetragonal-ZrO₂ nanopowders by a molten hydroxides method, *Ceramics International* 35 (2009) 2499–2501.
- [27] T. Minakawa, M. Kato, T. Noji, Y. Koike, Low-temperature synthesis of (Ba, K, Rb)BiO₃ using molten hydroxides, *Physica C: Superconductivity* 468 (2008) 1132–1134.
- [28] T. Lusiola, F. Bortolani, Q. Zhang, R. Dorey, Molten hydroxide synthesis as an alternative to molten salt synthesis for producing K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead free ceramics, *Journal of Materials Science*. 47 (2012) 1938–1942.
- [29] G. Gunnarson, Lifetime of sodium beta-alumina membranes in molten sodium hydroxide, Report of project supported by the USAF European office of Aerospace Research and development, N° FA8655-07-3064 (2009) 1-13.
- [30] P. Claes, J. Gilbert, Electrical Conductivity and Specific Mass of the Molten LiOH-LiNO₃, NaOH-NaNO₃, and KOH-KNO₃ Mixtures, *Journal of the Electrochemical Society* 132 (1985) 857–862.
- [31] N. Saïb, P. Claes, J. Glibert, Chemical and electrochemical behaviour in molten hydroxides. VII. Chromium species in sodium hydroxide, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 2089–2100.
- [32] D.D. Williams, J.A. Grand, R.R. Miller, The Reactions of Molten Sodium Hydroxide with Various Metals, *Journal of the American Chemical Society* 78 (1956) 5150–5155.

- [33] C. Moneuse, M. Cassir, C. Piolet, J. Devynck, Oxidative Coupling of Methane in Molten Barium Hydroxide at 800°C, *Applied Catalysis* 63 (1990) 67–76.
- [34] A.V. Lapshin, A.M. Germanskii, S.P. Bogdanov, Interaction of Boron Nitride with Molten Sodium Hydroxide, *Glass Physics and Chemistry* 30 (2004) 202–206.
- [35] L. Sang, M. Cai, Y. Zhao, N. Ren, Y. Wu, C. Burda, Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 140 (2015) 167–173.
- [36] C. Dauby, J. Glibert, P. Claes, Electrical conductivity and specific mass of the molten NaOH-KOH eutectic mixture, *Electrochimica Acta* 24 (1979) 35–39.
- [37] S. Zecchin, G. Schiavon, G. G. Bombi, Interdiffusion coefficient of water in molten hydroxides, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 50 (1974) 261–267.
- [38] P. Claes, F. Mernier, L. Wery, J. Glibert, Composition dependence of the oxoacidobasic properties of molten hydroxides, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 3999–4006.
- [39] F. Sher, N. K. Al-Shara, S. Z. Iqbal, Z. Jahan, G. Z. Chen, Enhancing hydrogen production from steam electrolysis in molten hydroxides via selection of non-precious metal electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 28260–28271.
- [40] M. H. Miles, Exploration of molten hydroxide electrochemistry for thermal battery applications, *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (2003) 1011–1016.
- [41] J. Goret, Réactions chimiques et électrochimiques dans les hydroxydes alcalins fondus, Thèse de Doctorat, Université de Paris (1966).
- [42] A. Eluard, Contribution à l'étude des propriétés chimiques et électrochimiques en solution dans les hydroxydes alcalins fondus, Thèse de Doctorat, Université de Paris (1970).
- [43] S. Licht, S. Liu, B. Cui, J. Lau, L. Hu, J. Stuart, B. Wang, O. El-Ghazawi, F.-F. Li, Comparison of Alternative Molten Electrolytes for Water Splitting to Generate Hydrogen Fuel, *Journal of The Electrochemical Society* 163 (2016) F1162–F1168.
- [44] A. Kacprzak, Hydroxide electrolyte direct carbon fuel cells—Technology review, *International Journal of Energy Research* 43 (2019) 65–85.

- [45] S. Zecevic, E. M. Patton, P. Parhami, Direct Carbon Fuel Cell With Molten Hydroxide Electrolyte, in 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Rochester, New York, USA (2004) 387–394.
- [46] J. Goret, B. Trémillon, Propriétés chimiques et électrochimiques en solution dans les hydroxydes alcalins fondus—IV. Comportement électrochimique de quelques métaux utilisés comme électrodes indicatrices. *Electrochimica Acta* 12 (1967) 1065–1083.
- [47] J. Goret, B. Trémillon, Propriétés chimiques et électrochimiques en solution dans les hydroxydes alcalins fondus—III. Complexes oxyde et acidité de quelques cations métalliques. *Bulletin de la Société Chimique de France* (1966) 2872.
- [48] K. Hemmes, M. Cassir, A Theoretical Study of the Carbon/Carbonate/Hydroxide (Electro-) Chemical System in a Direct Carbon Fuel Cell, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 8 (2011) 051005.
- [49] A. Kacprzak, R. Włodarczyk, Materials Selection and Construction Development for Ensuring the Availability and Durability of the Molten Hydroxide Electrolyte Direct Carbon Fuel Cell (MH-MCFC), *Materials* 13 (2020) 4659.
- [50] J. Rosen, T. Geary, A. Hilmi, R. Blanco-Gutierrez, C.-Y. Yuh, C.S. Pereira, L. Han, R.A. Johnson, C.A. Willman, H. Ghezal-Ayagh, T.A. Barckholtz, Molten Carbonate Fuel Cell Performance for CO₂ Capture from Natural Gas Combined Cycle Flue Gas, *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020) 064505.
- [51] E. Audasso, B. Bosio, D. Bove, E. Arato, T. Barckholtz, G. Kiss, J. Rosen, H. Elsen, R.B. Gutierrez, L. Han, T. Geary, C. Willman, A. Hilmi, C.Y. Yuh, H. Ghezal-Ayagh, New, Dual-Anion Mechanism for Molten Carbonate Fuel Cells Working as Carbon Capture Devices, *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020) 084504.
- [52] A. Evans, W. Xing, T. Norby, Electromotive Force (emf) Determination of Transport Numbers for Native and Foreign Ions in Molten Alkali Metal Carbonates, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) F1135–F1143.
- [53] A. J. Appleby, S. B. Nicholson, Reduction of oxygen in lithium-potassium carbonate melt, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 112 (1980) 71–76.
- [54] T. Nishina, I. Uchida, J. R. Selman, Gas Electrode Reactions in Molten Carbonate Media: V. Electrochemical Analysis of the Oxygen Reduction Mechanism at a Fully

- Immersed Gold Electrode. *Journal of the Electrochemical Society* 141 (1994) 1191–1198.
- [55] M. Cassir, G. Moutiers, J. Devynck, Stability and Characterization of Oxygen Species in Alkali Molten Carbonate: A Thermodynamic and Electrochemical Approach. *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 3114–3123.
- [56] E. Arato, E. Audasso, L. Barelli, B. Bosio, G. Discepoli, Kinetic modelling of molten carbonate fuel cells: Effects of cathode water and electrode materials, *Journal of Power Sources* 330 (2016) 18–27.
- [57] T. Nishina, S. Ohuchi, K. Yamada, I. Uchida Water effect on oxygen reduction in molten (Li+K)CO₃ eutectic, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 408 (1996) 181–187.
- [58] E. Audasso, L. Barelli, G. Bidini, B. Bosio, G. Discepoli, Molten Carbonate Fuel Cell performance analysis varying cathode operating conditions for carbon capture applications, *Journal of Power Sources* 348 (2017) 118–129.
- [59] Z. Li, Y. Yu, W. Li, G. Wang, L. Peng, J. Li, D. Gu, D. Yuan, H. Wu, Carbon dioxide electrolysis and carbon deposition in alkaline-earth-carbonate-included molten salts electrolyzer, *New Journal of Chemistry* 42 (2018) 15663–15670.
- [60] Y. Liu, D. Yuan, D. Ji, Z. Li, Z. Zhang, B. Wang, H. Wu, Syngas production: diverse H₂/CO range by regulating carbonates electrolyte composition from CO₂/H₂O via co-electrolysis in eutectic molten salts, *RSC Advances* 7 (2017) 52414–52422.
- [61] D. Ji, Z. Li, W. Li, D. Yuan, Y. Wang, Y. Yu, H. Wu, The optimization of electrolyte composition for CH₄ and H₂ generation via CO₂/H₂O co-electrolysis in eutectic molten salts, *International Journal of Hydrogen Energy* 44 (2019) 5082–5089.
- [62] H. Wu, D. Ji, L. Li, D. Yuan, Y. Zhu, B. Wang, Z. Zhang, S. Licht, A New Technology for Efficient, High Yield Carbon Dioxide and Water Transformation to Methane by Electrolysis in Molten Salts, *Advanced Materials Technologies* 1 (2016) 1600092.
- [63] H.V. Ijije, R.C. Lawrence, N.J. Siambun, S.M. Jeong, D.A. Jewell, D. Hu, G.Z. Chen, Electro-deposition and re-oxidation of carbon in carbonate-containing molten salts. *Faraday Discussions* 172 (2014) 105-116.

- [64] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, M. Cassir, Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 18706–18712.
- [65] V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, M. Cassir, Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten Li₂CO₃–K₂CO₃ modified by additives, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 19357–19364.

Chapitre V : Optimisation de la matrice

1) Le composant

a) Introduction

La matrice est un composant clé des cellules MCFC/MCEC : c'est un matériau solide et poreux qui immobilise l'électrolyte fondu. Elle sert également d'isolant électronique tout en maintenant la conduction ionique entre les électrodes. La figure 1 présente un exemple d'empilement électrode/matrice/électrolyte pour MCFC, *green sheet* désignant un feuillet tel qu'il a été synthétisé, avant son recuit.

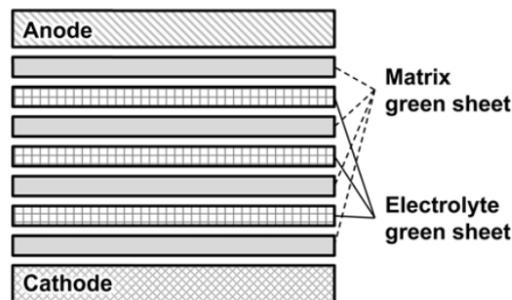


Fig. 1- Schéma d'un empilement MCFC [1].

Ce matériau, de par ses divers rôles, doit respecter certaines contraintes. Premièrement, au vu des hautes températures atteintes, ainsi que du caractère agressif des sels fondus, il est important de s'assurer de la stabilité chimique du matériau dans le milieu. Par ailleurs, il doit avoir une tenue mécanique importante afin d'éviter des problèmes de fissuration et maintenir une bonne étanchéité aux gaz, c'est-à-dire que les atmosphères cathodique et anodique ne se mélangent pas. La cellule aura ainsi une meilleure durabilité. Enfin, pour retenir l'électrolyte, la matrice doit présenter une certaine porosité, entre 50 % et 70 %.

Les principaux problèmes limitant la durée de vie des MCFC et liés à la matrice sont :

- La fissuration, comme mentionné précédemment. Celle-ci peut provenir d'une résistance mécanique insuffisante, mais également d'une différence de coefficient d'expansion thermique entre la matrice et l'électrolyte, ce qui génère des contraintes sur ces deux matériaux lors des cycles thermiques.
- Les problèmes de fuite de gaz, ou de croisement des gaz des atmosphères cathodique et anodique (*gas crossover*)

- Les pertes ohmiques, dues à la résistance interne des matériaux ou à leur faible conductivité ionique. La matrice compte en effet pour 70 % des pertes ohmiques [2].

Généralement, la matrice utilisée est α ou γ -LiAlO₂. La phase alpha est trigonale de groupe d'espace R-3m, stable à basse température et de masse volumique 3,401 g.cm⁻³, tandis que la phase gamma, stable à haute température, est quant à elle tétragonale, de groupe d'espace P4₁2₁2 et de masse volumique 2,615 g.cm⁻³. On peut d'ores et déjà remarquer la différence de masse volumique des deux formes allotropiques, et un schéma de la structure cristalline est fourni en figure 2.

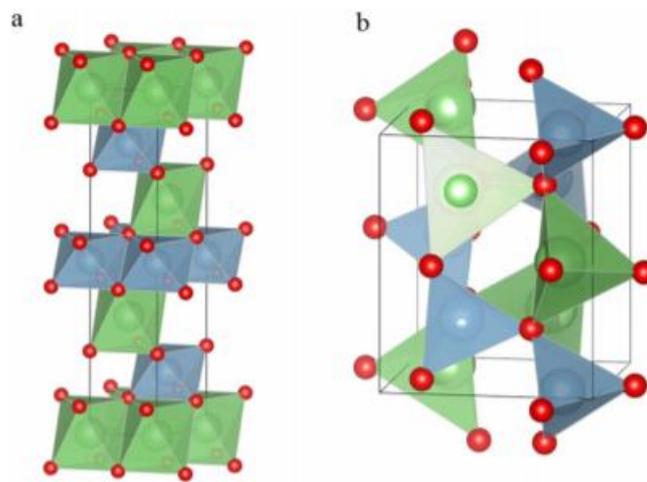


Fig. 2- Structure cristalline de la phase trigonale alpha (a) et de la phase tétragonale gamma (b) [3].

La littérature est assez controversée sur le choix de la phase la plus appropriée : en effet, d'une part la phase γ est mécaniquement supérieure et est la forme stable à haute température, comme montré sur le diagramme de phase en figure 3. C'est d'ailleurs pourquoi elle a été très utilisée aux débuts des recherches sur les matrices MCFC [2, 4].

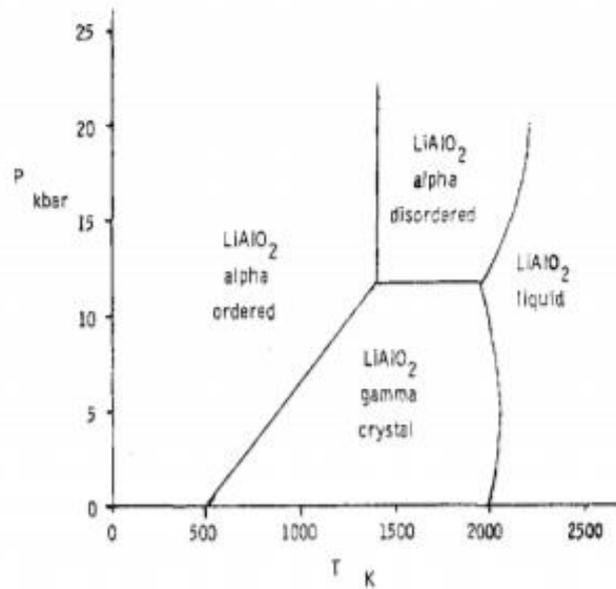


Fig. 3- Diagramme de phase de LiAlO_2 [5].

En revanche, des études ultérieures ont montré que la phase α était la plus stable chimiquement dans le milieu carbonates et que $\gamma\text{-LiAlO}_2$ avait tendance à se transformer pendant le fonctionnement de la cellule en $\alpha\text{-LiAlO}_2$ [6-9]. En réalité, cette question de stabilité de ces deux phases dépend également des atmosphères considérées, puisque Heo *et al.* ont montré que la phase γ était la plus stable pour des atmosphères à haute concentration en hydrogène. Ils ont ensuite appuyé cet argument par des considérations DFT [10]. Ainsi, dans ces conditions, c'est la phase alpha qui se transforme progressivement en phase gamma *in situ* et non l'inverse. Ceci serait dû à une meilleure adsorption d'hydrogène sur des surfaces de phase gamma par rapport à la phase alpha.

En prenant en compte les atmosphères MCFC et la température de 650 °C, il semblerait que la phase alpha soit la plus stable, car la transformation en phase gamma a principalement lieu à des températures supérieures à 700 °C et sans CO_2 [6]. Ce résultat a été confirmé dans Li-K par Terada *et al.* [11] qui ont testé la stabilité des deux phases sous air et sous CO_2 . Alors que sous CO_2 , aucune transformation de phase α en phase γ n'est soulignée, sous air, un grossissement des particules et une transformation progressive de la phase alpha en gamma sont observés à 725 °C.

En complément, Takizawa et Hagiwara rapportent que la taille des particules augmente pour la phase gamma et non pour la phase alpha dans Li-K à 650 °C et que la présence de CO_2 et des carbonates fondus explique la stabilité plus importante de $\alpha\text{-LiAlO}_2$. En effet, sous air, la phase

gamma devrait être plus stable si l'on se réfère aux diagrammes de phase [7]. Pourtant, ils maintiennent que la phase gamma sous CO₂ reste gamma et ne se transforme pas. Le tableau 1 ci-dessous résume leurs résultats, pour des phases pures comme des mélanges de phases. Les petites particules sont considérées de l'ordre du micron, les grandes de l'ordre de la dizaine de microns, $i \rightarrow i$ indique un grossissement des particules de la phase i , $i \rightarrow j$ indique une transformation de phase de i en j , X et O correspondent respectivement à une absence ou présence du phénomène.

Tableau 1- Conditions de transitions de phase et de croissance des particules [7].

Atmosphère	Phase	Taille de particules	α -LiAlO ₂		γ -LiAlO ₂	
			$\alpha \rightarrow \alpha$	$\alpha \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \alpha$
Air	Simple	-	X	O	O	X
CO ₂	Simple	-	O	X	O	X
CO ₂	Mixte	Petite ($\alpha=\gamma$)	O	X	O	X
CO ₂	Mixte	Grande ($\alpha=\gamma$)	X	X	X	O
CO ₂	Mixte	$\alpha > \gamma$	X	X	X	O
CO ₂	Mixte	$\gamma > \alpha$	X	O	X	X

Tanimoto *et al.* ont directement utilisé la matrice dans les cellules MCFC, toujours dans Li-K, pour des temps allant jusqu'à 40000 h [12]. Ils ont également observé la transformation de phase $\gamma \rightarrow \alpha$.

Fujita *et al.* [8] ont analysé la possible dégradation de matrices γ -LiAlO₂ dans Li-Na, et n'ont pas trouvé de différences notables après expérience par rapport à Li-K, y compris sur la taille des particules. La nature de l'eutectique considéré n'aurait donc pas une grande influence sur la stabilité, et les matrices gamma se dégraderaient dans tous les cas.

Tomimatsu *et al.* [6] ont analysé l'évolution de mélanges équimolaires des deux phases. Ils ont trouvé qu'à taille de particules égales la phase alpha devenait majoritaire dans les conditions MCFC, mais que pour des particules de gamma bien plus grandes que les alpha, la phase gamma devenait majoritaire. Dans ce cas, les petites particules alpha sont soumises à des mécanismes de dissolution/précipitation, similairement à un mûrissement d'Ostwald. Ce résultat est bien en accord avec le tableau 1.

Pourtant, Cheng *et al.* ont avancé qu'un mélange équimolaire de phase alpha et gamma gardait ce ratio dans les conditions MCFC [13]. Par ailleurs, les recherches continuent encore sur la phase gamma : récemment Baron *et al.* ont synthétisé puis testé une matrice γ -LiAlO₂ dans une cellule MCFC utilisant Li-K, et aucune perte de performance n'a été enregistrée dans la pile pendant 1000 h, même si ce temps reste relativement court par rapport aux tests de durabilité mentionnés précédemment [14].

Même si certains résultats sont assez divergents sur le sujet, le principal matériau utilisé actuellement est ainsi α -LiAlO₂. En résumé, la phase alpha serait *a priori* stable à basse température ($\leq 650^\circ\text{C}$), à atmosphères riches en CO₂ et faibles en hydrogène, et la phase gamma inversement à haute température ($>650^\circ\text{C}$), à atmosphères faibles en CO₂ et riches en H₂. La figure 4 illustre en partie ce point. En effet, on y observe l'évolution d'un mélange équimolaire des deux phases, à taille de particule égale, suivant les conditions de température et de pression de CO₂. La ligne en pointillés y sépare le domaine où chacune des phases est majoritaire.

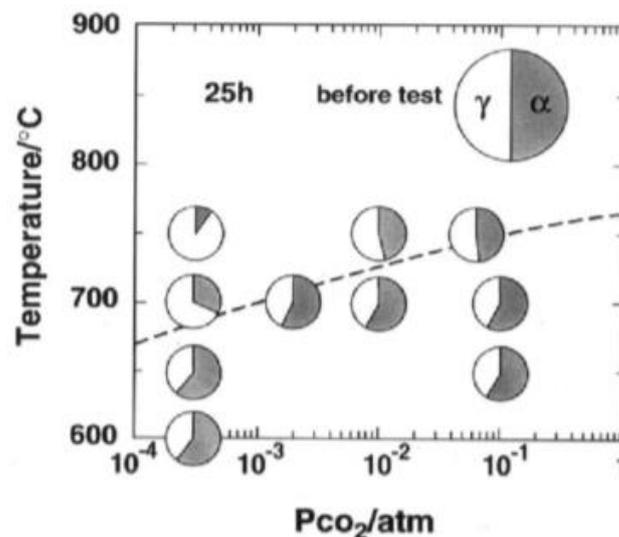


Fig. 4- Effet de la température et de la pression de CO₂ sur le ratio α/γ à taille de particule égale [6].

La littérature considère que pour une percolation puis bonne retenue de l'électrolyte, la matrice doit présenter une porosité entre 50 et 70 % et une taille de pore inférieure à 1 μm [9]. Bien sûr, il est important de trouver un compromis entre porosité et résistance mécanique, afin d'éviter toute fissuration tout en maintenant l'électrolyte.

b) Voie de synthèse

La mise en forme de la matrice se fait principalement par une méthode appelée *tape-casting*, ou coulage en bande. Cela consiste à mélanger de la poudre céramique à des agents liant et plastifiant ainsi que des solvants. Des dispersants et additifs anti-mousse sont également parfois utilisés. Ces espèces sont mélangées par broyage à billes dans un ordre donné et pendant un certain temps pour obtenir des encres visqueuses homogènes. Ces dernières sont ensuite étalées sur un substrat avec une lame d'une épaisseur donnée.

Plusieurs approches ont été proposées dans la littérature, utilisant des solvants aqueux [15-17] ou organiques, comme le toluène ou la butanone [18-20]. Des formulations avec des solvants plus respectueux de l'environnement ont été considérées pour les travaux sur la matrice au laboratoire.

Conformément à la littérature, le polyvinyl butyral (PVB) et polyéthylène glycol (PEG) ont été choisis comme liant et plastifiant.

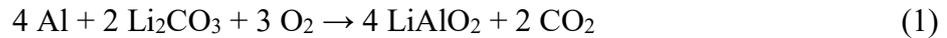
c) Renforcement

Afin d'améliorer la résistance mécanique de la matrice et donc sa durée de vie, plusieurs approches se sont fondées sur l'utilisation d'additifs renforçant la microstructure de la matrice. Parmi ces possibles renforts, des alliages métalliques, des céramiques sous diverses morphologies, des particules larges de métaux et des particules de LiAlO_2 .

Arendt et Curran ont proposé des alliages principalement à base de Fe, avec Cr, Al et Co, sous plusieurs morphologies comme des grilles (*mesh*) ou des fibres [21] ; tandis que Kim *et al.* ont utilisé un fil grillagé d'acier qui a donné une matrice stable [22]. En revanche, la majorité de la littérature s'est focalisée sur le renfort par des particules ou des fibres céramiques.

En ce qui concerne les particules, elles jouent sur le renforcement de la matrice en stoppant la propagation des fissures. Les composés principalement considérés ont été LiAlO_2 , Al_2O_3 , Al + source de lithium comme Li_2CO_3 ou LiOH. Deux brevets ont été déposés aux Etats-Unis sur l'obtention de matrices satisfaisantes par ajout de particules d'alumine ou d'aluminate de lithium [23, 24]. Il s'agissait de grosses particules de taille supérieure à 50 microns.

Nous avons utilisé des particules d'aluminium avec Li_2CO_3 [19] ; dans ce cas, l'aluminium réagit avec le carbonate de lithium suivant la réaction :



Ceci permet de reformer le matériau de base de la matrice qui est l'aluminate de lithium. Pour ne pas consommer de l'électrolyte, ce qui réduirait la durée de vie et les performances d'une MCFC, une source de lithium comme ici Li_2CO_3 est ajoutée pour compenser.

Par rapport aux fibres, LiAlO_2 et Al_2O_3 ont été utilisés de par le passé. Elles agissent différemment des particules sur le renforcement, par deux mécanismes : les fissures sont alors attirées par les fibres et se propagent parallèlement ou perpendiculairement à celles-ci, et l'interface fibre/matrice améliore la résistance au cisaillement [25].

Il a été avancé que les fibres de LiAlO_2 étaient plus stables par rapport à Al_2O_3 qui se corroderait dans les carbonates fondus [26]. En réalité, l'alumine réagit également de manière similaire à l'aluminium, selon la réaction :



Nirasawa *et al.* ont utilisé des fibres de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans une matrice $\alpha\text{-LiAlO}_2$, multipliant par 7 la résistance mécanique de leur matériau, et atteignant des valeurs de contrainte maximale à la flexion extrêmement élevées de plus de $2 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$ [27]. En revanche, leur matrice de base était déjà très résistante.

Hyun *et al.* [26] ont utilisé des fibres d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans une matrice $\gamma\text{-LiAlO}_2$ et ont observé après immersion dans les carbonates pendant 100 h à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ qu'elles devenaient $\gamma\text{-LiAlO}_2$ également. Il se pourrait que la phase de la poudre de base influe sur ces réactions, et que comme la poudre était $\gamma\text{-LiAlO}_2$, la phase obtenue a été la même.

Récemment, une approche nouvelle en utilisant de la mousse d'Al a été reportée [28], fournissant des résultats très prometteurs, comme l'augmentation d'un facteur 9 de la résistance à la flexion pour atteindre $0,2 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$.

Cependant, peu de résultats comparables pour divers additifs existent par manque de tests mécaniques, de différences de pourcentages de renforts ajoutés, et par manque dans certains cas de tests de durabilité.

2) Objectifs de ce travail

Parmi les composants nécessaires à la mise en place d'une pile à combustible à carbonates fondus, seul l'électrolyte était fabriqué au laboratoire, et des recherches préliminaires avaient été menées pour synthétiser la matrice.

L'objectif de ce travail a été de synthétiser une matrice de façon autonome au laboratoire, et de l'optimiser pour pallier ses possibles défauts.

Premièrement, cette optimisation passe par une élaboration satisfaisante et reproductible, donc les paramètres du coulage en bande ont été étudiés. Une analyse ATG/DSC a été effectuée pour mettre au point un programme thermique de recuit avec paliers.

Ensuite, deux additifs ont été choisis pour ajouter à cette matrice : de la poudre d'aluminium et des fibres d'alumine. En effet, il a été montré que les particules d'Al constituent un excellent additif qui améliore drastiquement les propriétés mécaniques et donc également la longévité de la MCFC [4, 19]. Puisque ces particules se lithient *in situ* et forment LiAlO_2 , une comparaison directe avec les fibres d' Al_2O_3 est possible car celles-ci forment également du LiAlO_2 en réagissant avec Li_2CO_3 .

Diverses teneurs en particules d'Al ont été testées, et une comparaison avec les fibres d'alumine effectuée. Ces échantillons de matrice ont été synthétisés avec et sans carbonate de lithium, de manière à observer les effets de l'additif seul, puis du résultat de la lithiation *in situ*.

Les matrices ont été caractérisées par DRX et MEB, puis testées mécaniquement en flexion 3 points et leur porosité a été calculée par pesée puis comparaison de masse volumique. La meilleure matrice a enfin été testée dans la cellule MCFC/MCEC, ce qui sera vu dans le chapitre VI.

3) Etude des paramètres de synthèse

Plusieurs recettes pour une matrice sans additif avaient été considérées précédemment, deux, détaillées dans la partie Matériels et Méthodes, ont été testées dans ce travail. Les caractéristiques souhaitées pour les bandes de matrice sont la flexibilité, la facilité à détacher du substrat, l'homogénéité de la surface, le caractère lisse ou rugueux.

Pour les échantillons avec ajout de particules d'Al, ainsi que ceux avec fibres d'Al₂O₃ le protocole a été inspiré de la littérature, et reproduit de façon satisfaisante [19].

Le substrat du coulage en bande a d'abord été étudié : plaque de verre, feuille de polypropylène, ou film Mylar. Le polypropylène et le Mylar, ou polytéréphtalate d'éthylène, sont des polymères dont les formules chimiques sont données en figure 5. La particularité est qu'un côté du film Mylar est greffé de SiO₂ ce qui limite l'adhérence des feuilles synthétisées au substrat et facilite leur détachement.

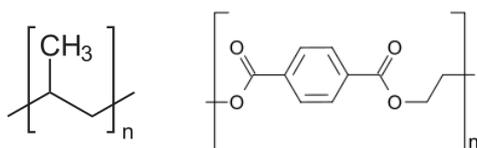


Fig. 5- Formules chimiques du polypropylène et du Mylar.

Le Mylar s'est avéré être le meilleur substrat, les matrices ont séché rapidement sans adhérer à sa surface. La figure 6 présente trois exemples de matrices, coulées respectivement sur verre, polypropylène, et Mylar. Il est clair que le côté du matériau collé au substrat est le plus lisse et homogène dans le cas du Mylar.



Fig. 6- Matrices coulées sur verre, polypropylène, et Mylar, de la gauche vers la droite, respectivement.

Une fois le substrat fixé, la hauteur de la lame a été étudiée. Il est normalement souhaité que la matrice des MCFC ait une épaisseur d'environ 0,3 mm de manière à réduire les chutes ohmiques [2]. Des valeurs de cet ordre ont été obtenues pour une hauteur de lame de 1 mm, ce qui a été retenu pour toute l'étude. En revanche, le broyage a été effectué de deux manières différentes. De premières matrices ont en effet été obtenues en utilisant un tapis tournant à 60 tours par minute. Le broyage s'est avéré inefficace avec cette méthode, et les matrices de l'étude ont été synthétisées à nouveau à l'aide d'un broyeur planétaire. La différence au MEB entre deux surfaces de matrices LiAlO_2 sans additif, après recuit, est présentée en figure 7.

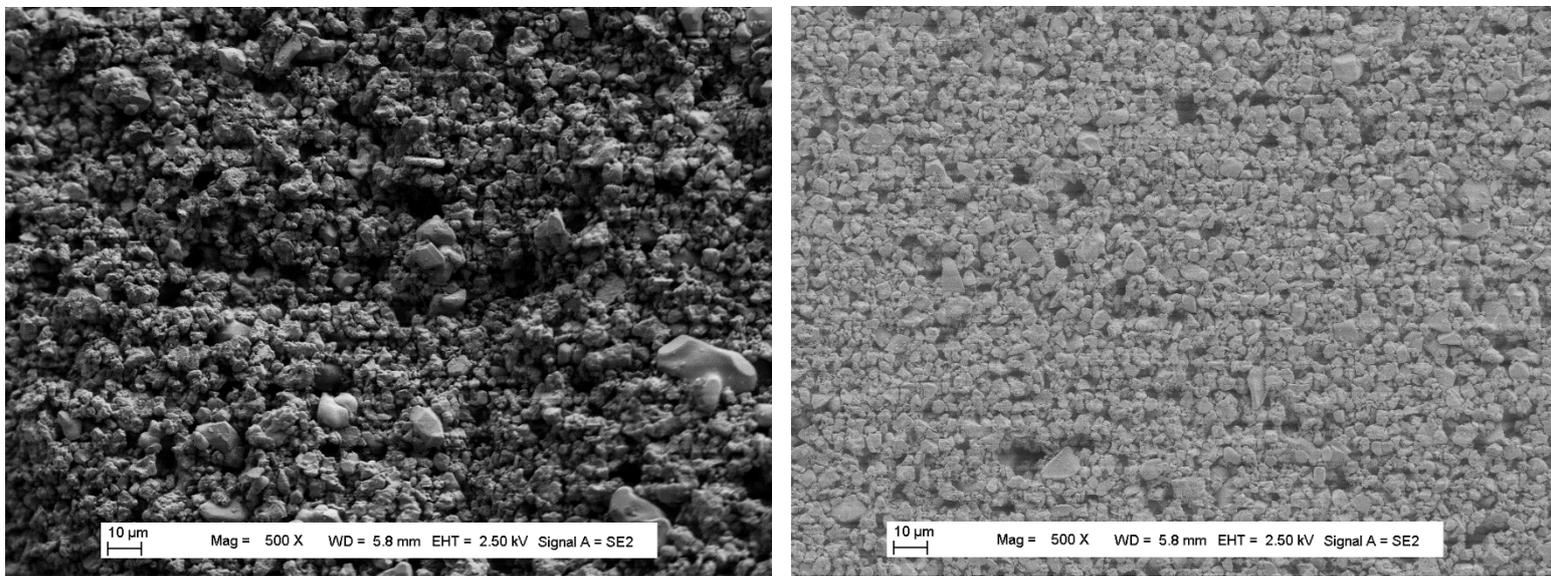


Fig. 7- Images MEB d'une matrice obtenue avec broyage par tapis tournant (gauche) et par broyeur planétaire (droite).

Il est clair que l'échantillon soumis au broyeur planétaire est beaucoup plus homogène, et présente une granulométrie plus fine. Les tailles de pores en sont également réduites. Ainsi, la suite du chapitre sera dédiée aux matrices obtenues de cette manière.

4) Amélioration des propriétés par ajout d'additifs

a) ATG/DSC

Les analyses sur la matrice MCFC se font sur un matériau recuit, de sorte à simuler la structure qu'il aura pendant le fonctionnement de la cellule. L'étude par ATG/DSC est donc très importante pour déterminer un programme de recuit de la matrice, suivant l'évaporation des composés organiques du *tape-casting* et les pertes de masse. La figure 8 montre une courbe d'analyses thermiques d'une matrice sans additif sous air.

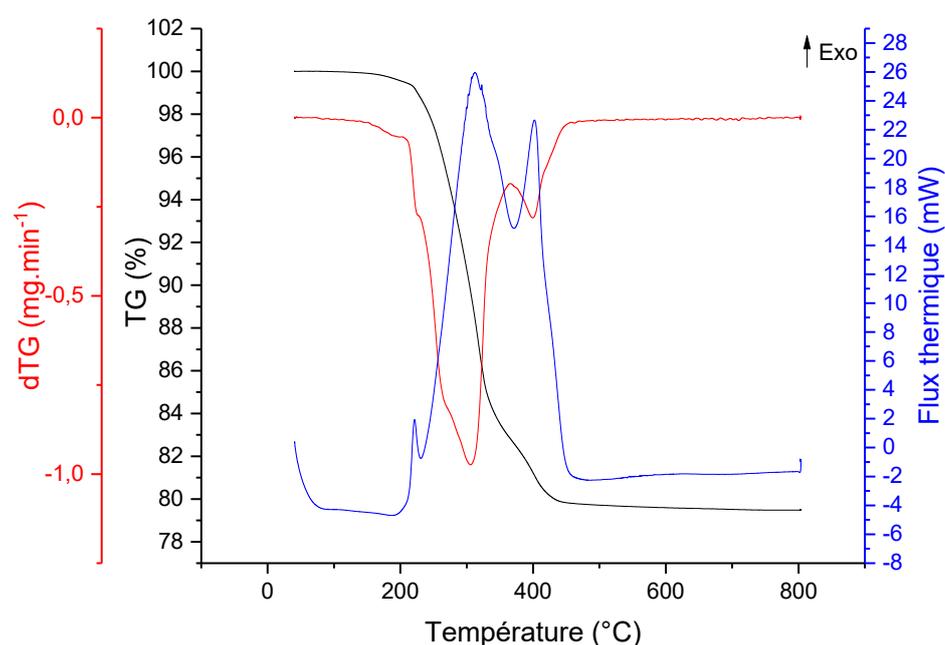


Fig. 8- Courbes d'analyse thermique simultanée d'une matrice sans additif sous air à 50 mL.min^{-1} , rampe de montée en température de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$.

On observe 3 pics importants sur la courbe de DSC, qui atteignent leur intensité maximale vers $220 \text{ }^\circ\text{C}$, $309 \text{ }^\circ\text{C}$ et $401 \text{ }^\circ\text{C}$, les deux derniers semblant épaulés. Ils se voient également comme des changements de pente sur la courbe de perte de masse et sa dérivée. Ces pics sont attribuables à la dégradation des composés principaux de la matrice. Le PEG pur se décompose à $180 \text{ }^\circ\text{C}$, tandis que le cas du PVB est plus complexe. D'après Seo *et al.*, le PVB, dans la matrice, se décomposerait lui en plusieurs temps entre 300 et $400 \text{ }^\circ\text{C}$ [29]. Ainsi le premier pic serait dû au PEG, et les deux autres au PVB. La perte de masse totale est de $20,4 \%$, ce qui est assez proche de la valeur obtenue par calcul de $28,2 \%$.

Le tableau 2 regroupe les paramètres du programme de chauffe considéré pour le recuit. Les paliers correspondent aux pics observés en ATG/DSC, cette technique ayant servi à déterminer les températures. La rampe est beaucoup plus faible ($3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et non $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) pour éviter des contraintes thermo-mécaniques suite à la volatilisation des composés. La température maximale atteinte est de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui est la température de fonctionnement d'une pile à combustible à carbonates fondus. Par ailleurs, aller plus haut en température signifierait fritter le matériau ce qui n'est pas souhaité afin de maintenir une bonne porosité.

Tableau 2- Programme de recuit pour la matrice.

Palier ($^{\circ}\text{C}$)	Temps (h)
140	2
160	2
280	2
340	2
380	1
420	2
480	1
650	50

Dans la suite, toutes les analyses seront effectuées, sauf mention contraire, sur des matrices recuites sous air avec le programme donné.

b) Analyse par DRX

Diverses matrices ont été synthétisées, avec des proportions variables en Al, de 5 % à 30 % en masse de poudre totale, ou avec 9,4 % en masse de fibres Al_2O_3 , avec ou sans Li_2CO_3 . Le pourcentage d'alumine a été calculé pour obtenir la même quantité de LiAlO_2 à l'issue de la réaction de lithiation que l'échantillon comportant 5 % Al. Les matrices sans carbonate pourraient ainsi représenter l'état initial au démarrage d'une MCFC, avant les réactions (1) et (2). Lorsque des carbonates ont été utilisés, la quantité a été ajoutée pour que les réactions avec l'additif soient totales. Dans la suite, les matrices seront nommées par rapport à la nature et quantité d'additif qu'elles contiennent, par exemple la matrice LiAlO_2 contenant 30 % Al sera donc appelée 30 % Al.

Les matrices ont d'abord été analysées avec additif et sans ajout de Li_2CO_3 , ce qui veut dire qu'il n'y aura pas la réaction de lithiation. La figure 9 présente les diffractogrammes X pour des quantités variables d'Al métal ajoutées. Cela est comparé au spectre de la poudre d'Al seule. A chaque fois, l'intensité a été normalisée par rapport aux pics les plus intenses.

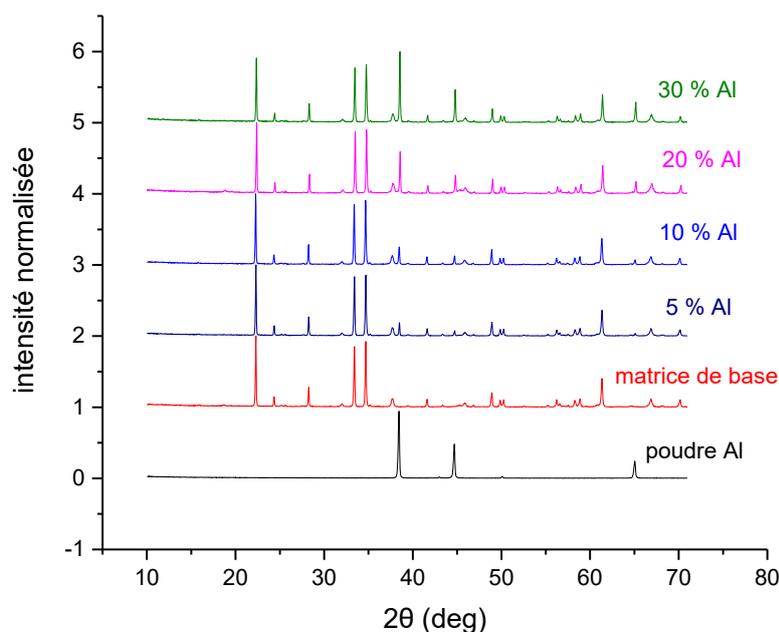


Fig. 9- Diffractogrammes X pour différentes proportions en Al.

On observe que toutes les matrices contenant de l'aluminium présentent des pics que la matrice sans additif ne présente pas à $38,4^\circ$, $44,7^\circ$ et $65,0^\circ$. Ces pics correspondent bien aux plans (111), (200) et (220) de la poudre d'Al qui a été utilisée. Cela veut dire que l'aluminium introduit est resté sous forme métallique et ne s'est pas oxydé au cours du recuit sous air. Dans une pile à combustible à carbonates fondus, ces matrices présenteraient donc une phase Al au démarrage de la cellule, avant lithiation.

Pour comparer convenablement les effets des additifs, il faut la même quantité de LiAlO_2 produite par les réactions (1) et (2) mais également la même phase. En ce qui concerne les fibres, celles-ci ont été recuites à 1250°C afin d'obtenir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Disposant de poudre de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ au laboratoire, les particules d'Al, à la suite de la lithiation, formeront $\gamma\text{-LiAlO}_2$ sous air et les fibres d' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formeront *a priori* également $\gamma\text{-LiAlO}_2$ [6, 11, 15, 26]. La figure 10 montre les diffractogrammes des fibres après recuit à 650°C ou 1250°C sous air.

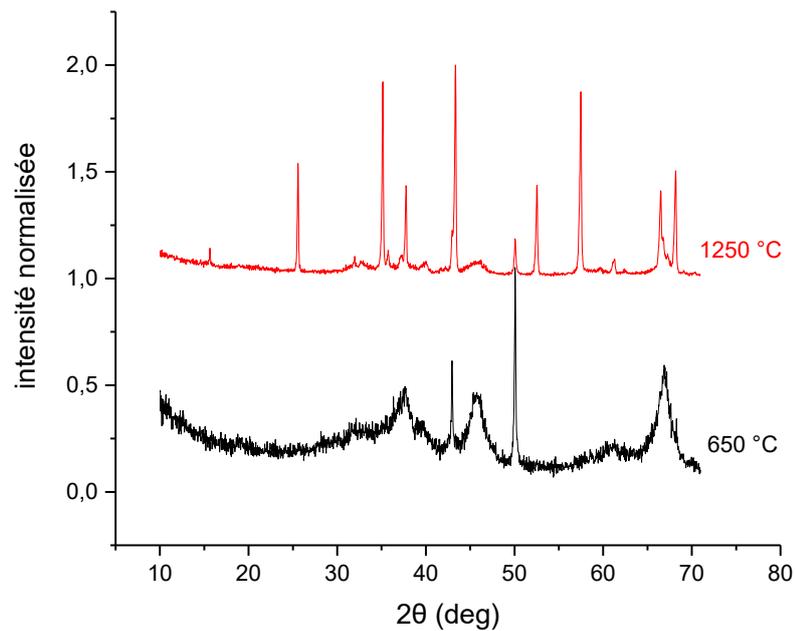


Fig. 10- Diffractogrammes des fibres d'alumine en fonction de la température de recuit, sous air.

On observe que les fibres sont bien recuites en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 1250 °C, alors qu'à 650 °C on obtient un matériau peu cristallisé qui pourrait être de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ensuite, le diffractogramme d'une matrice avec fibres est comparé à celui des fibres seules, comme précédemment, dans la figure 11.

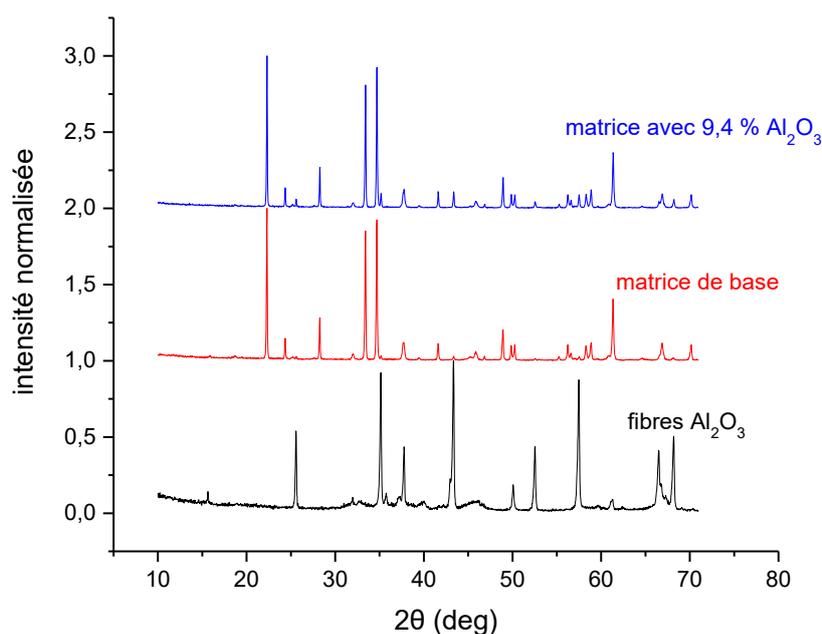


Fig. 11- Diffractogrammes d'une matrice renforcée avec α - Al_2O_3 et des fibres elles-mêmes.

Il est plus difficile de lire ces deux diffractogrammes en raison du grand nombre de pics de la phase α de l'alumine et du fait que certains pics se chevauchent avec ceux de γ - LiAlO_2 , ce qui explique également les différences d'intensité relative. Cependant, la matrice présente bien les pics de l'alumine, notamment ceux intenses à $25,5^\circ$, $35,7^\circ$, $43,4^\circ$, $57,5^\circ$, $66,4^\circ$ et $68,2^\circ$, correspondant aux plans (012), (104), (113), (116), (024) et (030) de α - Al_2O_3 . Ceci était plus attendu car l'alumine étant déjà oxydée et dans sa phase stable, un recuit sous air à 650°C ne devrait pas la modifier.

A priori, les deux additifs considérés en l'absence de Li_2CO_3 restent donc sous la même forme après recuit de la matrice.

Lorsque des carbonates sont présents, la lithiation a lieu. Ici, les quantités de Li_2CO_3 ajoutées ont été calculées pour que la réaction soit quantitative et consomme l'intégralité des additifs. Dans la littérature, la quantité de carbonates ajoutée est en effet trop faible par rapport à celle de l'additif [4, 19]. Or, les pertes d'électrolyte étant un problème majeur, il est important de compenser la consommation engendrée par la réaction de lithiation.

La réaction a donc été d'abord contrôlée par DRX, pour vérifier que le recuit est suffisamment long pour qu'elle soit quantitative. La figure 12 montre les diffractogrammes d'une matrice 30 % Al + Li₂CO₃ pour divers temps de palier à 650 °C.

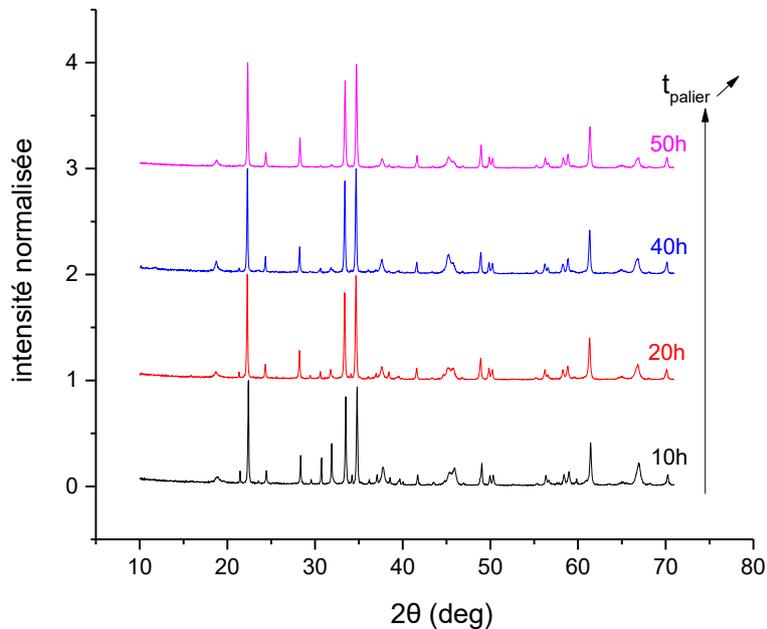


Fig. 12- Diffractogrammes X d'un échantillon 30 % Al + Li₂CO₃ avec divers paliers de recuit à 650 °C.

Il est mis en avant dans la littérature que 10 h à 650 °C sont suffisantes pour une réaction totale [4, 19], ce qui n'est clairement pas le cas ici. Un triplet à 29,6 °, 30,7 ° et 31,9 ° lié aux plans (111), (-202) et (002) du carbonate de lithium le montre bien. Ces contributions disparaissent en environ 50 h, ce qui sera la durée de palier retenue à 650 °C.

Cette vérification par DRX a aussi été effectuée pour la réaction de lithiation pour les fibres d'alumine, comme illustré en figure 13.

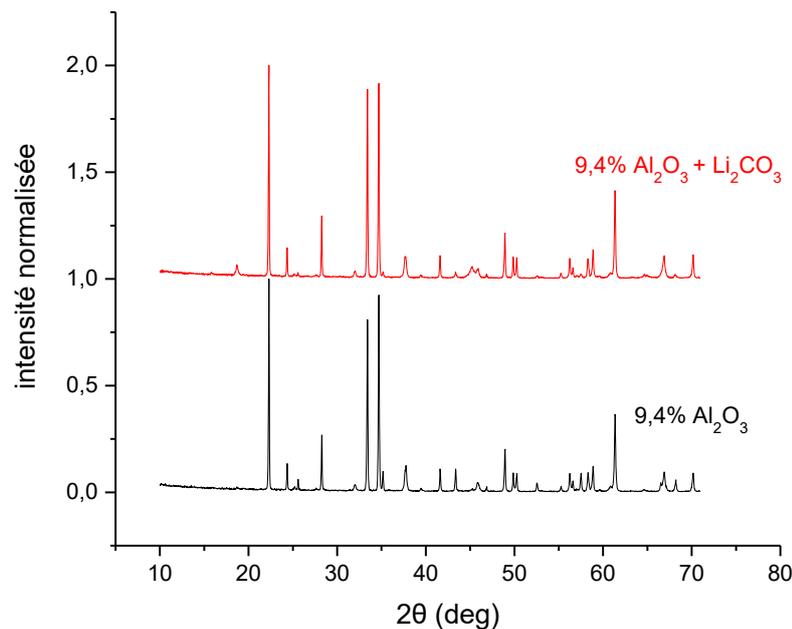


Fig. 13- Diffractogrammes X des échantillons comportant des fibres d'alumine.

A l'issue du recuit, les pics caractéristiques de l'alumine, notamment à $25,5^\circ$, $35,7^\circ$ et $57,5^\circ$ disparaissent. La réaction est donc totale pour cet additif également, assurant que seul l'aluminate de lithium subsiste et permettant de comparer directement les échantillons 5 % Al + Li_2CO_3 et 9,4 % Al_2O_3 + Li_2CO_3 qui ont la même quantité de LiAlO_2 formée par lithiation.

c) Résistance mécanique

Afin de caractériser la résistance mécanique des matrices synthétisées, des tests de flexion 3 points ont été effectués. Cette technique permet d'accéder à plusieurs paramètres d'intérêt dont la contrainte en flexion maximale à la rupture. Tout d'abord, la mesure donne la charge, c'est-à-dire la force exercée sur le matériau. Un exemple est donné en figure 14.

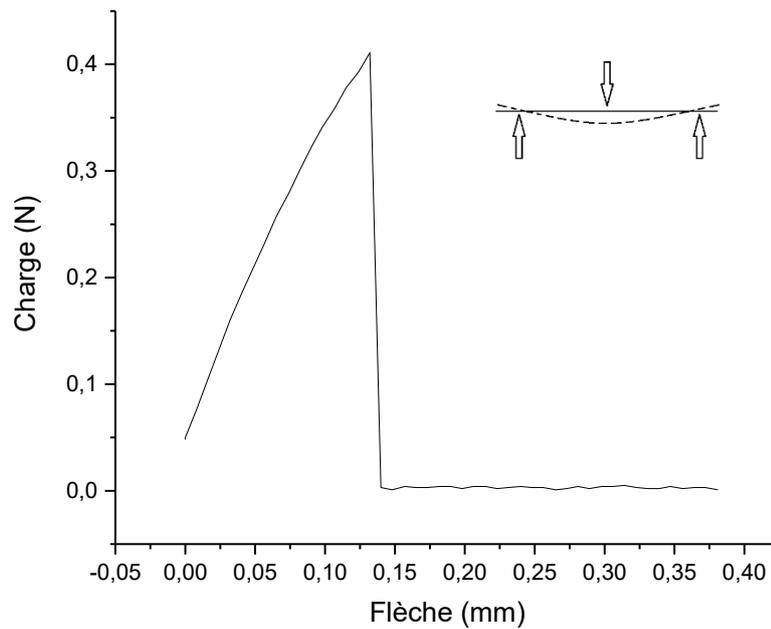


Fig. 14- Exemple de courbe force/flèche pour la matrice 9,4 % $Al_2O_3 + Li_2CO_3$.

A partir de cette valeur, la contrainte en flexion est calculée par la formule suivante :

$$\sigma = \frac{3FL}{2le^2} \quad (3)$$

Avec σ la contrainte en flexion maximale, F la charge maximale, L la longueur, l la largeur et e l'épaisseur.

Le tableau 3 récapitule les différentes valeurs obtenues pour chaque échantillon testé. Les résultats sont donnés en $kgf.mm^{-2}$, avec $1 kgf.mm^{-2} \approx 9.8 MPa$.

Tableau 3- Résistance à la flexion des diverses matrices.

Echantillon	Contrainte en flexion (kgf.mm ⁻²)
Sans additif	0,07
5 % Al	0,32
10 % Al	0,13
20 % Al	0,22
30 % Al	0,38
9,4 % fibres Al ₂ O ₃	0,20
5 % Al + Li ₂ CO ₃	0,61
10 % Al + Li ₂ CO ₃	0,16
20 % Al + Li ₂ CO ₃	0,45
30 % Al + Li ₂ CO ₃	0,61
9,4 % fibres Al ₂ O ₃ + Li ₂ CO ₃	0,6

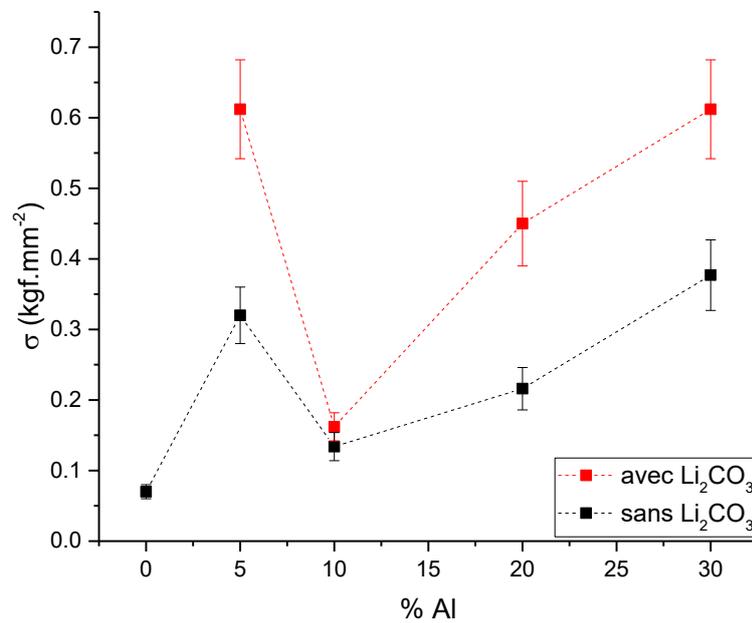


Fig. 15- Résistance à la flexion des échantillons en fonction du pourcentage en Al et de l'ajout ou non de Li₂CO₃.

La contrainte en flexion maximale pour une matrice sans additif est de $0,07 \text{ kgf.mm}^{-2}$. L'ajout d'aluminium l'augmente clairement, avec ou sans carbonates. De manière générale, un maximum local est obtenu pour 5 % ajoutés, puis de 10 % à 30 % la résistance à la flexion augmente avec le pourcentage d'aluminium. Cette tendance rejoint de précédents travaux de la littérature [4]. La réaction de lithiation semble avoir un effet bénéfique, car les matrices avec carbonates sont plus résistantes. Les meilleures valeurs sont obtenues pour 5 % Al + Li_2CO_3 et 30 % Al + Li_2CO_3 , autour de $0,6 \text{ kgf.mm}^{-2}$, ce qui représente une amélioration d'un facteur 9 par rapport à la matrice de base.

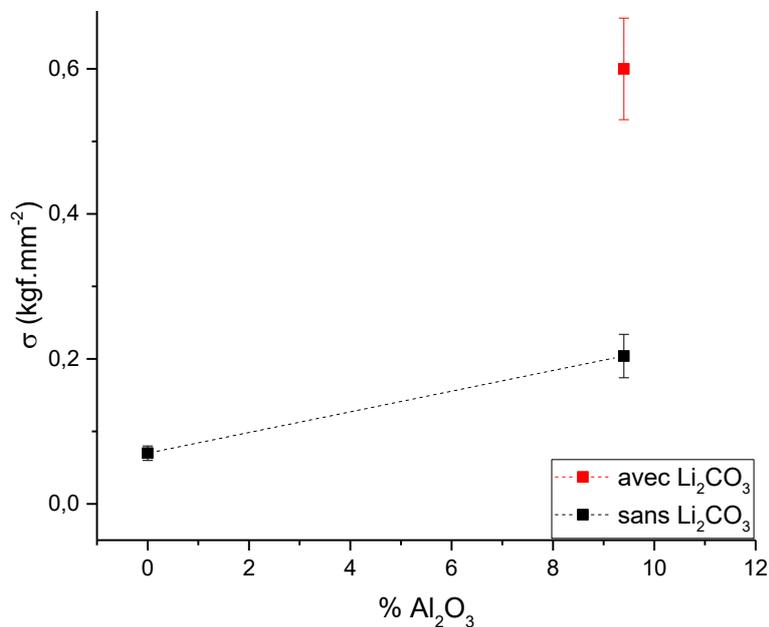


Fig. 16- Résistance à la flexion des échantillons dopés Al_2O_3 .

Les fibres d'alumine améliorent également la résistance à la flexion, et il est donc possible de comparer les matrices comportant 9,4 % Al_2O_3 à celles avec 5 % Al : il ressort qu'avec les carbonates la résistance à la flexion est la même, mais sans, la matrice 5 % Al est supérieure, présentant une contrainte en flexion de $0,32 \text{ kgf.mm}^{-2}$ contre $0,20 \text{ kgf.mm}^{-2}$ pour la matrice avec fibres. L'aluminium s'avère donc être plus intéressant, d'autant plus qu'il est moins onéreux et plus facile à obtenir que des fibres.

d) Microstructure

Des caractérisations morphologiques ont aussi été effectuées par MEB, afin d'observer les effets induits par les additifs et la réaction de lithiation. La figure 17 présente la matrice 30 % Al + Li₂CO₃.

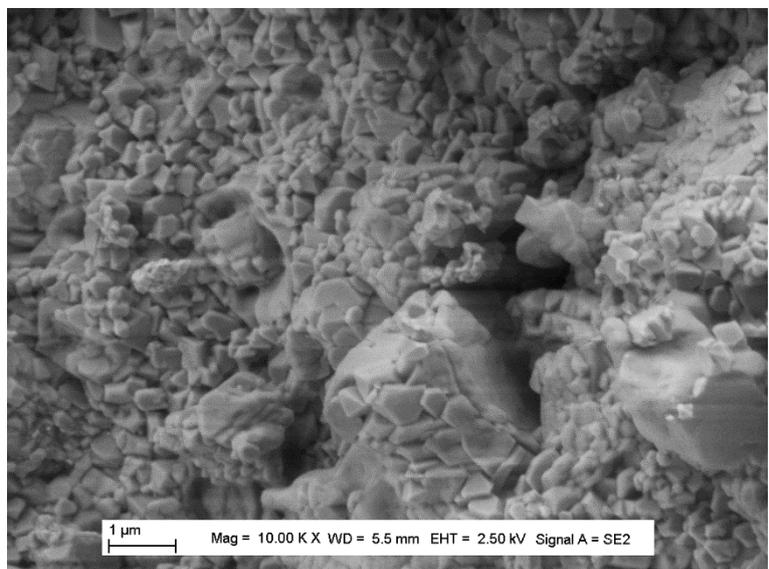
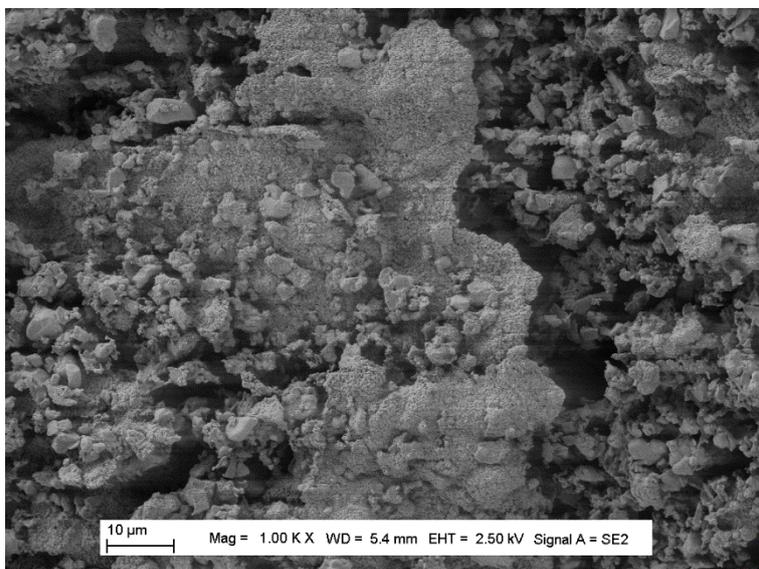
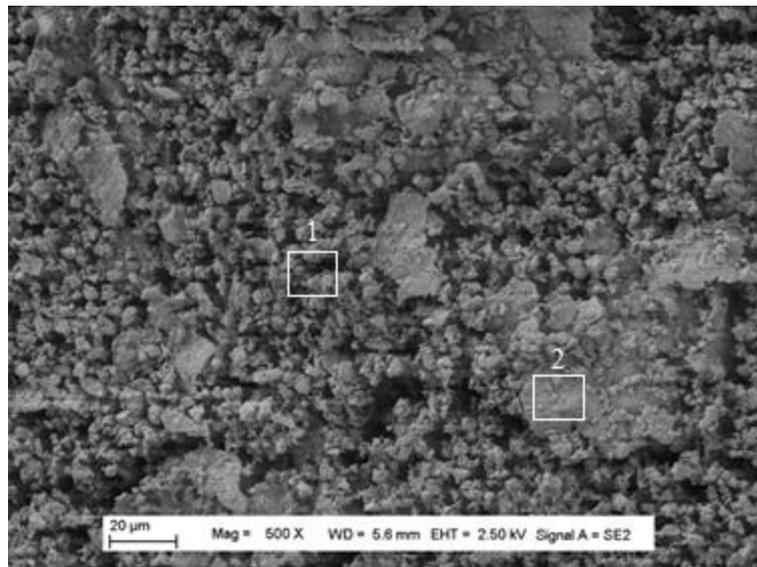


Fig. 17- Images MEB de l'échantillon 30 % Al + Li₂CO₃.

La matrice présente deux zones, une partie correspondant au réseau global homogène (zone 1) et l'autre comportant des feuillets de particules très fines (zone 2), provenant de l'aluminium et de la lithiation. Des images de matrices présentant une phase Al sont fournies en figure 18.

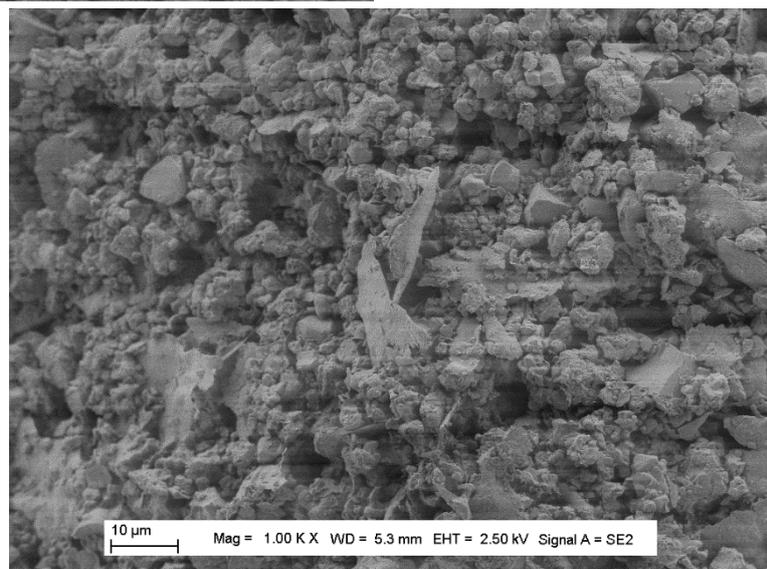
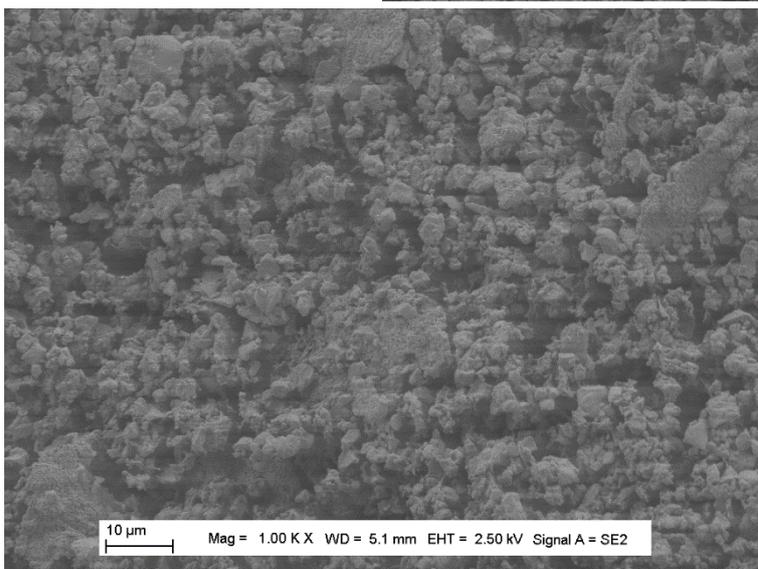
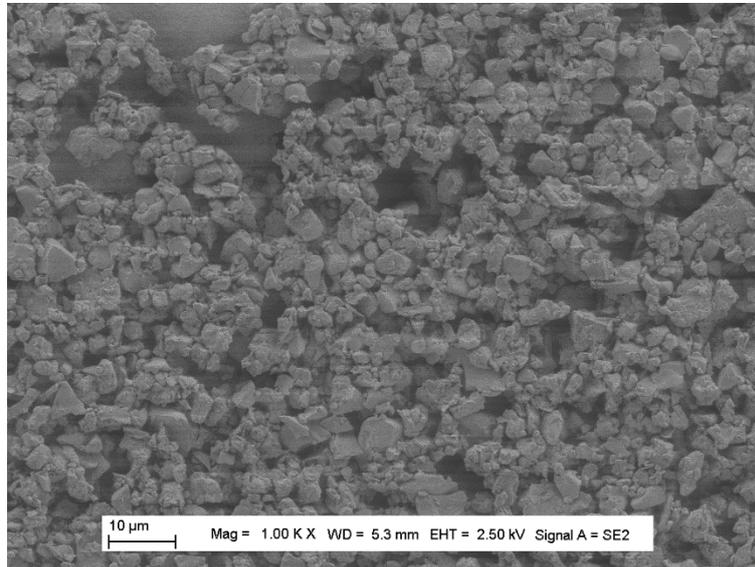


Fig. 18- Images MEB d'échantillons 10 % Al (haut), 20 % Al (gauche) et 30 % Al (droite).

On observe en effet que plus on ajoute d'aluminium, plus le réseau de base s'altère et les feuillets apparaissent. A 5 % cette modification étant faible la structure globale est conservée et les particules améliorent drastiquement les propriétés mécaniques. Au-delà, l'altération de la microstructure est probablement trop importante et il faut atteindre 30 % pour retrouver une tenue mécanique intéressante.

Des images de matrice comportant des fibres sont données en figure 19.

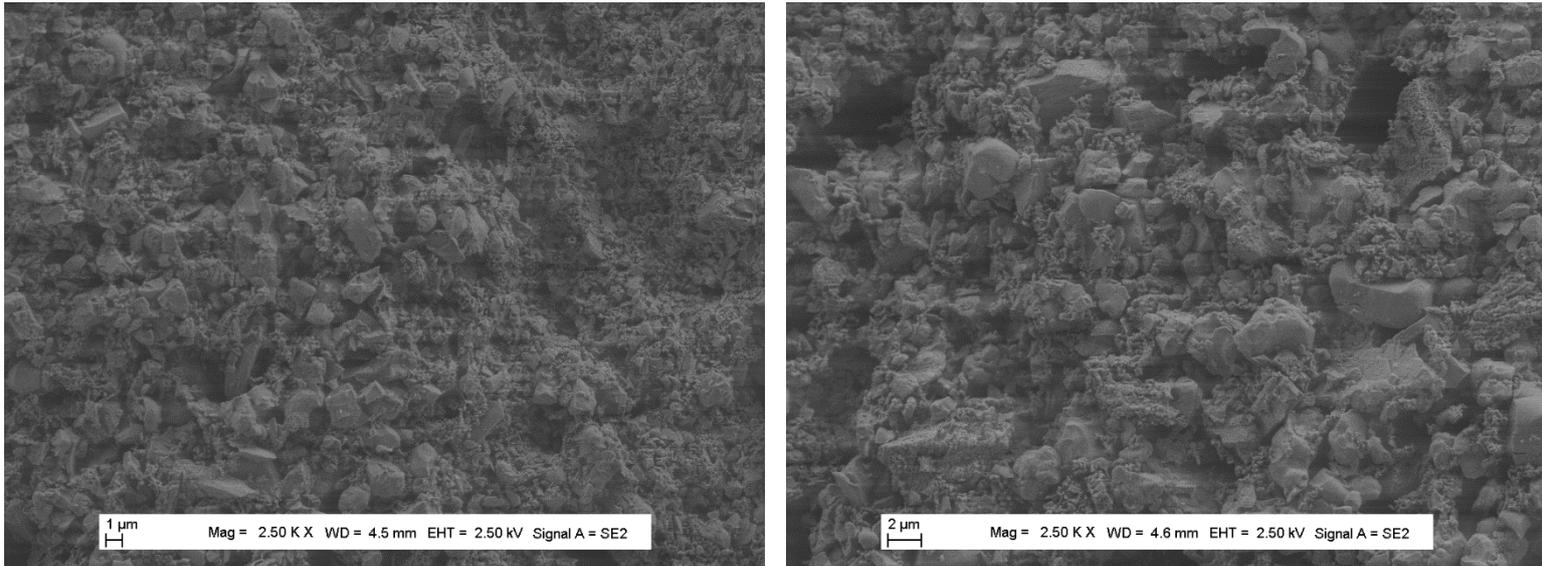


Fig. 19- Images MEB d'échantillons renforcés Al₂O₃ sans carbonate (gauche) et avec carbonates (droite).

Les fibres se présentent après recuit sous la forme de coraux, et cette forme est inchangée après lithiation. Les échantillons apparaissent plus denses, particulièrement si aucun carbonate n'est ajouté.

Enfin, un exemple de matrice industrielle (nommée M2) qui sera testée dans le chapitre VI est montré en figure 20.

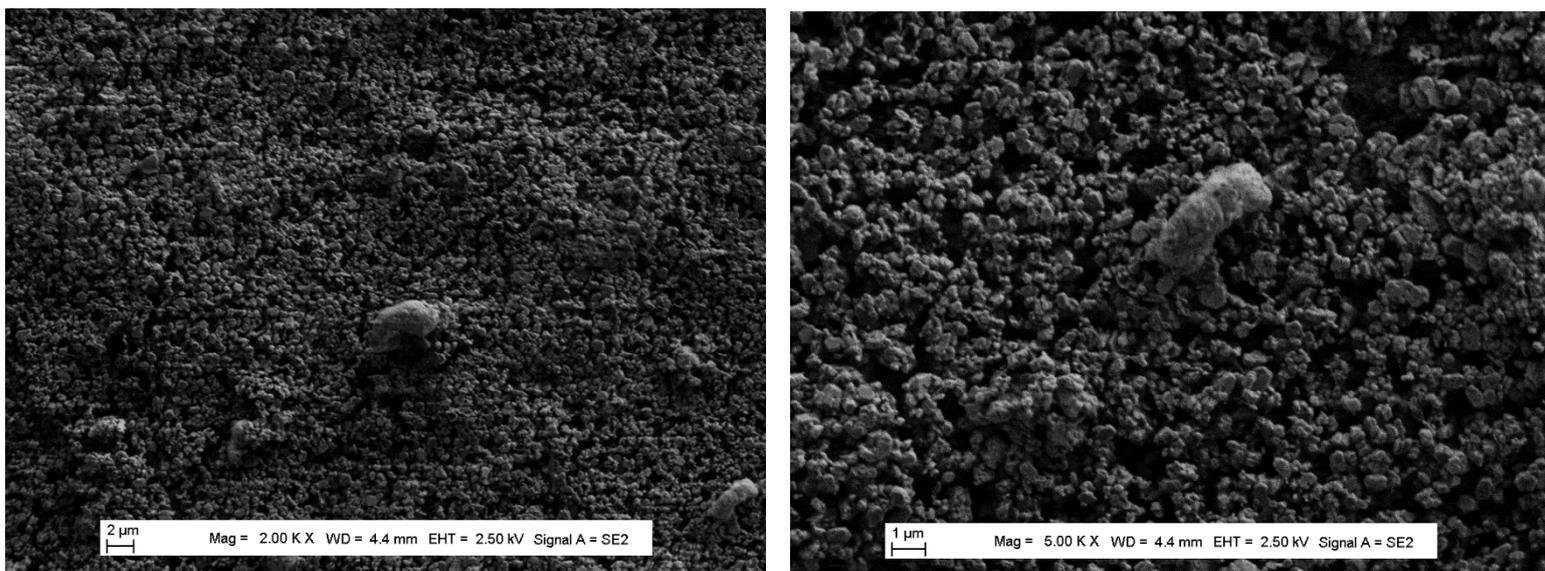


Fig. 20- Images MEB d'une matrice industrielle.

Cette matrice présente une microstructure globale très fine, avec des grosses particules de l'ordre de la dizaine de microns, qui agissent sans doute comme renfort mécanique.

Il est considéré dans la littérature que pour une bonne tenue de l'électrolyte, la matrice doit avoir une taille de pore inférieure au micron, et idéalement de l'ordre de 0,1 à 0,3 μm [19, 30-32]. De plus, une granulométrie fine favorise de petits pores. La matrice industrielle M2 a une taille de pores moyenne de 0,5 μm et une taille de particules moyenne de 0,7 μm , ce qui est convenable. En revanche, ces valeurs sont plus élevées pour les matrices obtenues dans cette étude, autour de 1 μm pour les pores et 1 à 3 μm pour les particules. Ainsi, le broyage planétaire peut être plus énergétique afin d'obtenir une granulométrie encore plus fine. Le recuit très long sous air de 50 h a pu également contribuer à l'augmentation de ces valeurs, car la croissance des particules et donc des pores est possible, comme cela a été montré dans le tableau 1.

e) Porosité

La porosité des échantillons a été obtenue par des calculs de la masse volumique. Pour un échantillon donné, il est possible d'obtenir sa masse volumique, connaissant surface et épaisseur, et de la comparer à la masse volumique théorique de la poudre de base de $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Pour une matrice avec additif, on a supposé que la masse volumique théorique de l'échantillon est la moyenne pondérée de la masse volumique de la poudre de LiAlO_2 et de la masse volumique de l'additif (Al ou fibres d' Al_2O_3). Pour une matrice comportant i % de Al et j % de Al_2O_3 :

$$\rho_{\text{théorique}} = (1 - i - j)\rho_{\gamma\text{-LiAlO}_2} + i\rho_{\text{Al}} + j\rho_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \quad (4)$$

Lorsque des carbonates sont présents, seul l'aluminate de lithium subsiste après recuit, donc la masse volumique correspondante est directement celle de LiAlO_2 .

Ainsi, pour un échantillon donné, la masse volumique sera :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{S \cdot e} \quad (5)$$

Avec m la masse, S la surface, e l'épaisseur.

Et donc sa porosité peut être obtenue par :

$$\text{porosité} = 1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{théorique}}} \quad (6)$$

Le tableau 4 résume les résultats obtenus.

Tableau 4- Porosité obtenue par pesée des échantillons.

Echantillon	Porosité (%) ± 3
Sans additif	47
5% Al	51
10% Al	58
20% Al	62
30% Al	62
9,4% fibres Al ₂ O ₃	56
5% Al + Li ₂ CO ₃	58
10% Al + Li ₂ CO ₃	65
20% Al + Li ₂ CO ₃	68
30% Al + Li ₂ CO ₃	66
9,4% fibres Al ₂ O ₃ + Li ₂ CO ₃	51

On constate tout d'abord que toutes les matrices présentent une porosité globale convenable pour la tenue de l'électrolyte. Celle-ci a tendance à augmenter avec l'ajout d'additifs. L'ajout d'aluminium favorise probablement l'apparition de pores de par la formation des feuillets agglomérés observés au MEB. Pour une même quantité d'additif introduit, la réaction avec les carbonates augmente la porosité sauf dans le cas des fibres d'alumine. La porosité maximale obtenue est de 68 % pour l'échantillon 20 % Al + Li₂CO₃.

Dans le cas de l'aluminium, un effet d'augmentation de la porosité et de diminution de la taille des pores a déjà été observé [4], ce qui est cohérent. La température de fusion faible de l'aluminium et son éventuel frittage peuvent en effet rétrécir les pores. Pour les fibres d'alumine, une diminution de la porosité a été reportée mais pour une teneur plus élevée [26]. Quant à la réaction de lithiation, elle a globalement pour effet d'améliorer la porosité, de par les petites particules en résultant et les pores dégagés.

Parmi tous les matériaux synthétisés et caractérisés dans l'étude, le meilleur compromis est offert par la matrice 30 % Al + Li₂CO₃ : en effet, elle présente la contrainte en flexion la plus importante, avec l'échantillon 5 % Al + Li₂CO₃, mais aussi une porosité plus élevée de 66 %, ce qui peut améliorer les performances de la cellule MCFC/MCEC. Ainsi, elle sera testée au sein de ce système dans le chapitre VI.

5) Conclusions & Perspectives

Ce chapitre propose tout d'abord une voie de synthèse de la matrice, afin de gagner en indépendance sur le montage de cellule complète MCFC/MCEC. Un protocole de coulage en bande a été optimisé pour un matériau satisfaisant (formulation, substrat, hauteur de lame, étape de broyage). Puisque des problèmes de tenue mécanique et de fissuration existent, l'étude a englobé l'utilisation d'additifs à base d'aluminium, des fibres d'alumine ou des particules d'aluminium, avec ou sans carbonate de lithium pour étudier la réaction de lithiation de ceux-ci ayant lieu *in situ*.

A l'aide de données ATG/DSC, un programme de recuit adapté a été considéré, en s'assurant que la lithiation soit complète au bout de celui-ci. Après cette étape, des caractérisations par DRX et MEB ont confirmé l'obtention des phases souhaitées et le caractère quantitatif de la réaction avec les carbonates. L'aluminium formerait des feuillets de très fines particules, et les fibres elles se présentent sous la forme de coraux après recuit. Les résistances mécaniques des échantillons, exprimées sous la forme de contrainte en flexion, ont été mesurées. Il ressort que les particules d'aluminium et les fibres d'alumine ont des effets comparables, mais que sans carbonate, l'aluminium a tendance à mieux renforcer les matrices. Ainsi, il est moins probable que les matrices avec aluminium se fissurent au lancement d'une cellule MCFC/MCEC. En termes de propriétés mécaniques, 5 % Al + Li₂CO₃ est tout aussi intéressant que 30 % Al + Li₂CO₃, mais cette dernière matrice a été retenue pour être testée dans le chapitre suivant en raison de sa meilleure porosité et donc potentiellement de performances accrues. Un article sur ces résultats, soumis à *Ceramics International*, est présenté en Annexe E.

Au vu des tailles de particules et de pores obtenues par traitement d'image, le broyage planétaire peut encore être amélioré pour des granulométries encore plus fines. Les matrices ainsi obtenues peuvent être soumises à des tests de vieillissement pour analyser également la stabilité structurale pour des temps plus longs.

Références

- [1] C.-W. Lee, M. Lee, M.-G. Kang, J. Han, S.-P. Yoon, S.W. Nam, K.B. Lee, H.C. Ham, Fabrication and Operation Characteristics of Electrolyte Impregnated Matrix and Cathode for Molten Carbonate Fuel Cells, *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 5 (2018) 279–286.
- [2] M. Cassir, C. Belhomme, Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell, *Plasmas & Ions* 2 (1999) 3–15.
- [3] S.J. Heo, B. Hu, M.A. Uddin, A. Aphale, A. Hilmi, C.-Y. Yuh, A. Surendranath, P. Singh, Role of Exposure Atmospheres on Particle Coarsening and Phase Transformation of LiAlO_2 , *Journal of the Electrochemical Society* 164 (2017) H5086–H5092.
- [4] J.-J. Lee, H.-J. Choi, S.-H. Hyun, H.-C. Im, Characteristics of aluminum-reinforced γ - LiAlO_2 matrices for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 504–510.
- [5] H.J. Byker, I. Eliezer, N. Eliezer, R.A. Howald, Calculation of a phase diagram for the lithium oxide-aluminum oxide ($\text{LiO}_{0.5}$ - $\text{AlO}_{1.5}$) system, *Journal of Physical Chemistry* 83 (1979) 2349–2355.
- [6] N. Tomimatsu, H. Ohzu, Y. Akasaka, K. Nakagawa, Phase Stability of LiAlO_2 in Molten Carbonate, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 4182–4186.
- [7] K. Takizawa, A. Hagiwara, The transformation of LiAlO_2 crystal structure in molten Li/K carbonate, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 127–135.
- [8] Y. Fujita, T. Nishimura, T. Yagi, M. Matsumura, Degradation of the Components in Molten Carbonate Fuel Cells with Li/Na Electrolyte, *Electrochemistry* 71 (2003) 7–13.
- [9] E. Antolini, The stability of LiAlO_2 powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment, *Ceramics International* 39 (2013) 3463–3478.
- [10] S.J. Heo, R. Batra, R. Ramprasad, P. Singh, Crystal Morphology and Phase Transformation of LiAlO_2 : Combined Experimental and First-Principles Studies, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 28797–28804.

- [11] S. Terada, K. Higaki, I. Nagashima, Y. Ito, Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 83 (1999) 227–230.
- [12] K. Tanimoto, M. Yanagida, T. Kojima, Y. Tamiya, H. Matsumoto, Y. Miyazaki, Long-term operation of small sized single molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 72 (1998) 77–82.
- [13] J. Cheng, L. Guo, S. Xu, R. Zhang, The Optimization of Matrix Preparation Process and Performance Testing for Molten Carbonate Fuel Cell, *Journal of Chemistry* 2014 (2014) 1–7.
- [14] R. Baron, T. Wejrzanowski, J. Milewski, Ł. Szablowski, A. Szcześniak, K.-Z. Fung, Manufacturing of γ -LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling, *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 6696–6700.
- [15] H.-J. Choi, M.-Y. Shin, S.-H. Hyun, H.-C. Lim, Optimization of Rod-shaped γ -LiAlO₂ Particle Reinforced MCFC Matrices by Aqueous Tape Casting, *Journal of the Korean Ceramic Society* 46 (2009) 282–287.
- [16] S. Joseph Pores, A. Samson Nesaraj, P. R. Vadivel, C. Solaiyan, K. L. Anitha, S. Dheenadayalan, R. Chandrasekaran, R. Pattabiraman, Preparation of electrolyte matrix structures by aqueous and non-aqueous tape casting method for molten carbonate fuel cells, *Bulletin of Electrochemistry* 15 (1999) 400–403.
- [17] A. Samson Nesaraj, S. Joseph Pores, G. Prabhu, K. L. Anitha, C. Solaiyan, S. Dheenadayalan, I. Arul Raj, R. Chandrasekaran, R. Pattabiraman, Tape casting- a versatile method of making fuel cell components and their characterisation, *Bulletin of Electrochemistry* 14 (1998) 354–358.
- [18] H. C. Ham, S. A. Hong, I.-H. Oh, T.-H. Lim, S.-W. Nam, S. P. Yoon, J. Han, J. Lee, H.-J. Kim, E. A. Cho, K. S. Lee, H. Y. Ha, S. Y. Lee, Reinforced matrix for molten carbonate fuel cell and method for preparing the same, KIST, US patent US7790327B2 (2010).
- [19] J.-E. Kim, K.Y. Patil, J. Han, S.-P. Yoon, S.-W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H. Kim, H.-C. Lim, Using aluminum and Li₂CO₃ particles to reinforce the α -LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9227–9232.

- [20] G. Xu, C.-Y. Yuh, Coated support material for use in fabricating a fuel cell matrix and method of forming same using alkaline precursors, Fuel Cell Energy, US patent US20080032183A1 (2008).
- [21] R.N. Arendt, J. Curran, Process of making electrolyte structure for molten carbonate fuel cells, General Electric, US Patent US4216278A (1980).
- [22] J.E. Kim, J.H. Han, S.P. Yoon, S.W. Nam, T.H. Lim, H. Kim, Mechanical properties of the lithium aluminate matrix for MCFC reinforced with metal oxide materials, Current Applied Physics 10 (2010) 573–576.
- [23] C.L. Bushnell, L.J. Bregoli, C.R. Schroll, Electrolyte matrix for molten carbonate fuel cells, Raytheon Technologies, US Patent no. US4322482A (1982).
- [24] R.W. Vine, C.R. Schroll, C.A. Reiser, Molten carbonate fuel cell matrix tape and assembly method, Raytheon Technologies, US Patent US4538348A (1985).
- [25] S.-H. Hyun, S.-C. Cho, S.-A. Hong, Strengthening of fiber-reinforced γ -LiAlO₂ matrixes for molten carbonate fuel cell by lamination, Journal of the Korean Chemical Society 36 (1999) 107–115.
- [26] S.-H. Hyun, K.H. Baek, S.-A. Hong, Preparation of fiber-reinforced γ -LiAlO₂ matrixes by the tape casting method, Journal of the Korean Chemical Society 34 (1997) 303–313.
- [27] H. Nirasawa, T. Kawachi, T. Ogawa, M. Hori, N. Tomimatsu, K. Nakagawa, H. Ohzu, Y. Yamazaki, Stabilized matrix for molten carbonate fuel cell, in : IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, IEEE, Washington, DC, USA (1996) 1132–1137.
- [28] M. Lee, C.-W. Lee, H.-C. Ham, J. Han, S.P. Yoon, K.B. Lee, Mechanical strength improvement of aluminum foam-reinforced matrix for molten carbonate fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy 42 (2017) 16235–16243.
- [29] J.J. Seo, S.T. Kuk, K. Kim, Thermal decomposition of PVB (polyvinyl butyral) binder in the matrix and electrolyte of molten carbonate fuel cells, Journal of Power Sources 69 (1997) 61–68.
- [30] C. Alvani, E. Roncari, Preparation and characterization of γ -LiAlO₂ tiles for the molten carbonate fuel cells, High Temperatures–High Pressures 20 (1988) 247–250.

- [31] J.Y. Cho, S.H. Hyun, S.A. Hong, Fabrication and Characterization of γ -LiAlO₂ Matrices Using an Aqueous Tape-Casting Process, *Journal of the American Ceramic Society* 84 (2001) 937–940.
- [32] S.D. Kim, S.H. Hyun, M.Y. Shin, T.H. Lim, S.A. Hong, H.C. Lim, Phase and microstructure stabilities of LiAlO₂ in molten Li/Na carbonate for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 143 (2005) 24–29.

Chapitre VI : Cellule complète

MCFC/MCEC

1) Introduction

Comme précédemment expliqué dans le chapitre I, il n'y a que peu de travaux concrets sur la co-électrolyse de CO_2 et H_2O , qu'ils soient par simulation ou dans des cellules réelles. Les études existantes se sont focalisées soit sur l'électrolyse classique de l'eau dans les MCEC [1-5], ou alors sur l'électrolyse de CO_2 (en CO ou C) [6-24] dans les carbonates fondus de façon plus fondamentale, et non au sein du système MCFC/MCEC. La co-électrolyse dans la MCEC a elle juste été mentionnée comme étant possible, mais la plupart du temps écartée, considérant la réduction du CO_2 trop lente [25, 26, 27].

Un dispositif couplé comportant une cellule MCFC/MCEC (configuration de MCFC fonctionnant en mode MCFC ou MCEC) et un appareil de chromatographie à phase gazeuse (GC) a été mis en place dans un premier temps au laboratoire par Arturo Méendez-Ceballos [28], avec des premiers test électrochimiques et des performances obtenues. Puis Haitam Meskine [29] a travaillé sur l'optimisation de ce montage sur divers plans, en analysant la configuration de stack optimale à adopter, en menant une étude de sensibilité des divers gaz mis en jeu et en s'intéressant à la durabilité. La calibration et l'étalonnage de la GC ont été conjointement débutés pour la détection et la quantification des gaz de sortie, et quelques cellules testées.

2) Objectifs de ce travail

Ce travail s'insère dans la continuité des travaux de thèse de Arturo Méendez-Ceballos et Haitam Meskine [28, 29]. Tout d'abord, une étude thermodynamique a été menée afin d'élucider les diverses réactions chimiques pouvant avoir lieu au sein de la cellule. Il est en effet important de maîtriser ces dernières afin de caractériser le système de manière plus précise, et surtout de maîtriser les phénomènes liés à la co-électrolyse souhaitée. A la suite d'une étude des réactions mises en jeu, de leurs enthalpies libres et entropies libres, la composition des gaz à l'équilibre a été simulée pour divers courants appliqués dans la MCEC. Ensuite, la calibration et l'étalonnage de la GC ont été poursuivis pour des analyses plus quantitatives des gaz de sortie. Enfin, des cellules MCFC/MCEC ont été montées et testées, afin de vérifier leurs performances et des analyses GC ont été faites dans le but de démontrer la co-électrolyse.

Diverses matrices ont été testées, dont la matrice considérée optimale du Chapitre V, c'est-à-dire la matrice 30 % Al + Li₂CO₃, synthétisée en utilisant un broyeur planétaire.

3) Analyse thermodynamique

En raison du grand nombre de gaz en présence dans la cellule et de la haute température d'opération, une étude thermodynamique préalable est intéressante afin de déterminer les possibles réactions chimiques pouvant se dérouler au sein de la cellule. Cette étude se focalise, dans l'optique de la co-électrolyse, sur le côté hydrogène, c'est-à-dire la cathode de MCEC ou l'anode de MCFC. En effet, les atmosphères côté oxygène ne contenant que O₂, CO₂, et N₂, il n'y a pas de réaction chimique en présence de ce côté (sauf en cas de croisement des gaz anodique et cathodique ou *gas crossover*, ce qui est écarté). Côté hydrogène, les gaz présents sont CO₂, H₂, H₂O. De par des réactions chimiques ou électrochimiques, d'autres espèces pourraient exister, comme C, CO ou CH₄. Ainsi, les réactions impliquant ces gaz sont répertoriées, et les enthalpies libres standard de réaction et enthalpies standard de réaction calculées en partant des données thermodynamiques du NIST-JANAF [30]. Ces données ont été calculées à 900 K soit 627 °C, 1000 K soit 727 °C, puis extrapolées à 923 K soit 650 °C par approximation d'Ellingham, c'est-à-dire en négligeant la variation de l'enthalpie de réaction et de l'entropie de réaction avec la température sur une gamme donnée, ici l'intervalle [627 °C, 727 °C].

Tableau 1- Réactions produisant du monoxyde de carbone ou du méthane, normalisées à une mole de gaz d'intérêt produit (en gras).

#	Nom	Réaction	$\Delta_r G^\circ$ à 650 °C (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ à 650 °C (kJ.mol ⁻¹)
1	Vaporeformage du méthane inverse	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7,79	-224,46
2	Reformage sec du méthane inverse	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	2,25	-260,26
3	Craquage du méthane inverse	$\text{C} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	11,15	-88,69
4	Méthanation	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	13,32	-188,66
#	Nom	Réaction	$\Delta_r G^\circ$ à 650 °C (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ à 650 °C (kJ.mol ⁻¹)
5	Réaction de Boudouard inverse	$0,5 \text{CO}_2 + 0,5 \text{C} \rightleftharpoons \text{CO}$	4,45	85,78
6	Gazéification du carbone	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	3,36	135,77
7	Réaction du gaz à l'eau inverse	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	5,53	35,80
8	Vaporeformage du méthane	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$	-7,79	224,46
9	Reformage sec du méthane	$0,5 \text{CH}_4 + 0,5 \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	-1,13	130,13

On cherche ici à savoir s'il est possible que du CO et du CH₄ soient produits, ou consommés, chimiquement. Globalement, aucune des réactions considérées n'est quantitative. On constate dans le cas du CH₄ que les réactions pouvant en produire ne sont pas favorisées d'après le signe des enthalpies libres de réaction.

Pour le CO, il y a deux réactions favorisant la production de CO, le vaporeformage et le reformage sec du méthane, avec des enthalpies libres standard de réaction de -7,79 kJ.mol⁻¹ et -1,13 kJ.mol⁻¹ respectivement, mais celles-ci mettent en jeu du CH₄, qui n'est, lui, pas favorisé comme précédemment évoqué. En revanche, en considérant les réactions chimiques répertoriées dans le sens inverse, on s'attend à ce que tout CO obtenu électrochimiquement par la réduction de CO₂ réagisse chimiquement et soit légèrement consommé.

L'évolution des enthalpies libres de réaction avec la température est donnée en figure 1.

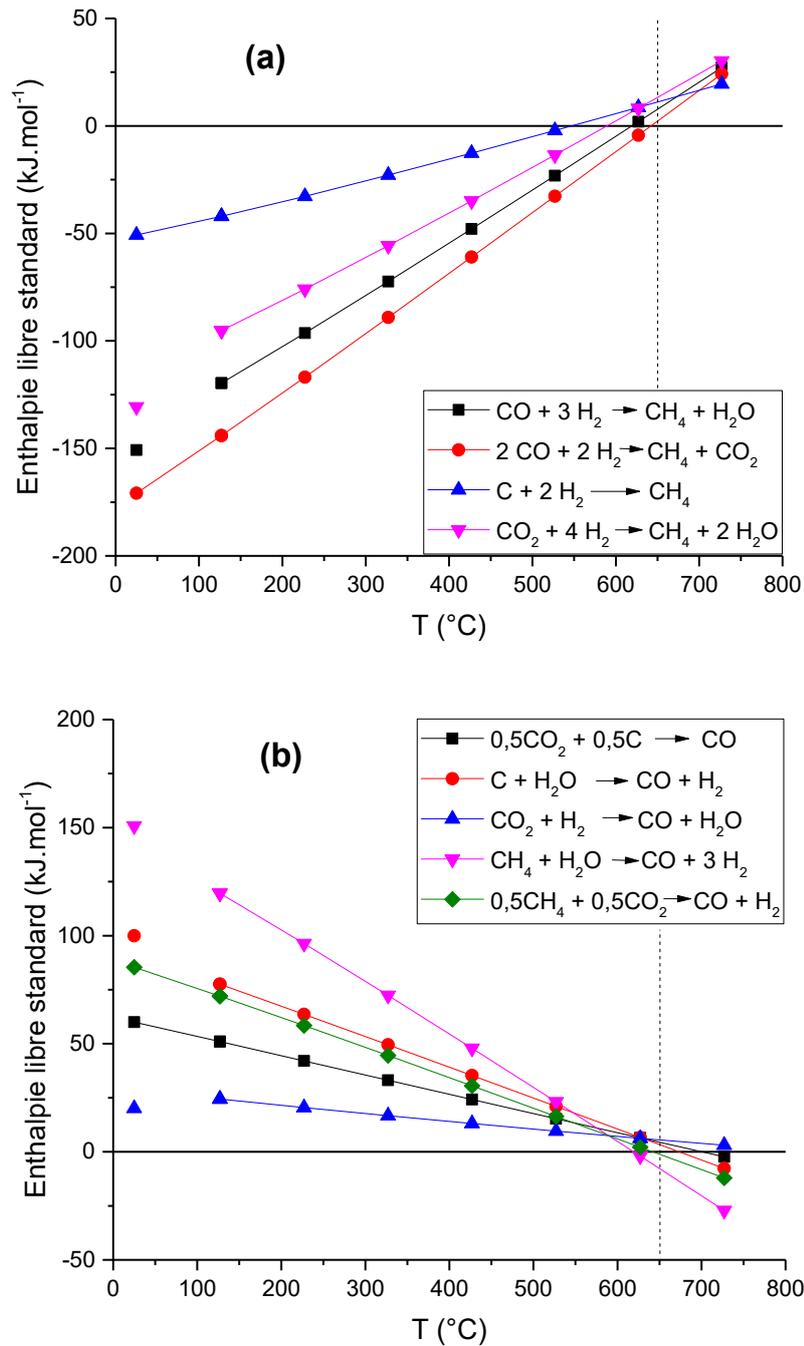


Fig. 1- Evolution des enthalpies libres standard de réaction pour a) production de CO et b) production de CH₄ avec la température.

A ce stade, les informations obtenues sont très qualitatives. Afin de préciser cette analyse, il est nécessaire de s'intéresser aux équilibres chimiques. Pour ce faire des simulations de composition de gaz à l'équilibre ont été faites, à l'OCP et pour divers courants d'électrolyse. Celles présentées dans le tableau 2 ont été menées pour l'atmosphère standard anodique MCFC soit 64 mol% H₂, 16 mol% CO₂, 20 mol% H₂O. Les débits totaux ont été pris à 150 mL.min⁻¹, la température à 650 °C et l'aire d'électrode à 3 cm² comme pour la cellule expérimentale. Il a

été supposé que les réactions électrochimiques sont plus rapides que les réactions chimiques, et que le rendement faradique vaut 1. Ainsi, en partant de la composition initiale, un premier calcul donne une composition après application des densités de courant d'électrolyse, puis cette dernière sert de base à la simulation à l'équilibre qui est obtenue *via* le logiciel HSC Chemistry 5.1 (Outokumpu Research). Dans ces simulations, deux cas de figure sont pris en compte : le cas de l'électrolyse de l'eau seule, et le cas de la co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone. Les différences entre ces deux cas pourraient ainsi aider à mettre en évidence la co-électrolyse en comparant aux résultats expérimentaux.

Dans un premier temps, les changements de composition électrochimique ont été calculés *via* la loi de Faraday, en considérant le courant constant :

$$Q = I t = n F z \quad (10)$$

Q représente la charge en C, I le courant en A, t le temps en s, n le nombre de moles d'électrons échangés, F la constante de Faraday en C.mol⁻¹ et z le nombre d'électrons échangés.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2- Changements de composition liés aux conditions de fonctionnement de la cellule.

a) Electrolyse	H ₂	CO ₂	H ₂ O
OCP	64%	16%	20%
50 mA.cm ⁻²	68,0%	14,0%	18,0%
100 mA.cm ⁻²	72,2%	11,8%	16,0%
150 mA.cm ⁻²	76,7%	9,5%	13,8%
200 mA.cm ⁻²	81,3%	7,1%	11,6%

b) Co-électrolyse	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
OCP	64%	16%	20%	0%
50 mA.cm ⁻²	66,8%	12,7%	19,3%	1,2%
100 mA.cm ⁻²	69,7%	9,3%	18,5%	2,5%
150 mA.cm ⁻²	72,8%	5,7%	17,7%	3,8%
200 mA.cm ⁻²	76,0%	1,9%	16,8%	5,3%

De manière attendue, le cas de l'électrolyse de l'eau seule donne seulement des quantités de H₂ croissantes, alors que la co-électrolyse permet de générer également du CO. Dans ce dernier cas, la quantité de CO₂ diminue de façon plus importante, logiquement par rapport aux équations rappelées ci-après :



Après simulation thermodynamique, les résultats obtenus, dans le cas de l'électrolyse de l'eau seule comme dans celle de l'eau et du dioxyde de carbone, sont les mêmes et figurent dans le Tableau 3.

Tableau 3- Composition des gaz à l'équilibre.

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO
OCP	56,0%	8,0%	28,0%	8,0%
50 mA.cm ⁻²	60,5%	6,5%	25,5%	7,5%
100 mA.cm ⁻²	65,3%	4,9%	22,9%	6,9%
150 mA.cm ⁻²	70,7%	3,5%	19,8%	6,0%
200 mA.cm ⁻²	76,4%	2,2%	16,5%	4,9%

Etonnamment, la génération préalable de CO et les quantités différentes après électrochimie dans le cas de la co-électrolyse ne changent rien à la composition à l'équilibre. De plus, plus les densités de courant augmentent, moins il y a de CO obtenu. Cela provient de l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau inverse (RWGS), qui génère du CO comme vu à l'OCP. Soit le CO électrochimique ne change rien s'il est inférieur à la quantité de CO chimique prévue, soit, s'il y a plus de CO électrochimique celui-ci se retrouve réellement consommé, comme cela se voit pour une densité de courant de 200 mA.cm⁻², où la quantité de CO baisse de 5,3 % à 4,9 % après calcul de composition à l'équilibre.

Ces résultats sont comparables à la modélisation du partenaire ANR Mines ParisTech [31], avec des pourcentages proches obtenus et surtout une diminution du CO avec l'augmentation des densités de courant. De plus, cette analyse a été faite également pour de plus grandes proportions en CO₂ et H₂O, et les tendances sont les mêmes, à savoir pas de différence électrolyse/co-électrolyse et des quantités de CO diminuant avec l'augmentation des densités de courant.

Des taux d'utilisation peuvent être calculés à l'aide des valeurs électrochimiques, selon la relation suivante :

$$U = \frac{I/zF}{\dot{n}(H_2O) + \dot{n}(CO_2)} \quad (13)$$

\dot{n} représente le débit molaire d'un gaz donné (en mol.s⁻¹), I le courant, z le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday.

Par exemple, à 150 mA.cm⁻², on obtient un taux d'utilisation de 19,8 % pour l'électrolyse de l'eau, et 9,9 % pour la co-électrolyse.

Il est intéressant de noter que chimiquement, de très petites quantités de méthane sont également obtenues si ce gaz est considéré dans la simulation. A titre d'exemple, les résultats de simulation à l'OCP en tenant compte, ou pas, du méthane sont comparés dans le Tableau 4.

Tableau 4- Composition à l'OCP simulée en tenant compte, ou non, du méthane.

	H ₂	CO ₂	H ₂ O	CO	CH ₄
OCP sans CH ₄	56,0%	8,0%	28,0%	8,0%	0,0%
OCP avec CH ₄	53,4%	8,1%	30,2%	7,0%	1,3%

Il devrait en effet y avoir 1,3 % de CH₄ à l'OCP. N'ayant jamais détecté de méthane par GC depuis l'acquisition de l'ensemble couplé cellule + chromatographie, ce gaz a été négligé pour être au plus près des observations expérimentales. Ainsi, ces prévisions thermodynamiques sont des indicateurs et ne donnent que des tendances, car elles ne prennent notamment pas en compte les cinétiques et la présence de catalyseurs, et reposent elles-mêmes sur un certain nombre d'hypothèses données précédemment.

4) Résultats du banc de test couplé

a) Calibration et étalonnage

La calibration et l'étalonnage de la GC ont été poursuivis après la thèse de Haitam Meskine [29] pour des mesures plus quantitatives, pour tous les gaz d'intérêt. Un exemple de courbe d'étalonnage pour le CO₂ est fourni en figure 2.

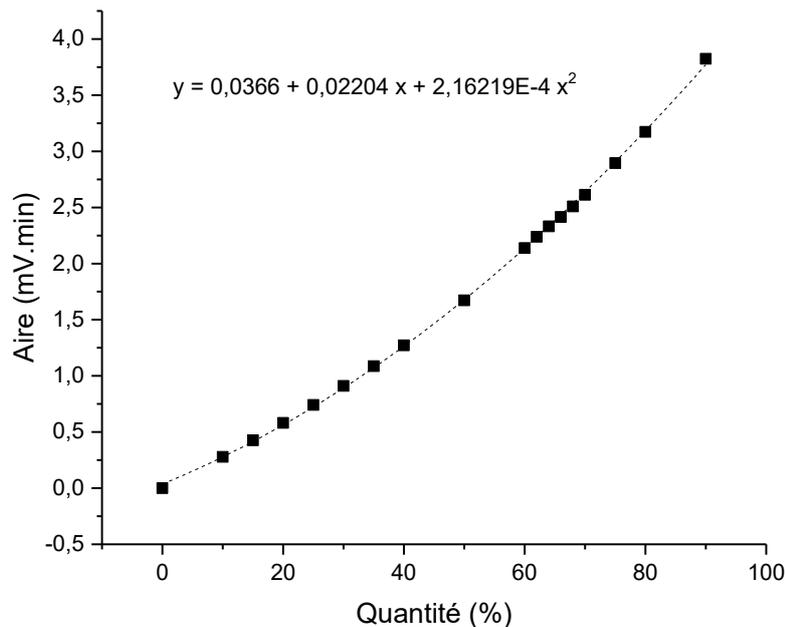


Fig. 2- Courbe d'étalonnage du CO₂.

En raison de légères déviations par rapport à la linéarité, ce qui s'observe bien, notamment sur la courbe de CO₂, un modèle quadratique a été considéré pour satisfaire au mieux aux points expérimentaux. Malheureusement, la vapeur d'eau et le CO ont posé plus de problèmes d'où l'absence d'étalonnage pour l'eau et le manque de points pour le monoxyde de carbone. Dans le premier cas, il y a des problèmes de répétabilité au niveau du pic d'eau observé, potentiellement dû au fait que la vapeur d'eau est produite à partir d'un ballon chauffé à température contrôlée, alors que des variations de température sont présentes sur la ligne reliant le ballon à la GC et au sein de l'appareil. Quant au monoxyde de carbone, il a été difficile de se procurer des bouteilles étalon, d'autant plus pour des concentrations plus importantes de ce gaz toxique. Ainsi, la droite d'étalonnage du CO utilisée ici n'a pas pu être améliorée et est la même que celle précédemment considérée [29].

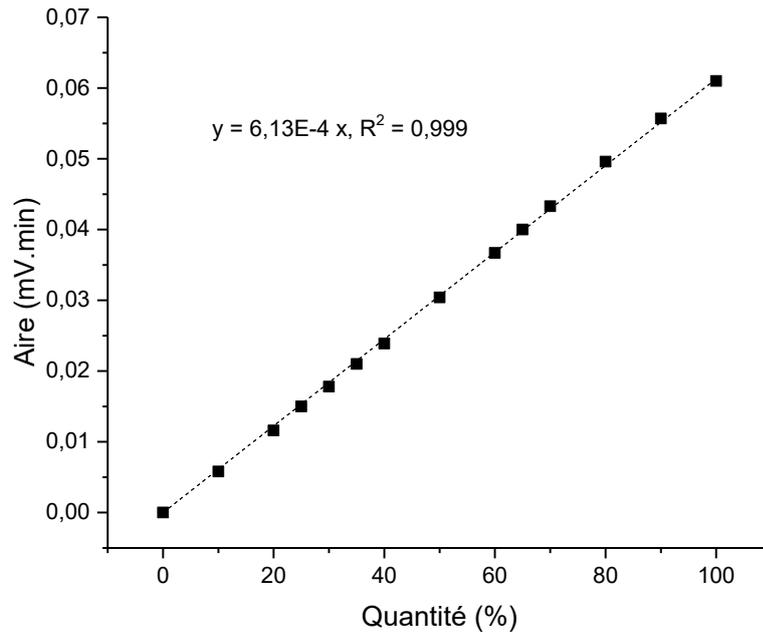


Fig. 3- Droite d'étalonnage du H₂.

Le système de GC permet ainsi d'analyser les gaz d'entrée comme de sortie, et ce du côté hydrogène ou oxygène. Ici, les analyses ont systématiquement été menées sur les gaz de sortie du côté hydrogène, soit la cathode MCEC, afin d'y détecter l'évolution des quantités de gaz de synthèse CO + H₂. Un exemple de chromatogramme des gaz d'entrée en conditions MCFC sèches (64 mol% H₂, 16 mol% CO₂ et 20 mol% N₂) est donné en figure 4.

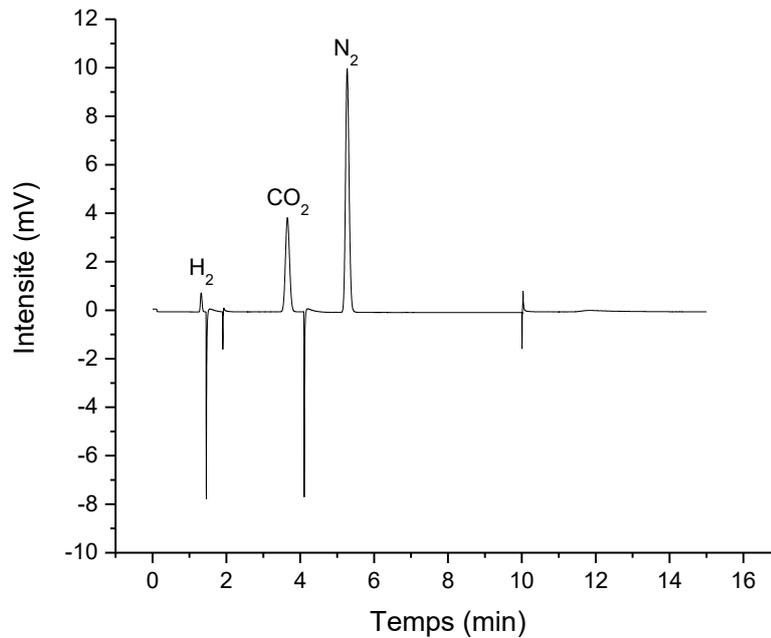


Fig. 4- Gaz d'entrée en conditions MCFC sèches.

Les pics négatifs proviennent d'une déstabilisation du système lors d'un changement de position des vannes V1 et V2 de la GC, qui sont alors fermées un court instant, provoquant une surpression et donc l'apparition de ces pics. Quantitativement, ce chromatogramme correspond à 64,8 mol% de H₂, 18,0 mol% de CO₂ et 19,7 mol% de N₂. L'étalonnage est vérifié, malgré de petites différences entre ces pourcentages et la composition réelle de 64 mol% H₂ 16 mol% CO₂ et 20 mol% N₂. Ceci illustre la variabilité provenant des branchements, d'éventuelles fuites ou de pertes de charge. En revanche, il est important pour la suite de noter qu'une fois le montage couplé en place, les erreurs ne sont plus que des erreurs purement dues à l'appareil de GC, vérifiées en répétant les mesures, qui sont en deçà de 0,5 mol%.

b) Cellule complète et analyse des gaz

Les expériences de cellule complète ont été menées dans l'eutectique Li-K à 650 °C, ce qui est un choix classique dans la littérature et cohérent par rapport aux valeurs de solubilité obtenues dans le chapitre III. Du point de vue de la cellule MCFC/MCEC, il convient de rappeler la meilleure courbe de polarisation obtenue au laboratoire [32], dans les atmosphères MCFC standard.

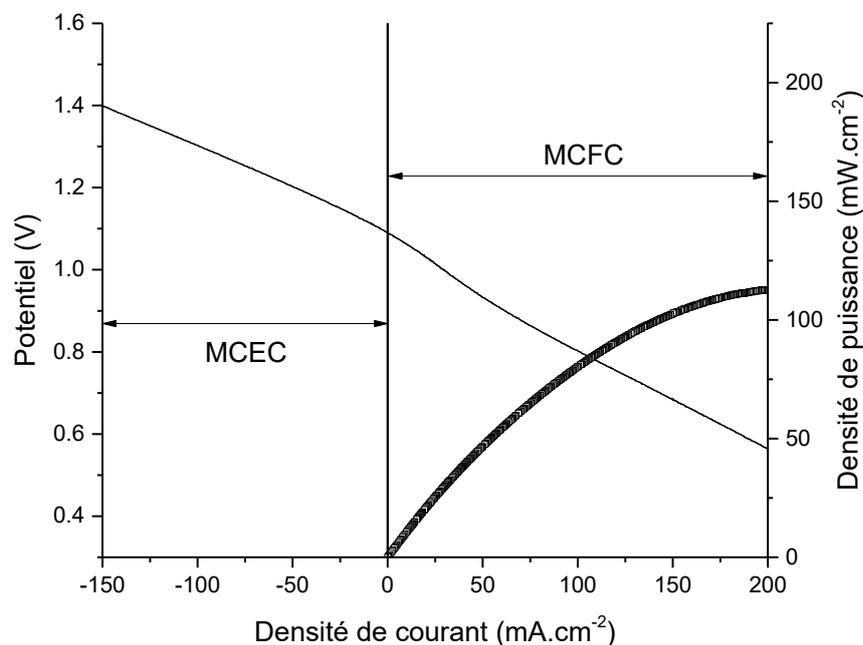


Fig. 5- Courbe de polarisation et de densité de puissance dans les conditions MCFC standard [29].

L'OCP est stable, d'une valeur proche de 1,1 V, ce qui est en accord avec la formule théorique :

$$fém = fém^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(H_2)P(O_2)^{1/2}}{P(H_2O).P^{o1/2}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(CO_2)_{Cathode}}{P(CO_2)_{Anode}} \quad (14)$$

La force électromotrice standard est donnée dans la littérature :

$$fém^0 = 1,2723 - 2,7645 * 10^{-4} T \quad [33] \quad (15)$$

Elle peut également se calculer avec les données thermodynamiques du NIST-JANAF [30].

La cellule est bien réversible (MCFC/MCEC) comme en témoigne la continuité de la courbe de polarisation au voisinage de 0. Ainsi, des densités de courant positives correspondent au fonctionnement en mode MCFC et des densités de courant négatives au mode MCEC.

Cette cellule présente à 0,7 V une densité de courant de 145 mA.cm⁻² et une densité de puissance de 101,5 mW.cm⁻², avec une densité de puissance maximale de 115 mW.cm⁻² ce qui est proche des résultats de la littérature [1, 5, 34].

De l'électrolyse a été mise en œuvre dans cette cellule en appliquant divers potentiels, et les chromatogrammes GC correspondants ont été acquis.

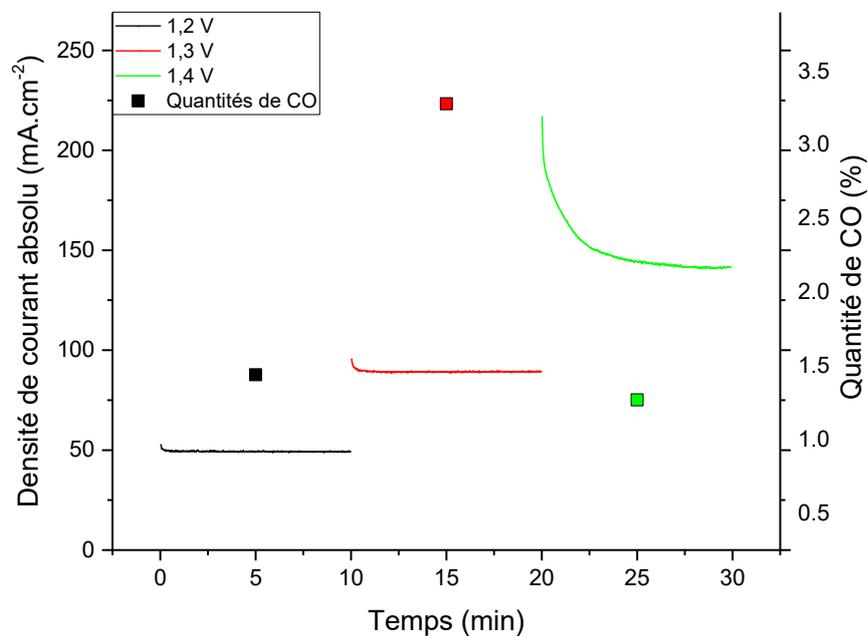


Fig. 6- Courbes d'électrolyse à divers potentiels et quantités de CO correspondantes [29].

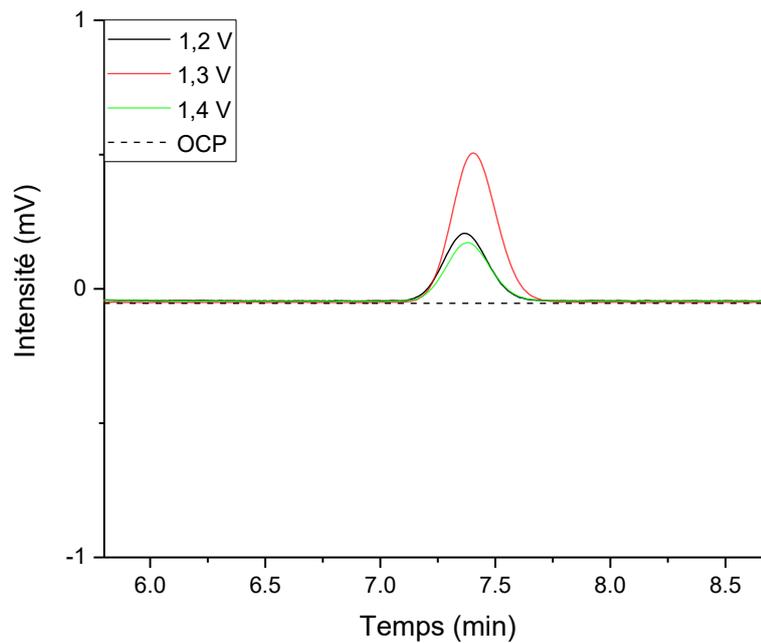


Fig. 7- Evolution du pic GC de CO avec le potentiel appliqué [29].

On observe tout d'abord qu'à l'OCP il n'y a pas eu de détection de CO, contrairement aux prévisions thermodynamiques. Ensuite, pour 1,2 V et 1,3 V appliqués, du CO est généré et son pourcentage croît avec les courants d'électrolyse, passant d'abord de 1,5 % à 3 %. En revanche, à 1,4 V, le pourcentage diminue de nouveau à 1,3 %. Il est probable qu'à ce potentiel élevé il y ait eu génération de C.

Par manque de matrice industrielle, qui sera notée M1, des cellules ont ensuite été testées avec une autre matrice, différente mais elle aussi industrielle, notée M2, puis avec la matrice 30 % Al + Li₂CO₃ décrite dans le chapitre V.

Tout d'abord, pour ce qui est de la cellule comportant la matrice M2, une courbe de polarisation en conditions sèches, soit 64 mol% H₂, 16 mol% CO₂ et 20 mol% N₂ est montrée en Figure 8.

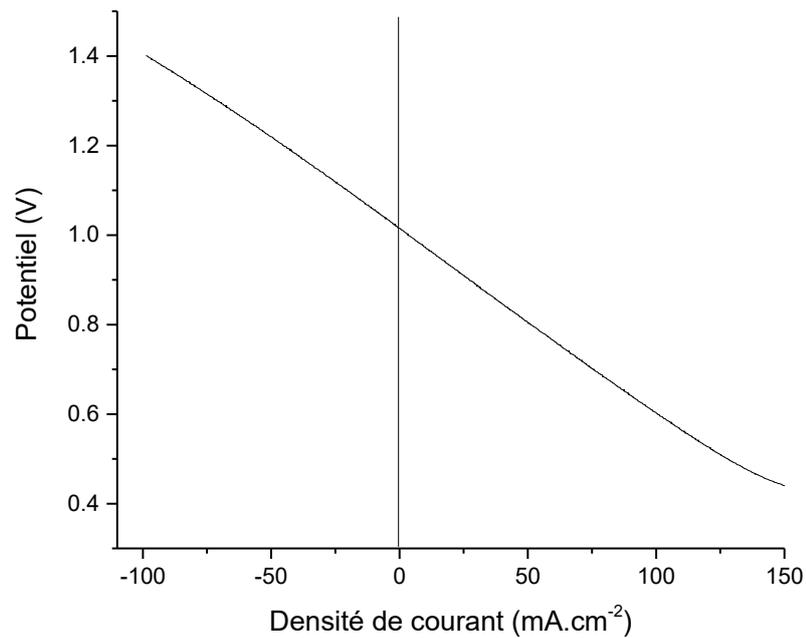


Fig. 8- Courbe de polarisation en conditions sèches (64 mol% H₂, 16 mol% CO₂, 20 mol% N₂) obtenue avec la matrice M2.

Il en ressort que les performances sont moindres, avec 75 mA.cm⁻² de densité de courant à 0,7 V et 52,5 mW.cm⁻² de densité de puissance.

Lorsque l'eau est introduite, les performances sont améliorées, comme en témoigne la courbe de polarisation de la Figure 9.

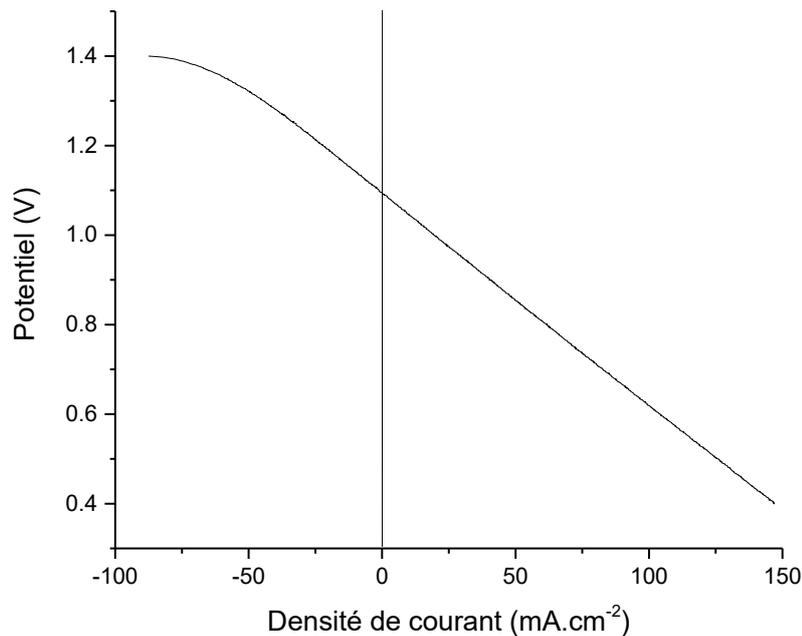


Fig. 9- Courbe de polarisation sous atmosphère MCFC standard.

On obtient alors $83 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ de densité de courant et $58 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ de densité de puissance à $0,7 \text{ V}$, ce qui est toujours inférieur à ce qui avait été observé précédemment. En revanche, l'effet bénéfique de l'eau sur les performances va dans le sens des résultats du Chapitre IV, car cela pourrait provenir d'une conductivité augmentée et de cinétiques améliorées au niveau de l'électrode à oxygène.

L'analyse des chromatogrammes GC montre en revanche que cette fois, du CO est détecté à l'OCP ce qui est beaucoup plus cohérent thermodynamiquement. Le couplage avec la GC a probablement été meilleur sur cette cellule : cela pourrait provenir simplement de meilleurs branchements, de gaz plus homogènes dans le compartiment, ou de limitation des pertes par fuite ou des pertes de charge.

La lecture des chromatogrammes après électrolyse par chronoampérométrie à $1,3 \text{ V}$ tend à montrer une co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone au vu de l'augmentation des proportions de CO et H_2 observées. En effet, thermodynamiquement il a été souligné que le pourcentage en CO devrait diminuer avec les densités de courant appliquées, il ne peut donc être que de provenance électrochimique. Ceci est observé sur la figure 10.

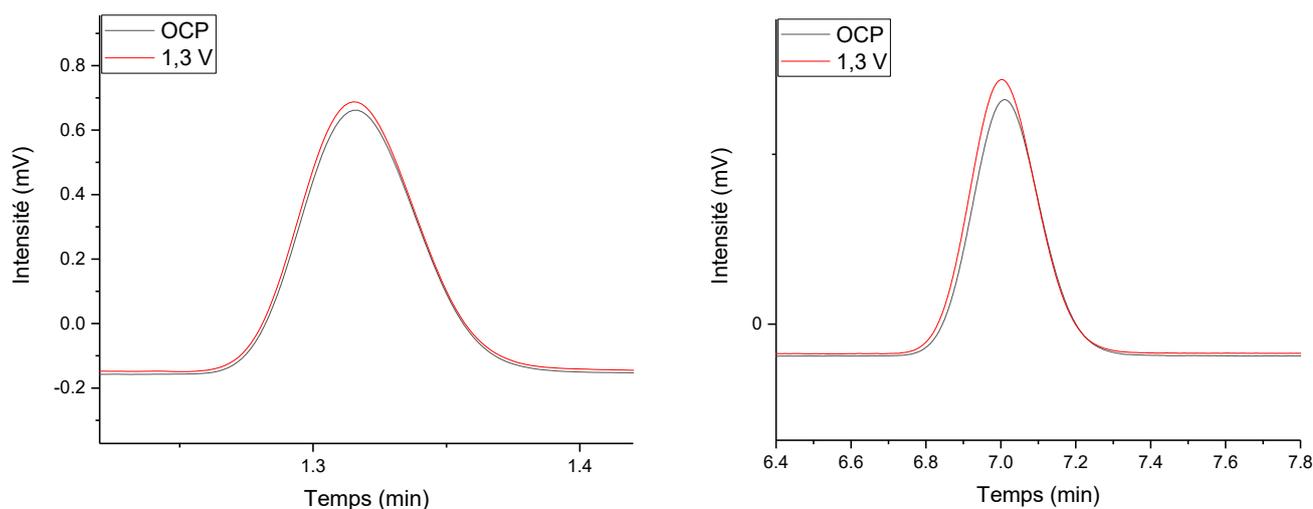


Fig. 10- Chromatogrammes des pics de H₂ (gauche) et CO (droite).

Les pourcentages observés augmentent bien, passant de 67,4 % à 72,4 % pour le H₂ et de 10,8 % à 12,2 % pour le CO. Ici, le H₂ a augmenté de 5 % et le CO de 1,4 %, ce qui est proche des calculs électrochimiques pour le CO, et proche de la composition thermodynamique simulée pour le H₂, pour des courants de 50 mA.cm⁻². Il n'est donc pas clair si l'équilibre s'établit complètement ou non. De plus, ces valeurs, spécifiquement à l'OCP, ne reflètent pas l'étude thermodynamique menée, et ne restent donc que semi-quantitatives. En effet, 67,4 % de H₂ à l'OCP n'est pas cohérent avec les quantités d'entrée (64 %) ni avec les prévisions (58 %). Enfin, pour chaque cellule, les valeurs obtenues à l'OCP changent, suivant les connectiques du couplage. Ainsi, il faut chaque fois considérer les valeurs de l'OCP comme une base et observer les variations par rapport à celui-ci avec les densités de courant appliquées. Il est également possible que pour des temps d'électrolyse suffisamment longs l'établissement complet de l'équilibre thermodynamique entraîne une chute de ces valeurs.

Naturellement, il est aussi possible d'envisager des atmosphères contenant plus d'eau et de CO₂ côté hydrogène dans le but de la co-électrolyse.

Enfin, la matrice du laboratoire mécaniquement meilleure (30% Al + Li₂CO₃) a été testée, à la fois celle, non optimale, qui est fabriquée à l'aide du tapis tournant et celle obtenue à l'aide du broyeur planétaire. Les courbes de polarisation, en conditions sèches, soit 64 mol% H₂, 16 mol% CO₂ et 20 mol% N₂, sont montrées en figure 11.

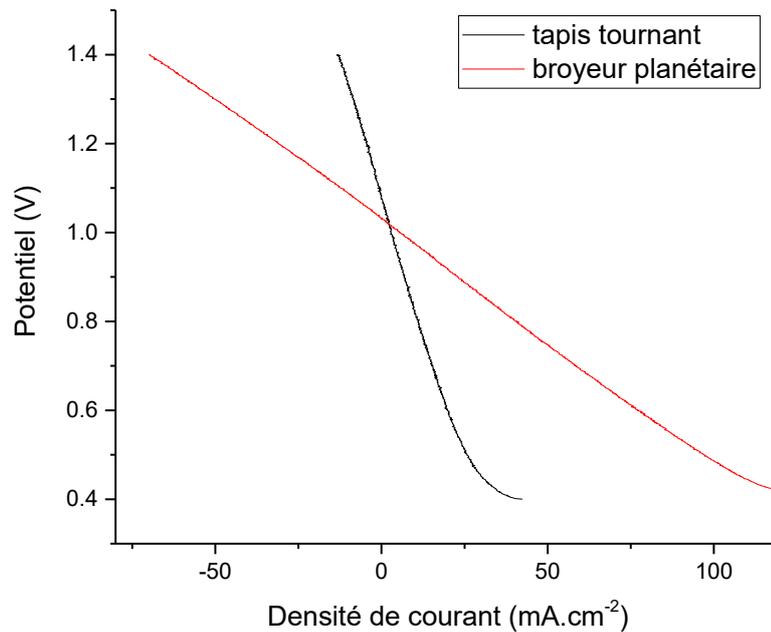


Fig. 11- Courbe de polarisation pour la cellule comportant la matrice 30 % Al + Li₂CO₃, suivant la méthode de broyage considérée.

Les performances sont extrêmement faibles pour une matrice obtenue à l'aide du tapis tournant, avec une densité de courant à 0,7 V de 15 mA.cm⁻² seulement. Il est fort possible que les pores trop gros provoquent la fuite de l'électrolyte et une répartition non homogène. Par ailleurs, la réaction de l'additif *in situ* se faisant sous oxygène, elle n'a pas eu lieu lors du préconditionnement de la cellule, qui se fait uniquement sous CO₂ ou N₂. La phase métal, conductrice, est peut-être restée telle quelle, ce qui peut poser des problèmes de court-circuit.

Ainsi, la matrice optimale du Chapitre V, 30 % Al + Li₂CO₃, synthétisée via broyeur planétaire, a été également testée, cette fois en effectuant les recuits avec 30 mol% de O₂, 70 mol% CO₂ côté hydrogène. Un OCP stable a été obtenu, avec des performances en conditions sèches de 60 mA.cm⁻², s'approchant de ce qui a été observé avec la matrice M2. En revanche, l'eau ayant été ajoutée tardivement, celles-ci ne se sont pas améliorées. La microstructure fine tant de par la taille des particules que celle des pores a permis une meilleure rétention de l'électrolyte et une imprégnation plus homogène. Le prétraitement sous oxygène a permis d'éviter la présence d'aluminium métal.

Après avoir montré que la MCFC fonctionne avec cette matrice, l'atmosphère a été changée pour augmenter les proportions d'eau et de dioxyde de carbone (réactifs dans la co-électrolyse) au détriment de l'hydrogène (utile surtout en mode MCFC). Ainsi, une atmosphère à 50 mol% H₂O, 25 mol% CO₂, 25 mol% H₂ a été considérée.

L'OCP de la cellule dans ces conditions est plus faible, comme prévu par la formule (14), autour de 0,97 V. La composition à l'équilibre thermodynamique prévue sous cette atmosphère à l'OCP est de 54 mol% H₂O, 21 mol% CO₂, 21 mol% H₂, et 4 mol% CO.

Des chronoampérométries ont une nouvelle fois été effectuées à 1,3 V, correspondant environ à 50 mA.cm⁻² et les gaz de sortie côté hydrogène analysés et comparés à ceux de l'OCP. Les pics GC sont donnés en figure 12.

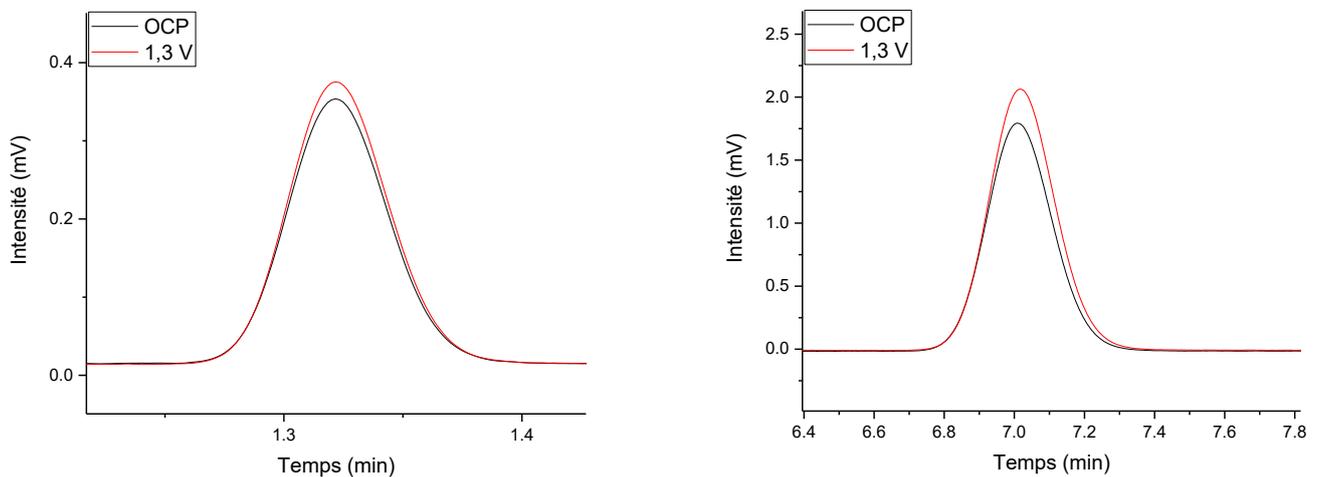


Fig. 12- Chromatogrammes des pics de H₂ (gauche) et CO (droite).

Il en ressort une augmentation des quantités d'hydrogène et de monoxyde de carbone de 1,75 % et 0,8 % respectivement. De la même manière que précédemment, il est possible de comparer ces valeurs au calcul de composition résultant des réactions électrochimiques, qui pour 50 mA.cm⁻² prévoit des augmentations de 1,83 % et 1,22 %. Cette fois, les valeurs obtenues sont proches du calcul, et il semblerait que l'équilibre thermodynamique ne se soit pas établi. En revanche, les valeurs à l'OCP sont encore incohérentes, par exemple 15,5 % de CO sont détectés là où seulement 4 % sont prévus. Dans tous les cas, l'augmentation des quantités de H₂ et de CO ne peut s'expliquer uniquement par des réactions chimiques ou des prévisions

thermodynamiques : la co-électrolyse a donc également lieu pour cette cellule contenant la meilleure composition de matrice du Chapitre V.

Les meilleures performances électrochimiques, obtenues avec la matrice M1, ont servi de base à des calculs de faisabilité du procédé et de mise à l'échelle prometteurs, axés sur la production de méthane [31]. Une partie de ces calculs est présentée en Annexe D.

5) Conclusions & Perspectives

Dans ce chapitre, correspondant à la visée finale de ce travail, c'est-à-dire l'application à travers le système MCFC/MCEC, une étude thermodynamique préalable a été menée, montrant que l'électrolyse de l'eau seule et la co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone ne changent rien à l'équilibre final, et que la quantité de CO obtenue diminuerait avec les densités de courants en mode MCEC. Ceci provient de l'équilibre de la réaction de gaz à l'eau (WGS) qui a tendance à dominer et même à consommer tout CO électrochimique en surplus par rapport à l'équilibre. Il serait possible d'envisager une éventuelle obtention de méthane à plus basse température. Ce point de vue n'est en revanche que thermodynamique et nécessite d'être confronté à l'expérience.

Ensuite, diverses cellules comportant plusieurs matériaux de matrice différents (M1, M2, matrice synthétisée au laboratoire) ont été testées du point de vue de leurs performances en modes MCFC et MCEC. Les meilleures performances proviennent de la cellule comportant la matrice M1, avec une densité de courant à 0,7 V de $145 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une densité de puissance de $101,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La co-électrolyse, ou du moins la génération de gaz de synthèse $\text{H}_2 + \text{CO}$ a été observée sur les cellules comportant la matrice M2, et sur celles réalisées avec la matrice optimale du Chapitre V, qui présentent des performances similaires. Un article sur des résultats de ce chapitre, publié dans *International Journal of Hydrogen Energy*, est joint en Annexe E.

Ce chapitre constitue le point de convergence des résultats obtenus dans les chapitres précédents. Le chapitre III a permis de définir le meilleur eutectique, Li-K à $650 \text{ }^\circ\text{C}$, où la solubilité du CO_2 est la plus élevée. Le chapitre IV a permis d'observer que les potentiels de réduction du CO_2 et de H_2O sont proches, donc la co-électrolyse envisageable, de montrer l'effet bénéfique de l'eau, et de proposer l'utilisation d'un électrolyte incluant de l'hydroxyde de lithium. Enfin, la matrice mise de l'avant dans le Chapitre V a été testée dans le système complet.

Parmi les diverses perspectives de ce travail, comme mentionné précédemment, un électrolyte mixte carbonate/hydroxyde doit être testé, les performances avec les matrices du laboratoire doivent être améliorées pour atteindre celles de la littérature, le couplage avec la GC doit être mieux maîtrisé pour effectuer des analyses plus rigoureuses, et le dialogue avec le partenaire ANR Mines ParisTech approfondi afin d'appliquer des conditions optimales (atmosphères, température) d'électrolyse.

Références

- [1] L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 12323–12329.
- [2] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, Performance and Durability of the Molten Carbonate Electrolysis Cell and the Reversible Molten Carbonate Fuel Cell, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 13427–13433.
- [3] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrode Kinetics of the Ni Porous Electrode for Hydrogen Production in a Molten Carbonate Electrolysis Cell (MCEC), *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) F1020–F1028.
- [4] L. Hu, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrode kinetics of the NiO porous electrode for oxygen production in the molten carbonate electrolysis cell (MCEC), *Faraday Discussions* 182 (2015) 493–509.
- [5] 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, *Applied Energy* 226 (2018) 1037–1055.
- [6] W.H.A. Peelen, K. Hemmes, J.H.W. de Wit, CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 763–769.
- [7] 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, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2002) G67–G75.
- [8] 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* 54 (2009) 4566–4573.
- [9] H.V. Ijije, R.C. Lawrence, N.J. Siambun, S.M. Jeong, D.A. Jewell, D. Hu, G.Z. Chen, Electro-deposition and re-oxidation of carbon in carbonate-containing molten salts, *Faraday Discussions* 172 (2014) 105–116.

- [10] H. Yin, X. Mao, D. Tang, W. Xiao, L. Xing, H. Zhu, D. Wang, D.R. Sadoway, Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis, *Energy & Environmental Science* 6 (2013) 1538–1545.
- [11] D. Tang, H. Yin, X. Mao, W. Xiao, D.H. Wang, Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO₂ in molten salt with an inert anode, *Electrochimica Acta* 114 (2013) 567–573.
- [12] V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, I. Lubomirsky, Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) B552–B556.
- [13] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, Overview on CO₂ Valorization: Challenge of Molten Carbonates, *Frontiers in Energy Research* 3 (2015) 43.
- [14] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 12330–12339.
- [15] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view, *Electrochimica Acta* 160 (2015) 74–81.
- [16] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, M. Cassir, Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry, *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 18706–18712.
- [17] A. Meléndez-Ceballos, A. Brouzgou, C. Crapart, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Chronopotentiometric Approach of CO₂ Reduction in Molten Carbonates, *Journal of The Electrochemical Society* 164 (2017) H5175–H5182.
- [18] S. Licht, B. Wang, H. Wu, STEP—A Solar Chemical Process to End Anthropogenic Global Warming. II: Experimental Results, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 11803–11821.
- [19] S. Licht, Efficient Solar-Driven Synthesis, Carbon Capture, and Desalinization, STEP: Solar Thermal Electrochemical Production of Fuels, Metals, Bleach, *Advanced Materials* 23 (2011) 5592–5612.

- [20] S. Licht, B. Cui, B. Wang, STEP carbon capture – The barium advantage, *Journal of CO₂ Utilization* 2 (2013) 58–63.
- [21] P.K. Lorenz, G.J. Janz, Electrolysis of molten carbonates: anodic and cathodic gas-evolving reactions, *Electrochimica Acta* 15 (1970) 1025–1035.
- [22] X. Chen, Z. Zhao, J. Qu, B. Zhang, X. Ding, Y. Geng, H. Xie, D. Wang, H. Yin, Electrolysis of Lithium-Free Molten Carbonates, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9 (2021) 4167–4174.
- [23] Kh.B. Kushkhov, M.N. Ligidova, J.Z. Ali, A.A. Khotov, M.R. Tlenkopachev, R.Kh. Karatsukova, Electrochemical Processes in Molten Alkaline Metal Carbonates under Carbon Dioxide Overpressure, *Russian Metallurgy* 2021 (2021) 141–150.
- [24] X. Wang, G. Licht, X. Liu, S. Licht, One pot facile transformation of CO₂ to an unusual 3-D nano-scaffold morphology of carbon, *Scientific Reports* 10 (2020) 21518.
- [25] L. Hu, Molten carbonate fuel cells for electrolysis, Thèse de Doctorat, KTH (2016).
- [26] L. Barelli, G. Bidini, G. Cinti, J. Milewski, High temperature electrolysis using Molten Carbonate Electrolyzer, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 14922–14931.
- [27] 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, *Applied Energy* 263 (2020) 114630.
- [28] A. Meléndez-Ceballos, Adéquation de nouvelles compositions d'électrolytes et de revêtements protecteurs nanostructurés de la cathode pour les piles à combustible à carbonates fondus, Thèse de Doctorat, Chimie ParisTech (2017).
- [29] H. Meskine, Electrolyse du CO₂ en milieu carbonates fondus. Etudes fondamentales et optimisation des performances électrochimiques. Fabrication d'une cellule d'électrolyse, Thèse de Doctorat, Chimie ParisTech (2020).
- [30] M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1998) Monograph No. 9.

- [31] D. Monzer, R. Rivera-Tinoco, C. Bouallou, Investigation of the Techno-Economical Feasibility of the Power-to-Methane Process Based on Molten Carbonate Electrolyzer, *Frontiers in Energy Research* 9 (2021) 650303.
- [32] H. Meskine, E. Gürbüz, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, CO₂ electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO, *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (2021) 14913–14921.
- [33] J.-H. Koh, B.S. Kang, Theoretical study of a molten carbonate fuel cell stack for pressurized operation, *International Journal of Energy Research* 25 (2001) 621–641.
- [34] J. Milewski, T. Wejrzanowski, L. Szablowski, R. Baron, A. Szczesniak, K. Cwieka, Development of Molten Carbonate Fuel Cells at Warsaw University of Technology, *Energy Procedia* 142 (2017) 1496–1501.

Conclusion générale et perspectives

Dans la double optique de capture et valorisation du CO₂ ainsi que celle de génération d'énergie, ce projet s'est focalisé sur l'analyse et la mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et de H₂O dans les carbonates fondus.

Tout d'abord, la solubilité de ce gaz, paramètre de grand intérêt, a été étudiée dans divers eutectiques. Elle est significativement élevée par rapport à d'autres milieux, au moins 5 fois plus que dans l'eau et 2 fois plus que dans les liquides ioniques les plus avancés, avec des valeurs de l'ordre de $10^{-1} \text{ mol.atm}^{-1}.\text{L}^{-1}$, ce qui prouve bien l'intérêt des MCFC pour la capture de CO₂. Il est aussi remarquable de noter que cette solubilité augmente avec la température. La confrontation avec les études théoriques menées à l'ENS Ulm a permis d'avancer que celle-ci est chimique comme physique, avec notamment la contribution d'un équilibre mettant en jeu des ions pyrocarbonate. Les conditions pour une solubilité optimale, retenues pour la suite, sont une température de 650 °C et l'eutectique Li-K (62:38 mol%).

Ensuite, la faisabilité de la co-électrolyse dans les carbonates fondus a été analysée thermodynamiquement et électrochimiquement à l'aide d'un montage à 3 électrodes. Une étude par des méthodes électrochimiques, confrontée à un diagramme potentiel-oxoacidité, a permis d'observer que les potentiels de réoxydation des produits de réduction de l'eau, du dioxyde de carbone, voire des carbonates sont très proches. Le système de H₂O a été étudié, et le rôle des hydroxydes, suggéré dans la littérature, a été mis en évidence et analysé sous diverses conditions expérimentales. Ce sont des espèces électroactives intermédiaires participant à la réduction de l'eau, qui contribuent également à améliorer la conductivité.

Afin de pouvoir mettre en place des cellules MCFC/MCEC de façon autonome, les matériaux doivent pouvoir être synthétisés convenablement. Ainsi, un protocole de synthèse et d'optimisation du matériau de matrice a été proposé. De par le cahier des charges qu'il doit respecter, deux additifs ont été considérés pour le renforcer, des particules d'aluminium et des fibres d'alumine. Les matériaux ont été analysés structurellement par DRX et MEB et leur résistance mécanique a été quantifiée par test de flexion 3 points. La matrice optimale, 30 % Al + Li₂CO₃, présente une résistance maximale à la flexion de $0,61 \text{ kgf.mm}^{-2}$, qui est 9 fois plus élevée qu'une matrice sans additif tout en ayant une porosité et microstructure convenables : elle a été retenue pour être testée en cellule complète.

Enfin, la co-électrolyse a été analysée directement au niveau de cellules MCFC/MCEC. D'abord, une étude prévisionnelle thermodynamique a permis d'observer que du CO existe en raison de l'équilibre de réaction du gaz à l'eau inverse. Toute génération électrochimique de CO est contrebalancée par la consommation partielle de celui-ci. Ainsi, considérer l'électrolyse de l'eau seule ou la co-électrolyse n'induit pas de différences dans la simulation, ce qui a été confirmé par les travaux réalisés aux Mines ParisTech. Des expériences de cellule réversible MCFC/MCEC ont révélé un OCP cohérent et des premières performances de $60 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0,7 V pour la matrice synthétisée au laboratoire. Des analyses de gaz prouvent que la co-électrolyse a bien lieu, mais que l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint. Ce dernier aspect est complexe vu que les données thermodynamiques ne prennent pas en compte les cinétiques des réactions mises en jeu, qui requièrent des catalyseurs spécifiques.

Ces résultats apportent un grand nombre de perspectives futures. En ce qui concerne la solubilité, la collaboration avec l'ENS Ulm peut être approfondie pour véritablement quantifier l'importance des pyrocarbonates sur la dissolution du CO_2 , et analyser l'influence notable du lithium dans l'eutectique de carbonates fondus. A l'échelle du laboratoire, la solubilité d'autres gaz d'intérêt comme H_2O , H_2 ou CO pourrait être investiguée.

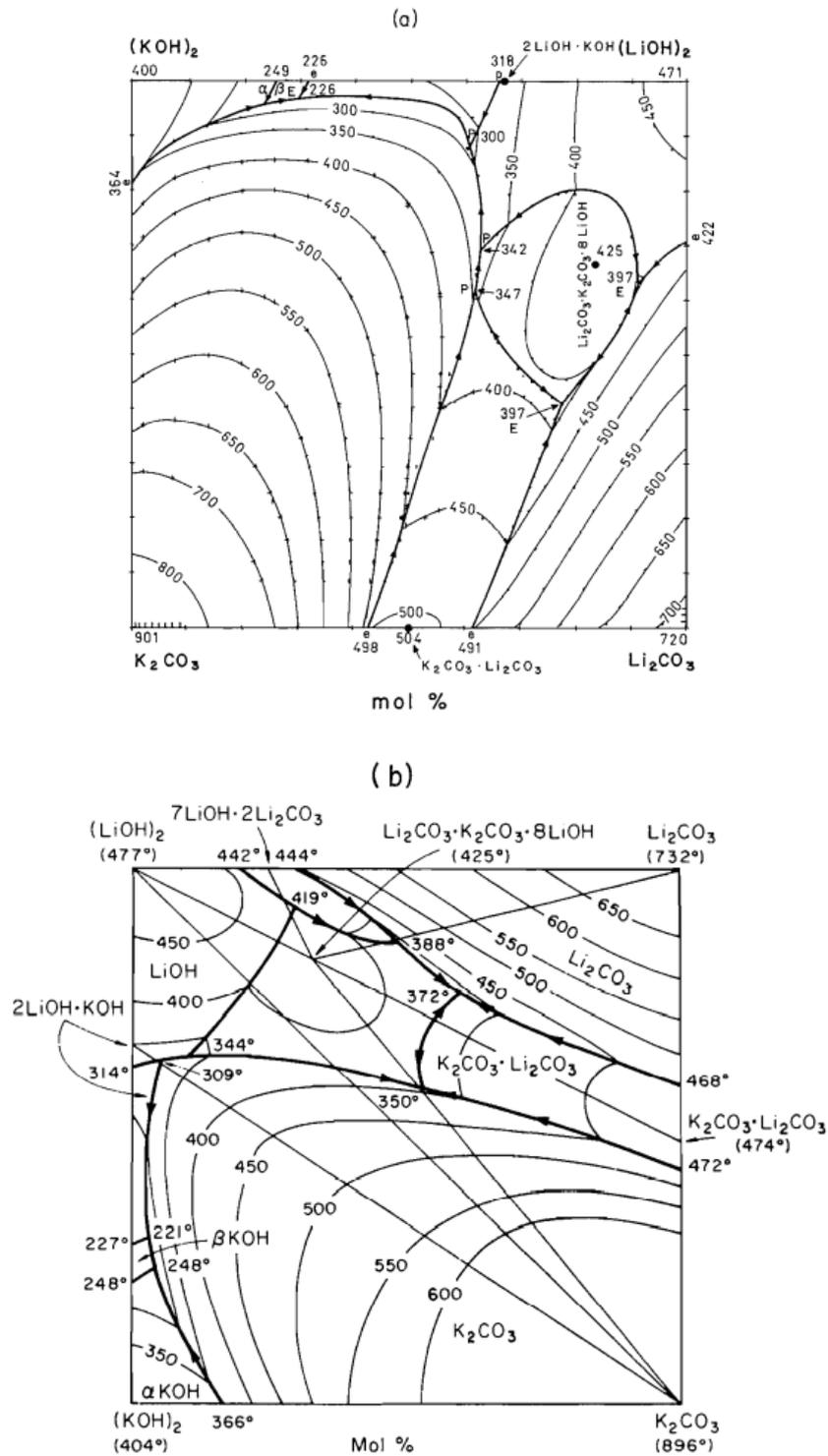
Par rapport à l'électrochimie et les hydroxydes, le mécanisme de réduction de l'eau peut être confirmé en obtenant le nombre d'électrons échangés. La stabilité des hydroxydes en fonction des proportions en CO_2 et H_2O dans les atmosphères considérées doit être étudiée plus précisément. Des électrolytes mixtes carbonates/hydroxydes pourraient alors être utilisés dans les systèmes MCFC/MCEC.

Le matériau de matrice devrait être amélioré par un broyage plus long et une granulométrie générale plus fine. Pour une meilleure détermination de la porosité, de nouveaux tests par BET ou par porosimétrie à mercure devraient également être réalisés.

Enfin, le couplage entre la cellule MCFC/MCEC et la GC doit être amélioré pour des analyses de gaz complètement quantitatives et représentatives. Les performances avec la matrice synthétisée doivent au moins égaler celles de la littérature. Il serait judicieux de s'intéresser à la réaction du gaz à l'eau d'un point de vue cinétique et catalytique, pour savoir si la production nette de CO est suffisante, et d'étudier les conditions idéales de génération de gaz de synthèse. Les résultats de toutes ces optimisations feront le lien avec les études poursuivies par Mines ParisTech, afin de conclure si la technologie est viable d'un point de vue industriel.

Annexes

Annexe A : Diagramme de phase de (Li, K) (CO₃, OH)



A.D. Pelton, C.W. Bale, P.L. Lin, Calculation of phase diagrams and thermodynamic properties of 14 additive and reciprocal ternary systems containing Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Li₂SO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, LiOH, NaOH, and KOH, Canadian Journal of Chemistry 62 (1984) 457–474.

Annexe B : Fiches ICDD de γ -LiAlO₂ (04-009-6438), α -Al₂O₃ (04-004-5434), Al (04-012-7848)

Name and formula

Reference code:	04-009-6438
Compound name:	Lithium Aluminum Oxide
Common name:	γ -Li Al O ₂ , lithium aluminium oxide
Empirical formula:	AlLiO ₂
Chemical formula:	LiAlO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P41212
Space group number:	92
a (Å):	5.1687
b (Å):	5.1687
c (Å):	6.2679
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm ³):	2.62
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	167.45
Z:	4.00
RIR:	1.48

Subfiles and quality

Subfiles:	Inorganic, LPF Pattern
Quality:	Star (S)

Comments

ANX: ABX2
Creation Date: 01/09/2006
Modification Date: 01/09/2011
Cross-References: LPF:1502732, ICDD:04-009-6438
ANX: ABX2
LPF Collection Code: 1502732
Polymorphism: γ Phase
Calculated Pattern Original Remarks: LPF Editor Comment:symmetry reported in Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences (1960) 251, 725-726 is stated to be wrong
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Marezio M., *Acta Crystallogr.*, 19, 396, (1965)
Structure: Marezio M., *Acta Crystallogr.*, 19, 396, (1965)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	1	0	1	3.98772	22.275	100.0
2	1	1	0	3.65482	24.334	13.3
3	1	1	1	3.15728	28.243	23.3
4	1	0	2	2.67982	33.410	68.0
5	2	0	0	2.58435	34.683	74.1
6	2	0	1	2.38923	37.617	2.7
7	2	1	0	2.31151	38.932	0.4
8	2	1	1	2.16874	41.609	9.3
9	2	0	2	1.99386	45.453	0.1
10	1	0	3	1.93703	46.865	1.8
11	2	1	2	1.86025	48.923	16.6
12	2	2	0	1.82741	49.862	7.7
13	1	1	3	1.81384	50.261	8.3
14	2	2	1	1.75437	52.090	0.1
15	3	0	1	1.66128	55.249	2.1
16	3	1	0	1.63449	56.235	8.8
17	2	0	3	1.62476	56.602	4.2
18	3	1	1	1.58160	58.292	8.8
19	2	2	2	1.57864	58.412	2.2
20	0	0	4	1.56697	58.890	12.4
21	2	1	3	1.54998	59.600	0.7
22	3	0	2	1.50979	61.355	37.4
23	3	1	2	1.44923	64.217	0.1
24	1	1	4	1.44019	64.669	0.9
25	3	2	0	1.43354	65.006	0.1
26	3	2	1	1.39746	66.901	4.2
27	2	2	3	1.37550	68.114	0.9
28	2	0	4	1.33991	70.184	9.8
29	3	0	3	1.32924	70.831	0.3
30	3	2	2	1.30363	72.440	16.5
31	2	1	4	1.29704	72.867	1.8
32	4	0	0	1.29218	73.186	0.5
33	3	1	3	1.28735	73.505	7.9
34	4	0	1	1.26556	74.986	1.3
35	4	1	0	1.25359	75.827	0.7

36	4	1	1	1.22925	77.606	3.2
37	1	0	5	1.21827	78.438	9.9
38	3	3	0	1.21827	78.438	9.9
39	3	3	1	1.19589	80.200	0.6
40	2	2	4	1.18954	80.716	2.1
41	1	1	5	1.18577	81.026	0.3
42	3	2	3	1.18205	81.334	1.0
43	4	1	2	1.16393	82.876	0.1
44	3	0	4	1.15923	83.287	0.1
45	4	2	0	1.15576	83.593	0.3
46	4	2	1	1.13660	85.332	1.2
47	3	1	4	1.13113	85.844	3.5
48	2	0	5	1.12789	86.150	0.1
49	2	1	5	1.10196	88.698	2.0
50	4	0	3	1.09897	89.003	1.8
51	4	2	2	1.08437	90.529	1.2
52	4	1	3	1.07494	91.549	1.2
53	3	2	4	1.05770	93.484	0.1
54	3	3	3	1.05243	94.096	0.6
55	2	2	5	1.03374	96.345	0.1
56	4	3	0	1.03374	96.345	0.1
57	1	0	6	1.02395	97.577	1.3
58	5	0	1	1.01996	98.090	2.4
59	5	1	0	1.01367	98.913	1.1
60	3	0	5	1.01367	98.913	1.1
61	4	2	3	1.01133	99.223	1.1
62	1	1	6	1.00443	100.153	0.6
63	5	1	1	1.00066	100.670	0.3
64	4	0	4	0.99693	101.189	0.2
65	3	1	5	0.99471	101.501	0.5
66	5	0	2	0.98171	103.376	3.8
67	4	1	4	0.97889	103.796	1.1
68	2	0	6	0.96852	105.375	0.1
69	5	1	2	0.96447	106.008	0.8
70	3	3	4	0.96179	106.432	4.6
71	5	2	0	0.95980	106.750	0.6
72	2	1	6	0.95195	108.032	0.9
73	5	2	1	0.94875	108.567	0.2

74	3	2	5	0.94367	109.429	1.8
75	4	2	4	0.93012	111.822	0.3
76	4	3	3	0.92653	112.481	0.9
77	5	2	2	0.91773	114.144	2.2
78	4	4	0	0.91371	114.927	0.1
79	5	1	3	0.91199	115.265	0.6
80	2	2	6	0.90692	116.283	0.5
81	4	4	1	0.90415	116.851	0.6
82	4	0	5	0.89975	117.769	0.2
83	3	0	6	0.89328	119.159	4.2
84	4	1	5	0.88643	120.684	3.8
85	5	3	0	0.88643	120.684	3.8
86	1	0	7	0.88227	121.638	0.1
87	3	1	6	0.88023	122.117	0.1
88	5	3	1	0.87718	122.840	0.5
89	4	4	2	0.87718	122.840	0.5
90	3	3	5	0.87366	123.693	0.1
91	5	2	3	0.87217	124.060	0.1
92	1	1	7	0.86969	124.679	0.7
93	4	3	4	0.86289	126.429	0.2
94	6	0	0	0.86145	126.809	1.5
95	6	0	1	0.85343	129.003	0.3
96	5	3	2	0.85343	129.003	0.3
97	5	1	4	0.85111	129.661	1.1
98	4	2	5	0.84973	130.060	0.5
99	6	1	0	0.84973	130.060	0.5
100	2	0	7	0.84607	131.133	1.0
101	3	2	6	0.84426	131.676	3.2
102	6	1	1	0.84203	132.359	2.2
103	4	4	3	0.83715	133.894	0.5
104	2	1	7	0.83496	134.607	0.1
105	6	0	2	0.83064	136.052	0.1
106	6	1	2	0.82012	139.853	0.9
107	5	2	4	0.81847	140.490	0.9
108	6	2	0	0.81724	140.971	1.3
109	5	3	3	0.81602	141.459	0.3
110	4	0	6	0.81238	142.956	0.2
111	6	2	1	0.81038	143.807	1.3

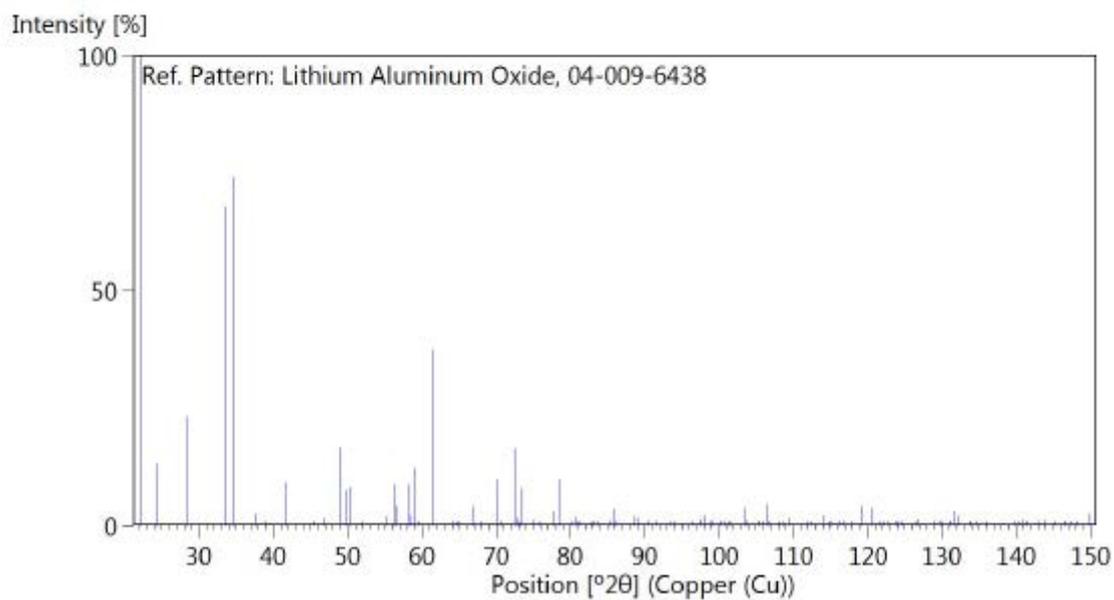
112	5	4	0	0.80721	145.210	0.4
113	2	2	7	0.80408	146.668	0.6
114	4	1	6	0.80253	147.415	0.1
115	5	4	1	0.80060	148.371	0.5
116	4	3	5	0.79754	149.962	2.6

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	LI1	Li	0.81260	0.81260	0.00000	0.9511	1.0000	4a
2	AL1	Al	0.17590	0.17590	0.00000	0.1603	1.0000	4a
3	O1	O	0.33690	0.29060	0.77230	0.4738	1.0000	8b

Anisotropic Displacement Parameters [10^4 pm^2]

Atom Name	B11	B22	B33	B12	B13	B23
LI1	1.143420	1.143420	0.566369	0.000000	0.000000	0.000000
AL1	0.213724	0.213724	0.053431	0.000000	0.038876	-0.038876
O1	0.480879	0.748034	0.192352	0.000000	0.116629	-0.025918

Stick Pattern

Name and formula

Reference code:	04-004-5434
Mineral name:	Corundum, syn
Compound name:	Aluminum Oxide
Common name:	α -Al ₂ O ₃ , dialuminum trioxide
Empirical formula:	Al ₂ O ₃
Chemical formula:	Al ₂ O ₃
Mineral classification:	Corundum (Supergroup), corundum (Group)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4.7586
b (Å):	4.7586
c (Å):	12.9897
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	254.73
Z:	6.00
RIR:	0.96

Status, subfiles and quality

Status:	Alternate Pattern
Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic, Cement and Hydration Product, Common Phase, Excipient, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Mineral, Mineral - Mineral, Mineral - Synthetic, Pharmaceutical, Superconducting Material
Quality:	Star (S)

Comments

ANX: A2X3
Creation Date: 01/09/2005
Modification Date: 01/09/2011
Cross-References: LPF:530933, ICDD:04-004-5434
ANX: A2X3
LPF Collection Code: 530933
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B., *J. Appl. Crystallogr.*, 20, 79, (1987)
Structure: Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B., *J. Appl. Crystallogr.*, 20, 79, (1987)

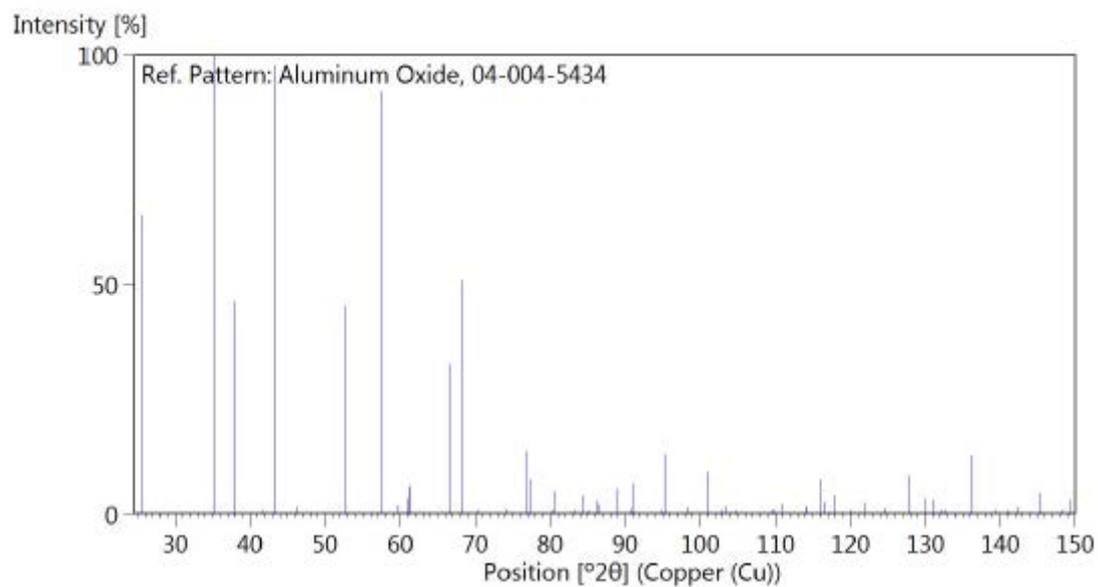
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2 θ [°]	I [%]
1	0	1	2	3.47970	25.579	65.2
2	1	0	4	2.55067	35.155	100.0
3	1	1	0	2.37930	37.780	46.4
4	0	0	6	2.16495	41.686	0.4
5	1	1	3	2.08522	43.358	97.7
6	2	0	2	1.96406	46.183	1.8
7	0	2	4	1.73985	52.558	45.5
8	1	1	6	1.60128	57.508	92.1
9	2	1	1	1.54654	59.746	2.0
10	1	2	2	1.51467	61.136	3.5
11	0	1	8	1.51068	61.315	6.2
12	2	1	4	1.40442	66.526	32.7
13	3	0	0	1.37369	68.216	51.0
14	1	2	5	1.33591	70.425	0.9
15	2	0	8	1.27533	74.314	1.1
16	1	0	10	1.23888	76.891	13.9
17	1	1	9	1.23401	77.251	7.6
18	2	1	7	1.19304	80.430	0.6
19	2	2	0	1.18965	80.707	5.1
20	3	0	6	1.15990	83.228	0.6
21	2	2	3	1.14714	84.365	4.3
22	1	3	1	1.13858	85.148	0.2
23	3	1	2	1.12568	86.361	3.1
24	1	2	8	1.12404	86.518	2.2
25	0	2	10	1.09885	89.015	5.8
26	0	0	12	1.08247	90.732	1.5
27	1	3	4	1.07815	91.199	6.8
28	3	1	5	1.04620	94.831	0.3
29	2	2	6	1.04261	95.262	13.2
30	0	4	2	1.01754	98.405	1.6
31	2	1	10	0.99760	101.096	9.3
32	1	1	12	0.98530	102.850	0.2
33	4	0	4	0.98203	103.329	1.7
34	1	3	7	0.97319	104.656	0.1
35	3	2	1	0.94294	109.553	0.3

36	1	2	11	0.94102	109.886	0.2
37	3	1	8	0.93464	111.009	2.3
38	2	2	9	0.91800	114.092	1.7
39	3	2	4	0.90775	116.115	7.7
40	0	1	14	0.90518	116.639	2.8
41	4	1	0	0.89929	117.866	4.3
42	2	3	5	0.88844	120.230	0.2
43	4	1	3	0.88050	122.053	2.7
44	0	4	8	0.86993	124.621	1.4
45	1	3	10	0.85809	127.713	8.5
46	0	3	12	0.85022	129.916	3.6
47	2	0	14	0.84602	131.148	3.3
48	3	2	7	0.84241	132.243	0.2
49	2	1	13	0.84103	132.667	0.2
50	1	4	6	0.83049	136.103	13.0
51	3	1	11	0.82128	139.412	0.1
52	2	3	8	0.81703	141.057	0.3
53	1	1	15	0.81376	142.381	1.6
54	4	0	10	0.80720	145.219	4.7
55	2	2	12	0.80064	148.352	0.1
56	0	5	4	0.79888	149.253	3.2

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	AL1	Al	0.00000	0.00000	0.35180	0.6800	1.0000	12c
2	O1	O	0.69180	0.00000	0.25000	0.7100	1.0000	18e

Stick Pattern

Name and formula

Reference code:	04-012-7848
Mineral name:	Aluminum, syn
Compound name:	Aluminum
Empirical formula:	Al
Chemical formula:	Al
Mineral classification:	Gold (Supergroup), 1C-disordered (Group)

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	Fm-3m
Space group number:	225
a (Å):	4.0509
b (Å):	4.0509
c (Å):	4.0509
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	66.47
Z:	4.00
RIR:	4.10

Subfiles and quality

Subfiles:	Alloy, metal or intermetallic, Ceramic, Ceramic - Semiconductor, Common Phase, Explosive, Forensic, Inorganic, LPF Pattern, Mineral, Mineral - Mineral, Mineral - Synthetic
Quality:	Star (S)

Comments

ANX: N
 Creation Date: 01/09/2009
 Modification Date: 01/09/2011
 Cross-References: LPF:1908107, ICDD:04-012-7848
 ANX: N
 LPF Collection Code: 1908107
 Sample Preparation: Compound Preparation: arc-melted, annealed at 873 K for 700-800 h.
 CRUCIBLE: sealed evacuated quartz tube. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Muts N., Gladyshevskii R.E., Gladyshevskii E.I., *J. Alloys Compd.*, 402, 66-69, (2005)
 Structure: Muts N., Gladyshevskii R.E., Gladyshevskii E.I., *J. Alloys Compd.*, 402, 66-69, (2005)

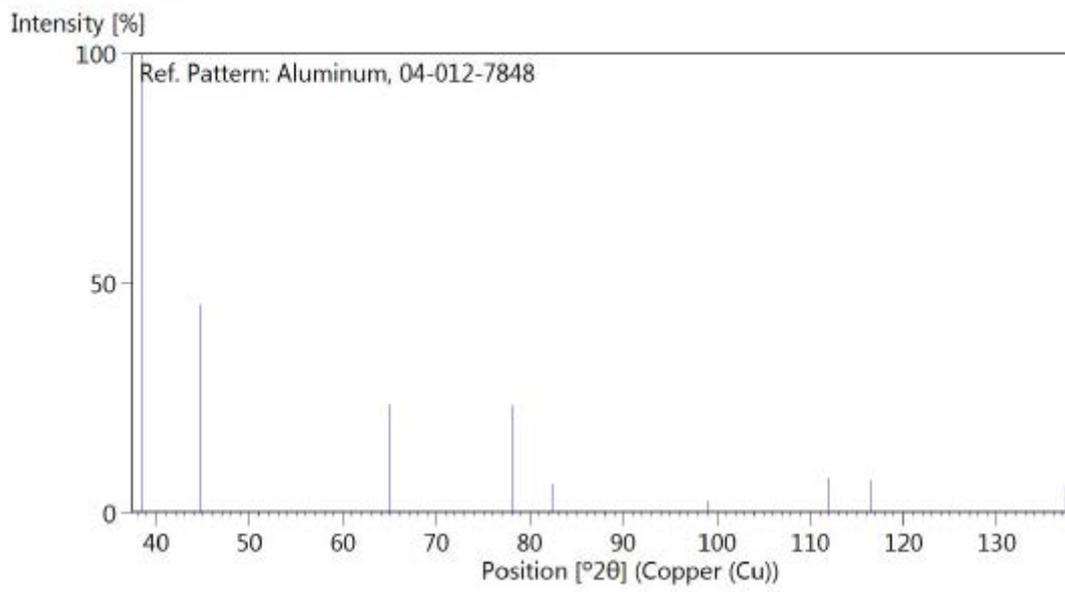
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2θ [°]	I [%]
1	1	1	1	2.33879	38.460	100.0
2	2	0	0	2.02545	44.706	45.4
3	2	2	0	1.43221	65.073	23.6
4	3	1	1	1.22139	78.200	23.5
5	2	2	2	1.16939	82.404	6.4
6	4	0	0	1.01272	99.038	2.6
7	3	3	1	0.92934	111.965	7.6
8	4	2	0	0.90581	116.510	7.1
9	4	2	2	0.82689	137.361	5.6

Structure

No.	Name	Element	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	AL1	Al	0.00000	0.00000	0.00000	0.5000	1.0000	4a

Stick Pattern



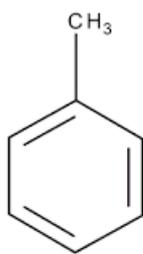
Annexe C : Fiches toxicologiques de l'INRS du toluène et du chlorure mercurique

Généralités

Substance(s)

FORMULE	NOM	NUMÉRO CAS	NUMÉRO CE	NUMÉRO INDEX	SYNONYMES
C7H8	Toluène	108-88-3	203-625-9	601-021-00-3	Méthylbenzène

Formule chimique



Étiquette(s)

TOLUÈNE

Danger

H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires
H315 - Provoque une irritation cutanée
H336 - Peut provoquer somnolence ou vertiges
H361d - Susceptible de nuire au fœtus
H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

203-625-9

Généralités

Substance(s)

NOM	NUMÉRO CAS	NUMÉRO CE	NUMÉRO INDEX	SYNONYMES
Dichlorure de mercure	7487-94-7	231-299-8	080-010-00-X	Chlorure mercurique

Formule chimique

HgCl₂

Étiquette(s)



MERCURE

Danger

H360D - Peut nuire au fœtus
H330 - Mortel par inhalation
H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

231-106-7

N° 080-010-00-X (dichlorure de mercure, chlorure mercurique)

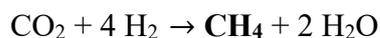
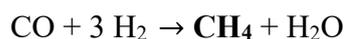


Danger, H 341, H 361f, H 300, H 372, H 314, H 410

Annexe D : Ouverture au procédé

Il s'agit ici de proposer une brève ouverture par rapport au travail expérimental effectué sur la cellule MCFC/MCEC du laboratoire dans l'optique d'une mise à l'échelle, et de l'intégration des résultats dans des calculs permettant d'estimer la faisabilité d'un procédé. Ceci a été effectué en collaboration avec le partenaire ANR Mines ParisTech.

Tout d'abord, on se base sur les meilleures performances MCFC/MCEC obtenues jusqu'à présent, montrées dans la courbe I-V en conditions MCFC standard de la figure 5 du chapitre VI : densité de courant à 0,7 V de 145 mA.cm⁻² et une densité de puissance à 0,7 V de 101,5 mW.cm⁻², densité de puissance maximale de 115 mW.cm⁻². Un modèle est établi sur Aspen Plus à l'aide de ces données expérimentales pour simuler une succession de cellules MCEC pour une puissance totale de 250 kW. La co-électrolyse n'est pas considérée et le CO est obtenu chimiquement. Ici, la visée est le *power-to-methane* : en d'autres termes le gaz de synthèse de sortie de MCEC est valorisé par des réactions de méthanation :



Les proportions de gaz d'entrée ont été optimisées afin d'obtenir une composition de gaz de synthèse idéale pour la méthanation : elles sont de 52 % H₂O, 40 % CO₂, 7 % H₂ et 1 % CO environ.

Stream	T	P	F	Molar Composition (mol %)					
				CO ₂	H ₂ O	H ₂	CO	O ₂	CH ₄
Electrolysis process									
1	25	50	8.35	1	-	-	-	-	-
2	-36.7	3	8.35	1	-	-	-	-	-
3	27.2	3	4.175	1	-	-	-	-	-
4	27.2	3	4.175	1	-	-	-	-	-
5	25	1.013	5	-	1	-	-	-	-
6	22.9	3	9.175	0.46	0.54	-	-	-	-
7	458.72	2.88	10,66	0.4	0.52	0.067	0.0086	-	-
8	650	2.88	10,66	0.4	0.52	0.067	0.0086	-	-
9	724	2.88	7.41	0.095	0.35	0.48	0.062	-	-
10	650	3	6.43	0.94	-	-	-	0.06	-
11	724	3	11.3	0.82	-	-	-	0.18	-
12	467.5	3	9.04	0.82	-	-	-	0.18	-
13	197.1	3	9.04	0.82	-	-	-	0.18	-
Syngas treatment and methanation									
14	468.7	2.88	5.93	0.095	0.35	0.48	0.062	-	-
15	5	2.88	5.93	0.095	0.35	0.48	0.062	-	-
16	300	30	3.7	0.12	0.004	0.78	0.0099	-	-
17	300	30	2.1	0.004	0.6	0.017	2.83e ⁻⁶	-	0.38
18	25	29.6	2.1	0.004	0.6	0.017	2.83e ⁻⁶	-	0.38
19	25	29.6	0.875	0.0094	0.0015	0.041	7.02e ⁻⁶	-	0.95

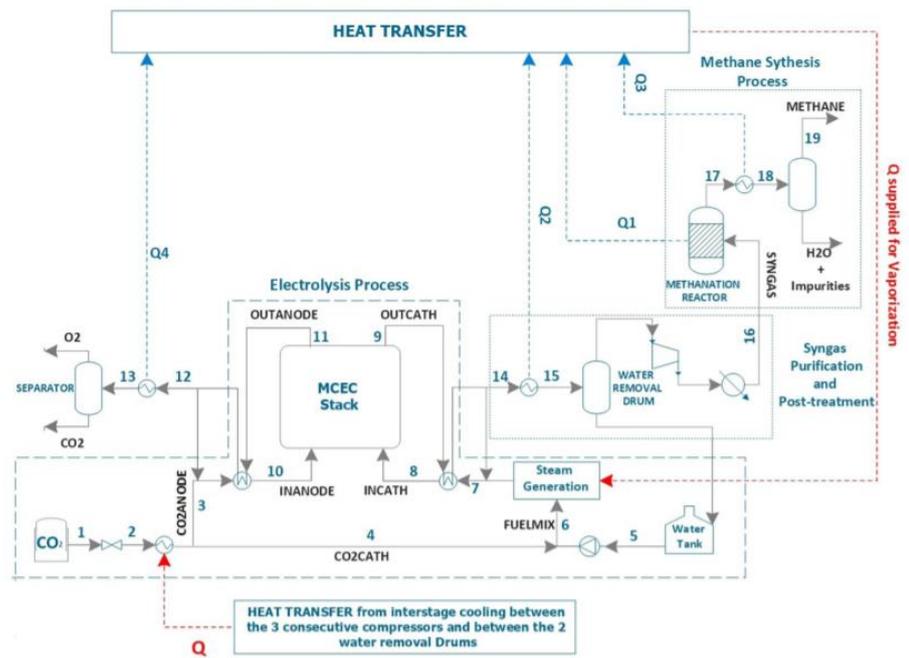


Schéma du procédé global

L'efficacité du procédé est calculée par :

$$\eta = \frac{\dot{m}_{\text{CH}_4} \times \text{PCI}_{\text{CH}_4}}{P_{\text{tot}}}$$

Avec \dot{m} le débit massique de CH₄ obtenu, PCI son pouvoir calorifique inférieur et P_{tot} la puissance totale à fournir. Dans le meilleur des cas, l'efficacité de ce procédé est de 72 %, ce qui est correct par rapport aux procédés *power-to-gas* (entre 40 et 75 %).

La faisabilité économique a été également estimée. Il ressort qu'après de premiers calculs le méthane obtenu coûterait 12,58 euros par kg, ce qui n'est pas compétitif par rapport au prix moyen européen de 1,103 euros par kg. En revanche, en supposant des évolutions positives de la technologie et des prix, plus spécifiquement une durée de vie totale de 45000 h au lieu de 10000 h, un coût MCEC de 1000 €.kW⁻¹ au lieu de 3500 €.kW⁻¹, un prix de l'électricité de 30 €.MWh⁻¹ au lieu de 80 €.MWh⁻¹ et 20 € par tonne de CO₂ au lieu de 50 €, le méthane produit vaudrait 2,83 euros par kg. Ce prix est déjà intéressant car le gaz pourrait être produit directement sur le site d'utilisation, pour s'affranchir des prix de transport et d'injection non comptabilisés dans la valeur précédemment donnée de 1,103 euros par kg. De plus, les données utilisées pour ces calculs datent d'une dizaine d'années, et d'éventuels bonus économiques liés à la valorisation de CO₂ ne sont pas considérés.

D. Monzer, R. Rivera-Tinoco, C. Bouallou, Investigation of the Techno-Economical Feasibility of the Power-to-Methane Process Based on Molten Carbonate Electrolyzer, *Frontiers in Energy Research* 9 (2021) 650303.

Annexe E : Publications



Journal of The Electrochemical Society, 2020 167 064504
 1945-7111/2020/167(6)/064504/6/\$40.00 © 2020 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited



Input on the Measurement and Comprehension of CO₂ Solubility in Molten Alkali Carbonates in View of Its Valorization

A. Meléndez-Ceballos,¹ E. Gürbüz,¹ A. Brouzgou,² V. Albin,¹ A. Ringuedé,¹ V. Lair,¹ and M. Cassir^{1,z}

¹PSL Research University, Chimie Paristech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris, F-75231 Paris Cedex 05, France

²University of Thessaly, Laboratory of Alternative Energy Conversion Systems (LAECS), Pedion Areos, Leoforos Athinon, 38334 Volos, Greece

As the capture and valorization of CO₂ in molten carbonates is nowadays becoming a strategic energy topic, the need of accurate solubility measurements of such molecule is becoming compulsory. This study provides a new set of reliable CO₂ solubility values, determined by a carefully adapted manometric setup, in Li₂CO₃-K₂CO₃ (62:38 mol%), Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52:48 mol%), Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ (43.5:31.5:25.0 mol%) and Na₂CO₃-K₂CO₃ (56:44 mol%) carbonate eutectics in an overall range of temperatures from 450 to 850 °C. High solubility values are obtained for Li-K and Li-Na eutectics, respectively 1.7×10^{-1} and 1.1×10^{-1} mol atm⁻¹ l⁻¹ at 650 °C. It is shown that CO₂ solubility increases with the temperature for most of the eutectic mixtures. Another important trend is that the Li content significantly increases the solubility.
 © 2020 The Electrochemical Society ("ECS"). Published on behalf of ECS by IOP Publishing Limited. [DOI: 10.1149/1945-7111/ab7ce1]

Manuscript submitted December 26, 2019; revised manuscript received February 14, 2020. Published March 18, 2020.

Molten carbonates are interesting media since their physical-chemical properties¹⁻⁵ allow them operating as high temperature electrolytes for energy applications and also, more recently, in the sense of Carbon Capture and Storage (CCS),^{6,7} which is presently becoming Carbon Capture and Valorization (CCV). Regarding energy generation, the molten carbonate fuel cell (MCFC) uses molten carbonates to produce electric energy from hydrogen, natural gas, syngas and other hydrogen-rich fuels through an electrochemical reaction generating water as reaction product. The inverse process is performed in electrolyzers (MCEC) where water is transformed into hydrogen and oxygen by applying a current to the cell. Carbon capture is possible since the MCFC requires CO₂ feed at the cathode side (from a CO₂ rich stream) that can be recovered at the anode side with a high grade of purity to be then stored or reused. Recently, a huge project for capturing 60 tons/day of CO₂ has been concluded between ExxonMobil & Fuel Cell Energy (based on molten carbonates) and should begin proximately.⁸ CO₂ capture capacity of the MCFC systems can also be exploited for CO₂ electrolysis in a MCEC-type cell, where CO₂ can be reduced to CO which is a valuable gas. Moreover, CO₂ and H₂O co-electrolysis is theoretically possible in high temperature devices^{9,10} allowing the production of CO + H₂ (syngas) that is the raw material for the synthesis of more complex hydrocarbons or can be used directly as fuel in MCFCs and SOFCs.

Some research teams have already studied the reduction of CO₂ in molten carbonate media;¹¹⁻¹⁵ recently, our team has proposed a CO₂ reduction mechanism based on cyclic voltammetry and chronopotentiometry.^{16,17} However, in order to accurately access to some interesting kinetic parameters such as diffusion coefficient and number of electrons transferred, we rely on the available CO₂ solubility data. Unfortunately, these data are not exhaustive for all the molten carbonate eutectics and their high dispersion makes it difficult to conclude on mechanistic data obtained by electrochemical analysis. Hence, precisely knowing the solubility of CO₂ in molten carbonate media is fundamental for CO₂ capture, understanding of CO₂ reduction and the development of CO₂ electrolyzers. Solubility of CO₂ in MC (about 10⁻² to 10⁻¹ mol atm⁻¹ l⁻¹) is two orders of magnitude higher than in other melts and, more unusually, increases with temperature which is unique to these melts.⁶

Recently, a very interesting approach explaining the high solubility of CO₂ in molten CaCO₃ through an oxo-Grotthuss

mechanism and intermediate pyrocarbonate species has been addressed by Corradini et al.,¹⁸ proving that there are some interesting but not fully understood phenomena related to the solubility of CO₂ in molten carbonates.

Solubility measurements can be obtained by three main methods: (i) Absorption, where solubility is determined by monitoring a property change in the solute such as a volumetric or manometric change or by monitoring the solvent through a gravimetric change; (ii) Elution, where the solubility is determined by quantifying the solute gas dissolved in the solvent by analyzing the amount of gas that can be removed from a saturated solution. Usually, the solute is removed from the solvent by a non-equilibrium displacement with a carrier gas, and it is then analyzed by gas chromatography or mass spectrometry or chemical methods; (iii) Cryometry (quenching), this method uses the depression of the freezing point of the solvent to determine the solubility. This method is limited for molten salts and is not commonly used.^{19,20}

It should be stressed out that due to the experimental difficulties of working with molten salts the three methods above have each some drawbacks, for example, cryometry is not able to determine a solubility lower than 10⁻⁴ mol%, while gas elution requires a fully saturated salt and a very complex setup for a reliable coupling with mass spectrometry. Finally, in the case of the absorption method, degasification of the sample is a critical point whether performed by manometric, volumetric or gravimetric analysis. If attention is paid at the degasification process of the sample, the absorption method could be reliable.

Many dispersed and sometimes contradictory solubility values are given in the literature, as shown in Table I. This lack of reliable data conducted us to revisit the manometric procedure, inspired by Claes et al.,²¹ taking into account critically all the experimental steps and the best way to calculate the solubility. In the present study reliable CO₂ solubility data are given in Li-K, Li-Na, Li-Na-K and Na-K eutectic mixtures of carbonates in a temperature range varying from 450 to 850 °C.

Experimental

The experimental setup consists of an alumina reactor closed hermetically with a water cooled stainless steel lid, and with inside of it an alumina crucible, containing between 70 and 90 g of carbonate eutectic mixture. The carbonates, supplied by Merck and with purity higher than 99%, were dried at 130 °C for at least 24 h before use. As depicted in Fig. 1, a K type thermocouple (K-TT100) is inserted through the lid into a one-end-closed alumina sleeve for protection. The lid is also provided with an inlet port for gases. The

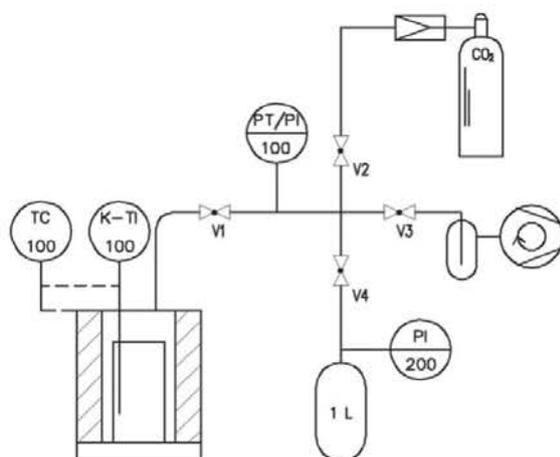
^zE-mail: michel.cassir@chimieparistech.psl.eu

Table I. Some solubility values according to different techniques extracted from the literature.

Method	Eutectic	Temperature (°C)	Solubility (mol atm ⁻¹ l ⁻¹) × 10 ²	Reference
Absorption	Na-K (58:42 mol %)	800	18.3	21
	Li-Na-K (43.5:31.5:25.0 mol%)	700	1.2	22
	Li-Na-K (43.5:31.5:25.0 mol%)	700	0.36	23
	Li-K (62:38 mol%)	650	0.12	24
Cryometry (quenching)	Li-Na-K (43.5:31.5:25.0 mol%)	650	1.08	25
	Li-K (62:38 mol%)	650	0.716	
	Li-Na (53.3:46.7 mol %)	650	1.33	
	Li-Na-K (43.5:31.5:25.0 mol%)	550	0.770	
	Li-K (62:38 mol%)	550	0.481	
Elution	Li-Na (53.3:46.7 mol %)	550	0.875	
	Li-K (62:38 mol%)	806	21.2	26
	Li-Na-K (43.5:31.5:25.0 mol%)	701	20.2	

reactor is then placed into a temperature-controlled (TC) tubular heater that keeps the temperature stable at the desired set-point. This system is then connected to a gas management setup, including two digital manometers (PT/PI100 and PI200), one calibration volume of 1 l, a vacuum pump and a gas inlet port, connected to a CO₂ tank (high purity N48L CO₂: >99.8%). All the ports are provided with a suitable ball valve. Data collection of pressure through PT/PI100 is used to keep track of the system pressure along the experiment.

Degasification procedure is the most important step of the experiment, ensuring an appropriate carbonate degasification. Reactor temperature is raised first to 250 °C for two hours under vacuum to properly dry traces of water. Then, temperature is raised under vacuum at 3 °C min⁻¹ up to 50 °C above the fusion temperature of the eutectic melt; after 30 min, the temperature is lowered 50 °C under the fusion temperature. This cycle of melting/solidification of carbonates under vacuum is repeated 3 times to ensure proper degasification. Once the carbonate is degassed and the working temperature stabilized, valve V1 and V3 are closed, V2 is opened and a fixed CO₂ pressure (P₁) is set through the bottle pressure regulator and PT/PI100. Once the pressure stabilizes, valve V1 is opened and 5 s later valve V2 is closed. Pressure in PT/PI100 is monitored until it reaches a steady state that could be considered as equilibrium between solubilized CO₂ and the atmosphere above the liquid-gas interphase (P₂). Then, pressure is raised a second time, V1 is closed again, V2 is opened and a pressure P₃ is set; once pressure is stable, V1 is opened and V2 closed. Pressure is again monitored until reaching a new equilibrium (P₄). A graph showing

**Figure 1.** Solubility measurement set-up scheme.

the recording of PT/PI100 for the first pressure drop in Na₂CO₃-K₂CO₃ (56:44 mol%) is shown in Fig. 2.

The solubility is calculated by the difference of the initial moles of gas introduced n_1 at pressure P_1 and the number of moles of gas n_2 corresponding to pressure P_2 . According to the ideal gas law this relation could be expressed by:

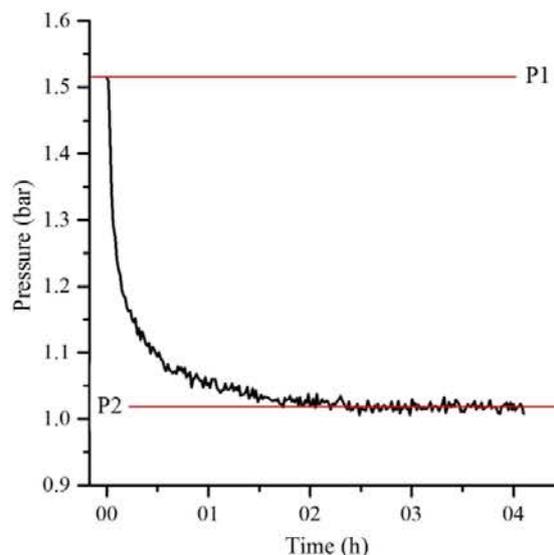
$$\Delta n = \left[\frac{P_1 \cdot V_c}{R \cdot T_c} + \frac{P_1 \cdot V_{Re}}{R \cdot T_{Re}} \right] - \left[\frac{P_2 \cdot V_c}{R \cdot T_c} + \frac{P_2 \cdot V_{Re}}{R \cdot T_{Re}} \right] \quad (\text{mol}) \quad [1]$$

Which could be simplified as:

$$\Delta n = \frac{1}{R} (P_1 - P_2) \left[\frac{V_c}{T_c} + \frac{V_{Re}}{T_{Re}} \right] \quad (\text{mol}) \quad [2]$$

Where V_c and T_c are the internal volume and temperature of the pipe between valve V1 and the reactor. V_{Re} and T_{Re} correspond to the volume and temperature of the reactor chamber. P_1 and P_2 are respectively the initial and final pressures read at PT/PI100, R is the ideal gas constant and T is the reactor temperature in K.

The concentration of the gas can be calculated from the ratio of the mole difference obtained in Eq. 2 and the volume of carbonates at temperature T_{Re} at the equilibrium pressure P_2 .

**Figure 2.** First pressure drop for a Na₂CO₃-K₂CO₃ (56:44 mol%) eutectic mixture at 850 °C during 4 h recording at one point per second.

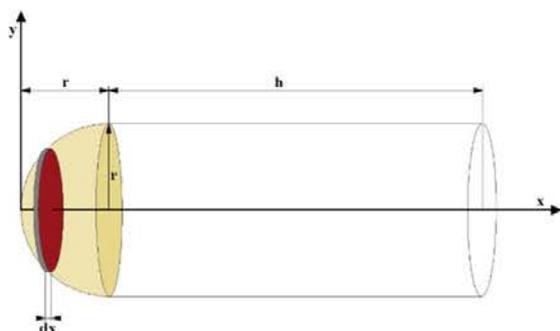


Figure 3. Scheme of the considerations made to obtain the volume of the reactor ($r = 2.55$ cm and $h = 14.45$ cm) as a sum of two volumes.

$$C_{CO_2} = \frac{\Delta n}{V_m \Delta P_2} \quad (\text{mol atm}^{-1} \text{ l}^{-1}) \quad [3]$$

Carbonate eutectic volume V_m was calculated from the density data obtained by Kojima et al.⁴ and then reported by Chery et al.¹⁶ for different carbonate eutectic mixtures at the working temperature and knowing the mass of carbonate eutectic introduced. The carbonate eutectics used in this study were: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (56:44 mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52:48 mol%), and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (43.5:31.5:25.0 mol%).

However, a single pressure drop from P_1 to P_2 does not ensure we have reached gas saturation in the carbonate eutectic. To better estimate CO_2 solubility, the pressure was increased again at the end of the first cycle to a pressure P_3 same or higher than pressure P_1 and then waiting for the equilibrium reached at a pressure P_4 . This process can be repeated as many times as necessary until the pressure difference $P_i - P_{i+1} = 0$. This means that saturation is reached at P_{i+1} . In this case, solubility will be expressed as the summation of i partial concentrations:

$$S_{CO_2} = \sum_i \frac{\Delta n_i}{V_m \cdot P_{i+1}} \quad (\text{mol atm}^{-1} \text{ l}^{-1}) \quad [4]$$

To increase the accuracy of the measurements it is important to account for the non-homogeneity of the reactor temperature due to the presence of a cooled lid and to a tubular heating system

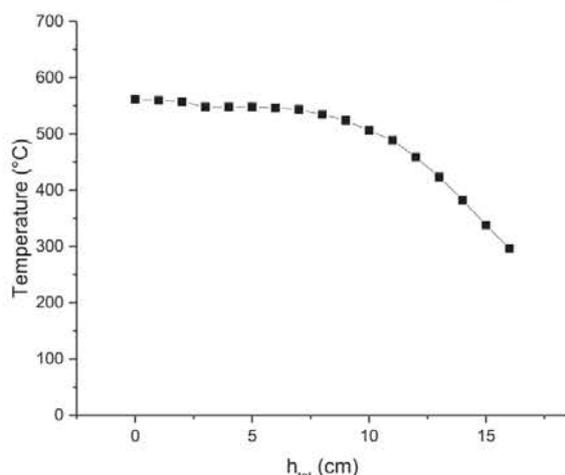


Figure 4. Temperature profile inside the reactor during a solubility experiment at 550 °C.

consisting of a single heating element with a natural temperature gradient. This gradient will affect directly the estimation of $\frac{V_{Re}}{T_{Re}}$ in Eq. 1, because the reactor temperature T_{Re} is not the same in all the reactor volume V_{Re} . To compensate this in-homogeneity, the ratio $\frac{V_{Re}}{T_{Re}}$ is expressed as the integral of volume and temperature ratio as a function of the reactor height as follows:

$$\frac{V_{Re}}{T_{Re}} = \frac{1}{h} \int_0^h \frac{V_{Re}}{T_{Re}(x)} dx = \frac{V_{Re}}{h} \int_0^h \frac{1}{T_{Re}(x)} dx \quad [5]$$

To describe the change of temperature along the reactor, a discrete measurement of the temperature from 0 to h_{tot} in intervals of 10 mm was taken in the empty reactor from 450 to 650 °C.

The volume that can be occupied by the gas was experimentally obtained using a calibrated gas flow. The value was consistent with the numerical volume, that was calculated using integration by the disk method, and addition of two separate volumes, the first being the volume of the hemisphere of the reactor and the second, the area of the cylinder as shown in Fig. 3.

It is important to note that the temperature profile described by the measurements performed inside the empty reactor differ slightly from the temperature profile during solubility experiments, namely due to the presence of molten carbonates inside the crucible. Indeed, as heat transfer is very high in such media, the temperature at the volume occupied by the molten carbonates was considered constant. The profile inside the reactor at 550 °C or 823 K is shown in Fig. 4.

Once the correct temperature profile was established, the integral from Eq. 5 was solved numerically, thanks to the trapezoidal rule, with help of a MatlabTM script, for each temperature studied to obtain the value of $\frac{V_{Re}}{T_{Re}}$ and then calculate the solubility at each temperature.

The measurements regarding the Li-K eutectic has been made using a different setup, with a reactor containing two heating zones instead of one, regulating the temperature to a stable value.²⁷ In both cases, the temperature was constant in the fraction of the reactor containing the carbonate eutectics.

Results and Discussion

Solubility dependence on temperature.—In Table II, CO_2 solubility in all the tested eutectics at three different temperatures is shown, and has been also plotted in Fig. 5. As it can be noted, solubility increases with the temperature for most of the concerned eutectics, apart from Li-Na-K, in a non-linear way. The highest CO_2 solubility in this study is reached with Li-Na and Li-K

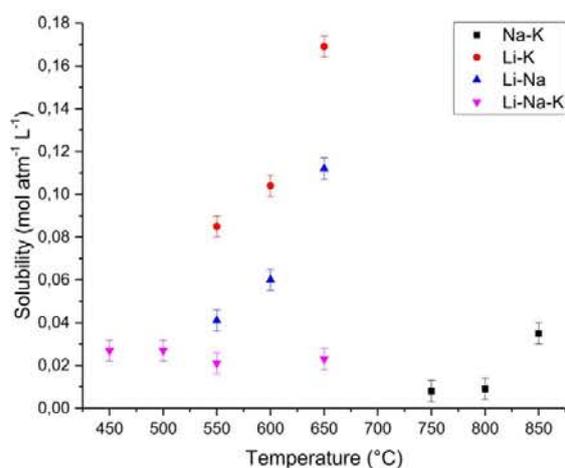
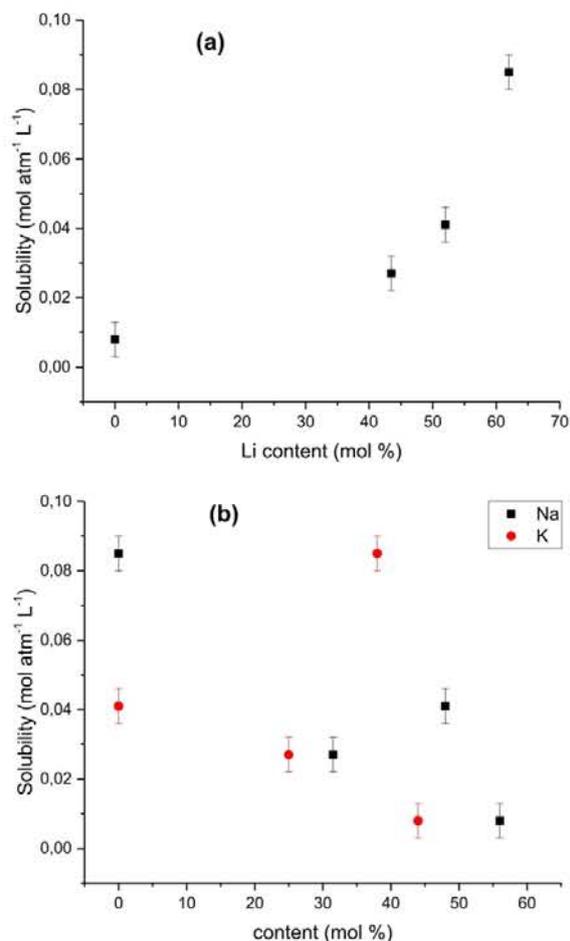


Figure 5. Evolution of CO_2 solubility with the temperature.

Table II. Solubility values obtained for carbonate eutectics between 450 °C and 850 °C.

Temperature (°C)	450	500	550	600	650	750	800	850
Eutectic	Solubility (mol atm ⁻¹ l ⁻¹) × 10 ² ± 0.5							
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (56:44 mol%)						0.8	0.9	3.5
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (43.5:31.5:25.0 mol%)	2.7	2.7	2.1		2.3			
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ (52:48 mol%)			4.1	6.0	11.2			
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃ (62:38 mol%)			8.5	10.4	16.9			

eutectic mixtures at 650 °C, being 11.2×10^{-2} and 16.9×10^{-2} mol atm⁻¹ l⁻¹ respectively. Contrarily, the Na-K eutectic does not show a high CO₂ solubility even though temperature is higher, its maximum solubility being 3.5×10^{-2} mol atm⁻¹ l⁻¹. Regarding Li-Na-K, the mixture has a practically constant solubility value. We did not expect to have such a low and constant solubility with the ternary eutectic. Probably, the combined effect of sodium and potassium cations on lithium may be a first explanation: the activity coefficient of lithium carbonate is surely affected by its ionic surrounding; but at this level of the study it is impossible to conclude. It is likely that molecular modeling would be of great help. However, in all the other eutectics, an increase in 100 °C increases the solubility by a factor between 2 and 3.

**Figure 6.** Solubility dependence on Li₂CO₃ content (a) and on Na₂CO₃ and K₂CO₃ content (b) 50 °C above the fusion temperature.

Some of these measurements were repeated in order to have a rough estimation of the error on the obtained values. The errors originating purely from the experimental set-up imprecision, such as the manometer used to obtain the pressure, the scale used to weigh the carbonates and the thermocouple used to determine the temperature, were calculated and found to be negligible. The reported error is thus an estimation obtained by experimental repetition.

Finally, the studied temperatures for each eutectic were chosen in order for the carbonates to be molten and within a reasonable temperature range of their melting point, to avoid other phenomena such as evaporation.

According to Andresen et al.²⁸ and Claes et al.,²¹ CO₂ solubility in molten Na₂CO₃ and molten Na-K follows the Henry's law. We have also used this law in our calculations, in that CO₂ pressure and CO₂ concentration are proportional at a given temperature:

$$[CO_2]_{dissolved} = K \cdot P_{CO_2} \quad [7]$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K \quad [8]$$

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad [9]$$

Thermodynamically, according to Eqs. 8 and 9, solubility of a gas should decrease with the temperature. Indeed, there is an entropy loss when solubilizing a gas and $\Delta_r S$ is negative; therefore, when temperature increases, the free energy should increase as well provided the enthalpy variation is constant (Ellingham approximation). This means that the reaction constant should decrease.

Here, contrarily to what could be expected from Henry's law, the solubility of gaseous carbon dioxide indeed increases with the temperature in molten carbonates. This phenomenon can stem from chemical equilibria involving CO₂ shifting with temperature, namely with pyrocarbonate ions.^{18,21} Besides, even though the values themselves are highly variable, results from the literature feature the same trend that solubility increases with the temperature.^{23,25} We thus argue that CO₂ solubility in molten carbonates is not only physical but also chemical. In our case, Henry's law can be rewritten as:

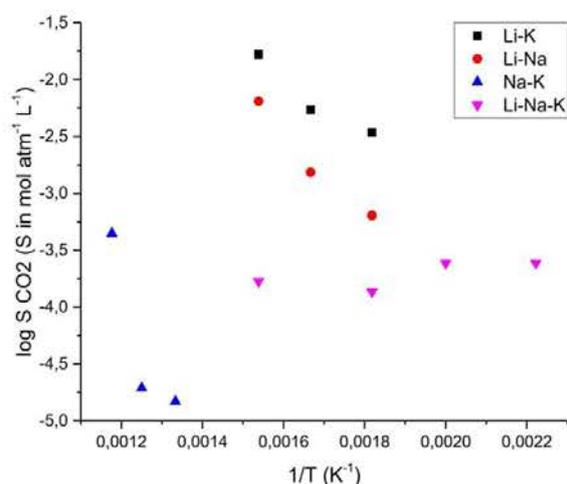
$$[CO_2]_{total} = K' \cdot P_{CO_2} \quad [10]$$

where all possible forms of CO₂ are taken into account, K' being the pseudo-constant of reaction.

Solubility dependence on Li₂CO₃ content.—Since fusion temperatures of the melts may differ considerably a more useful comparison can be made if we consider the solubility behavior 50 °C above the fusion temperature for all eutectics. In this condition, all the melts could be compared at the initial state in which CO₂ can be solubilized. This comparison is shown in Fig. 6a, where the dependence of CO₂ solubility on Li₂CO₃ content of the melt is plotted. It can be noted that solubility shown by the melts 50 °C above the fusion temperature clearly increases with the increase in Li. This is not the case in relation to the Na or K contents of the melts plotted in Fig. 6b, where no clear tendency on the solubility can be found. It can be deduced that Li₂CO₃ plays a major role in the stabilization of complex molecules that can store more CO₂ within the carbonates. Corradini et al. have proposed an intermediate species such as pyrocarbonates (CO₂ + CO₃²⁻ ⇌ C₂O₃²⁻) to explain the high

Table III. Oxoacidity range (pK_d^*) for each single alkali carbonate at 750 °C.³²

Carbonate	Li	Na	K
pK_d^*	3.55	8.81	12.3

**Figure 7.** Arrhenius plots for all the considered eutectics.

solubility of CO_2 ,¹⁸ according to our results, the stability of this type of molecules could be favored by the presence of Li in the molten carbonates.

Recent absorption measurements for alkali carbonates and binary carbonates also reveal that lithium presence strongly enhances carbon dioxide absorption properties.^{29,30} Kanai et al. have shown that CO_2 absorption in Li_2CO_3 is 50 times higher than in Na_2CO_3 or K_2CO_3 .³⁰ This behavior could be explained by the easier dissociation of lithium carbonate into its corresponding oxide ($\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$) with respect to sodium or potassium carbonates; in effect, the presence of lithium carbonate reduces the oxoacidity domain of the melt, meaning that its dissociation occurs at relatively high CO_2 partial pressures.^{31–33} This is also evidenced in Table III by the pK_d^* being much lower for Li compared to Na and K at a given temperature, with $\text{K}_d^* = [\text{M}_2\text{O}]\text{P}_{\text{CO}_2}$, for the alkali element M.

The oxobasic melt, resulting from the presence of Li_2CO_3 could favor carbon dioxide solubility either through the carbonate regeneration reaction, and/or the formation of pyrocarbonates, as discussed before.

Solvation energy.—From the experimental solubility values obtained, it is possible to determine solvation energies through Arrhenius plots,²⁵ as given in Fig. 7. However, the solvation energies were determined only for Li-K and Li-Na melts as their plots are quasi-linear and show the closest behavior to an Arrhenius law. Table IV provides our solvation energies for the Li-K and Li-Na eutectics, compared to the literature.

Table IV. Solvation energies derived from the Arrhenius plots.

Eutectic	Solvation energy (kJ mol^{-1})	Solvation energy (kJ mol^{-1}) according to Nishina et al. ²⁵
Li-K	20	25.1
Li-Na	30	26.6

The values obtained, 20 and 30 kJ mol^{-1} for Li-K and Li-Na, respectively, are consistent with those given in the literature.²⁵ Even though the solubility values from,²⁵ shown in Table I, are quite different, the agreement between the values of solvation energies reveal the same tendency with respect to the temperature dependence.

Conclusion

Solubility measurements of CO_2 were obtained through a rigorously controlled manometric set-up in Li-K, Li-Na, Li-Na-K and Na-K eutectic mixtures, for temperatures ranging from 450 °C to 850 °C. Overall, it was found that CO_2 solubility increases with the temperature, and also with the Li content. This cation with a low ionic radius, decreasing the oxoacidity of the carbonate eutectic (Li-K, Li-Na), favors carbon dioxide solubility compared to Na and K. This is most probably due to the stabilization of intermediate pyrocarbonates. These findings show that capturing CO_2 in molten carbonates is largely feasible in molten carbonates and constitutes a first compulsory step for valorizing it, e.g. through its electrolysis and, more realistically, through its co-electrolysis with H_2O into syngas, methane etc. From a waste, CO_2 could become an energetic resource, solving at the same time an environmental problem and producing a fuel.

Acknowledgments

We wish to acknowledge Dr. N. Di Giulio and Dr. D. Chery for their initial contribution to this study. This work was supported by the French programs PLANEX ANR-11-EQPX-0-01 and ANR MCEC 17-CE05-0025-01.

ORCID

M. Cassir  <https://orcid.org/0000-0003-4993-3074>

References

1. C. Yuh, R. Johnsen, M. Farooque, and H. Maru, *J. Power Sources*, **56**, 1 (1995).
2. G. J. Janz and M. R. Lorenz, *Rev. Sci. Instrum.*, **32**, 130 (1961).
3. A. T. Ward and G. J. Janz, *Electrochim. Acta*, **10**, 849 (1965).
4. T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, F150 (2008).
5. V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, and M. Cassir, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 19357 (2012).
6. B. P. Spigarelli and S. K. Kawatra, *J. CO2 Util.*, **1**, 69 (2013).
7. J. Wade, K. Lackner, and A. West, *Solid State Ionics*, **178**, 1530 (2007).
8. Fuel Cell Energy, Carbon Capture with Direct Fuel Cell Carbonate Powerplants <http://sccc.org.uk/images/events/2017/8-Carbon-Capture-with-DFC-Fuel-Cells-022117a.pdf> (accessed 1 October 2018).
9. Ceramtec, Solid Oxide Co-Electrolysis Cells. <http://ceramtec.com/technology/ceramic-solid-state-ionic-technologies/co2-beneficiation/solid-electrolysis-cells.php> (accessed 1 April 2016).
10. L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, and C. Lagergren, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 12323 (2014).
11. V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, and I. Lubomirsky, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, B552 (2010).
12. S. Licht, *Adv. Mater.*, **23**, 5592 (2011).
13. D. Chery, V. Albin, V. Lair, and M. Cassir, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 12330 (2014).
14. D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, *Electrochim. Acta*, **160**, 74 (2015).
15. D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, *Front. Energy Res.*, **3**, 43 (2015).
16. D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, and M. Cassir, *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**, 18706 (2016).
17. A. Meléndez-Ceballos, A. Brouzgou, C. Crapart, V. Albin, V. Lair, and M. Cassir, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5175 (2017).
18. D. Corradini, F.-X. Coudert, and R. Vuilleumier, *Nat. Chem.*, **8**, 454 (2016).
19. P. E. Field, *Advances in Molten Salt Chemistry*, ed. J. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith (Springer, Boston) p. 75 (1975).
20. D. Bratland, K. Grjotheim, C. Krohn, and K. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 1811 (1966).
21. P. Claes, B. Thirion, and J. Glibert, *Electrochim. Acta*, **41**, 141 (1996).
22. G. H. J. Broers, "Survey of basic research on fuel cells with fused carbonate electrolytes." *Appeldoorn* (1969).
23. A. J. Appleby and C. Van Drunen, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1655 (1980).
24. C. Y. Yuh and J. R. Selman, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2062 (1984).
25. T. Nishina, Y. Masuda, and I. Uchida, "Proceedings of the international symposium on molten salt chemistry and technology," ed. M. L. Saboungi, H. Kojima,

Journal of The Electrochemical Society, 2020 **167** 064504

- J. Duruz, and D. Shores *The Electrochemical Society Proceedings Series* (Pennington) p. 424 (1993).
26. Y. Kanai, K. Fukunaga, K. Terasaka, and S. Fujioka, *Chem. Eng. Sci.*, **100**, 153 (2013).
27. D. Chery, "Predictive approach of CO₂ valorization in molten carbonates." *PhD Dissertation*, University of Paris, **6** (2015).
28. R. E. Andresen, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 328 (1979).
29. B. Deng, J. Tang, X. Mao, Y. Song, H. Zhu, W. Xiao, and D. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 10588 (2016).
30. Y. Kanai, K. Terasaka, S. Fujioka, and K. Fukunaga, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 31 (2019).
31. G. J. Janz and M. R. Lorenz, *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 94 (1964).
32. M. Cassir, G. Moutiers, and J. Devynck, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3114 (1993).
33. M. Cassir, B. Malinowska, W. Peelen, K. Hemmes, and J. H. W. de Wit, *J. Electroanal. Chem.*, **433**, 195 (1997).



Significance of Molten Hydroxides With or Without Molten Carbonates in High-Temperature Electrochemical Devices

Ersan Gürbüz, Elisa Grépin, Armelle Ringuedé, Virginie Lair and Michel Cassir*

Chimie Paristech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris, PSL Research University, Paris, France

OPEN ACCESS

Edited by:

Barbara Bosio,
University of Genoa, Italy

Reviewed by:

Elsabetta Arato,
University of Genoa, Italy
Timothy A. Barckholtz,
ExxonMobil, United States

*Correspondence:

Michel Cassir
michel.cassir@chimieparistech.psl.eu

Specialty section:

This article was submitted to
Fuel Cells,
a section of the journal
Frontiers in Energy Research

Received: 09 February 2021

Accepted: 22 March 2021

Published: 29 April 2021

Citation:

Gürbüz E, Grépin E, Ringuedé A,
Lair V and Cassir M (2021)
Significance of Molten Hydroxides
With or Without Molten Carbonates
in High-Temperature Electrochemical
Devices.
Front. Energy Res. 9:666165.
doi: 10.3389/fenrg.2021.666165

Due to their low melting point and high conductivity molten hydroxides are interesting electrolytes, or additive to other molten electrolytes for high-temperature electrochemical devices. There is nowadays a revival of such reactive media, first of all for their significant role in the electrode mechanisms in molten carbonate fuel cells (MCFCs) and the reverse co-electrolysis of water and carbon dioxide process, but also in different applications, among which direct carbon fuel cells (DCFCs), hybrid carbonate/oxide fuel cells. This overview shows the properties and interest of molten hydroxides and their use in relevant energy devices, pointing out their direct use as electrolytic media or as key species in complex kinetic processes. A thorough understanding of their behavior should allow improving and optimizing significantly fuel cells, electrolyzers, and probably also CO₂ capture and valorization.

Keywords: molten hydroxides, molten carbonates, MCFC, MCEC, DCFC

INTRODUCTION

Molten salts are of great interest in electrochemistry, particularly in the field of fuel cells and electrolyzers. Indeed, the reaction kinetics are favored by the high-temperature operation. Molten carbonate fuel cells (MCFC) are now a mature technology with about 40 to 50,000 h of operation, electric efficiencies of about 50% and powers up to 60 MW. Due to the properties of molten carbonates and the high CO₂ solubility in this medium (Meléndez-Ceballos et al., 2020), MCFCs can also be used for carbon capture and storage (CCS) applications, such as CO₂ concentration and separation (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2005; Wade et al., 2007; Cassir et al., 2012; McPhail et al., 2015; Fuel Cell Energy, 2017, 2019). This device can also be operated reversibly, as a molten carbonate electrolysis cell or MCEC (Hu et al., 2014; Perez-Trujillo et al., 2018; Meskine et al., 2020).

Within molten salts, molten hydroxides are specifically intriguing, as they feature notable advantages compared to other salts and namely molten carbonates: possibility of working at lower temperatures, higher conductivity, and higher activity of carbon (Zecevic et al., 2004).

As with molten carbonates, the concept of oxoacidity applies for molten hydroxides. Indeed, they are also subject to a similar auto-dissociation equilibrium, where H₂O is the conjugated oxoacid:



Such equilibria have already been studied from a fundamental point of view, notably by Goret (1966) and Eluard (1970) who focused their interest on establishing the basic equilibria in molten alkali hydroxides, as well as potential-oxoacidity diagrams and analyzed the behavior of some metals in this medium.

This review will focus on the role of molten hydroxides in several fuel cell systems and specifically the MCFC, stressing out the promising applications related to such media, as pure phases or additives.

OVERVIEW ON MOLTEN HYDROXIDES

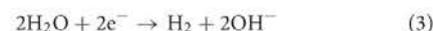
Molten hydroxides are a specific type of molten salt that generally melts at a lower temperature than most others (chlorides, carbonates, and fluorides) (Janz et al., 1968). As an example, single molten alkali hydroxides melt at around 350°C and the melting temperature can be lowered even further by forming eutectic mixtures (Janz et al., 1968). They have been used to obtain sodium or potassium by electrolysis of molten NaOH or KOH by Davy in 1807, which has paved the way for some industrial processes such as the Castner process (production of sodium metal by electrolysis of molten hydroxides). Besides, alkali fusion methods, dissolving and extracting valuable compounds from ceramics or glasses, and synthesis of various oxides also feature molten hydroxides (Lee and Holland, 1991; Mori, 2003; Minakawa et al., 2008; Gunnarson, 2009; Wang et al., 2009, 2012; Xu et al., 2011; Lusiola et al., 2012). As will be detailed in this paper, molten hydroxides have also been considered as high-temperature electrolytes for energy and specifically fuel cell applications. Due to their interesting applications, these salts have been studied from a fundamental and experimental approach, whether for their chemical, catalytic (Williams et al., 1956; Janz et al., 1968; Dauby et al., 1979; Claes and Gilbert, 1985; Saib et al., 1998; Lapshin et al., 2004; Moneuse et al., 2009; Sang et al., 2015) or electrochemical (Goret, 1966; Eluard, 1970; Zecchin et al., 1974; Saib et al., 1998; Claes et al., 1999; Miles, 2003; Sher et al., 2020) properties. First, it should be noted that molten hydroxides, although with low melting points, present a high conductivity (Janz et al., 1968). NaOH at 427°C has twice the conductivity of NaNO₃ at the same temperature, and has around the same conductivity as Na₂CO₃ at a much higher temperature of 907°C (Janz et al., 1968). **Table 1** below features some general data on common molten alkali hydroxides.

Redox reactivity in these molten salts go through the oxide anion (instead of the proton for aqueous systems). In order to analyze reactions, the oxoacidity concept introduced by Lux and Flood is used: an acid (oxoacid) is a species that is an oxide acceptor and a base (oxobase) an oxide donor. Thus similarly to aqueous solutions potential-oxoacidity diagrams can be considered and the oxoacidity domain is imposed by the auto-dissociation reaction (1), related to the apparent constant $K_i = a(\text{O}^{2-}) \cdot P(\text{H}_2\text{O})$, with $a(\text{O}^{2-})$ the activity of oxide ions and $P(\text{H}_2\text{O})$ the partial pressure of water fixing the oxoacidity level. Thus, $\text{p}K_i$ represents the accessible oxoacidity domain.

Electrochemically, the limiting reactions in reduction are the water reduction in acidic conditions or the alkali metal

(M) deposition in basic conditions; whereas for oxidation the reactions are hydroxide oxidation to superoxide in acidic conditions and oxide oxidation to peroxide in basic conditions (Eluard, 1970). It is important to note the presence and relative stability of these oxygenated species.

In oxoacidic conditions:



In oxobasic conditions:

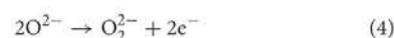


Figure 1 shows a potential-oxoacidity diagram from the literature corresponding to varied oxygenated species in molten hydroxides (Goret, 1966). The existence of reduced oxygen species such as peroxide or superoxide ions at different oxoacidity levels evidence that the oxidative power of molten hydroxides can be modulated according to experimental conditions. The stability of metals, such as Pt, Ni, Au, Hg, Cu, or Mn, has also been investigated through this type of diagram (Goret, 1966; Eluard, 1970). This gives a general idea of the corrosion effects of molten hydroxides on metals. In most conditions, such metals are attacked through oxidation and oxoacidobasic reactions, either ionized and solubilized or as solid oxide, depending on their nature and solubility and on the potential imposed. In some cases, such as Ni, the oxide layer (NiO or NiO₂) can lead to passivation as it is adherent and protects the underlying metal well, which explains why this element is considered among the best choices for use in molten hydroxides (Eluard, 1970). Other parameters such as nature of the salt and temperature are also of importance, e.g., in the case of sodium hydroxide, Na-Au and Na-Ag alloys can be obtained, and Ag could be considered for use at high-temperatures in oxidizing conditions because of the lack of stability of its oxides (Williams et al., 1956; Goret, 1966).

APPLICATION OF HYDROXIDES IN ENERGY DEVICES

Molten Hydroxide Systems

Firstly, molten hydroxides have been considered in a few studies for water splitting, either fundamentally by investigation of suitable electrodes (Sher et al., 2020), or directly by analyzing hydrogen production process (Licht et al., 2016). The main challenge faced is that for higher temperatures, the reaction kinetics are better and the splitting potential lower, but the hydrogen generation efficiency is also lower, as the hydroxides dehydrate, and then superoxide reduction competes with hydrogen formation. Thus the best water splitting electrolytes should be either lithium or barium hydroxide, as they retain hydration better. Indeed, a coulomb efficiency of 88% for hydrogen generation was reported in molten LiOH at 500°C (Licht et al., 2016). The use of molten NaOH-KOH in ammonia fuel cell applications has also been investigated; a current density

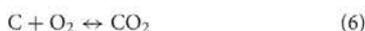
TABLE 1 | Data on some molten alkali hydroxides (Janz et al., 1968; Dauby et al., 1979; Claes and Gilbert, 1985).

Species	Melting point (°C)	Density at 427°C (g·cm ⁻³)	Conductivity at 427°C (Ω ⁻¹ ·cm ⁻¹)
NaOH	318	1.733	3.07
KOH	360	1.705	2.68
NaOH-KOH (51–49 mol%)	170	1.754 (415°C)	1.699 (428°C)
LiOH	462	1.398 (477°C)	2.42 (477°C)

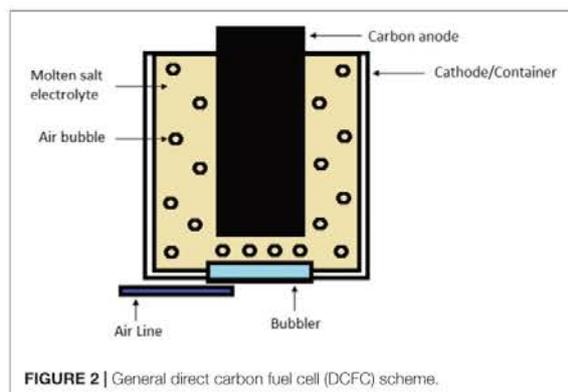
of 16 mW·cm⁻² at 220°C was obtained (Yang et al., 2014). However, molten hydroxides have mostly been used as an electrolyte in direct carbon fuel cells (DCFCs).

Direct Carbon Fuel Cell

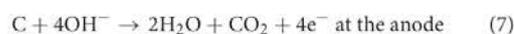
Direct carbon fuel cell devices convert chemical energy into electrical energy by using solid carbon as a fuel, with a theoretical electrical yield close to 100%, contrarily to classical hydrogen fuel cells (80–90%) (Zecevic et al., 2004; Guo et al., 2013; Kacprzak, 2019; Kacprzak and Włodarczyk, 2020; Xing et al., 2021). They have very high efficiency, and can produce pure CO₂, provided the carbon reactant is pure too. Indeed, the production of CO is not favored at the working temperatures (Kacprzak and Włodarczyk, 2020). The overall equation is:



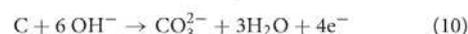
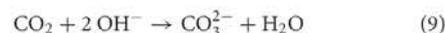
There are three major types of DCFCs depending on the electrolyte used: molten carbonates, solid oxide ceramics, or molten hydroxides. For the last case, usually a mixture of NaOH, KOH, and LiOH are used. The electrolyte is enclosed in a metallic container which is usually cast iron, and which serves as a cathode. The anode is carbon, which can be contained in a Ni mesh. A bubbler is added to produce small oxygen gas bubbles to improve oxygen transport to the cathode surfaces that can be seen in Figure 2.

**FIGURE 2** | General direct carbon fuel cell (DCFC) scheme.

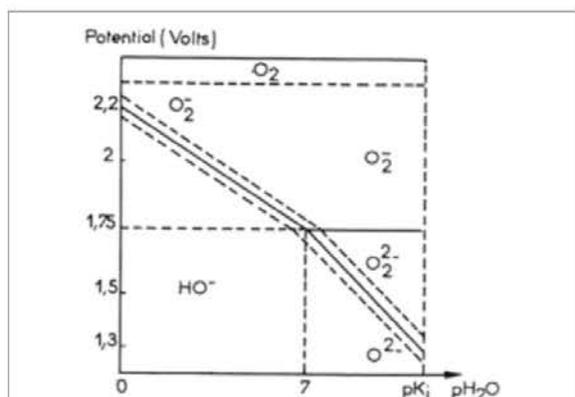
In molten hydroxide-based DCFCs, the electrochemical equations are:



Direct carbon fuel cells with molten hydroxide electrolyte have been reported in the literature (Zecevic et al., 2004; Guo et al., 2013; Kacprzak, 2019; Kacprzak and Włodarczyk, 2020; Xing et al., 2021). A current density of 100 mA·cm⁻² between 400 and 500°C has been first reported in NaOH or KOH by Jacques in 1896. Guo et al. (2013) obtained up to 92 mA·cm⁻² with NaOH at 550°C and up to 170 mA·cm⁻² with NaOH-KOH eutectic. Zecevic et al. (2004) managed to obtain a maximum current density above 250 mA·cm⁻² and a maximum power of 180 mW·cm⁻²; however they worked at a higher temperature of 630°C. The influence of parameters such as temperature, electrolyte, fuel type, and materials were also investigated in the literature (Kacprzak et al., 2013, 2014, 2016, 2017). It has been shown that the best corrosion resistance out of a number of tested materials in molten NaOH, at temperatures from 673 to 923 K, was displayed by Ni and its alloys such as Monel or Inconel, along with 301 stainless steel (Williams et al., 1956). However, the drawback of these DCFCs is that molten hydroxides can react, either chemically or electrochemically, as shown by Goret and Trémillon (1966, 1967):



These issues can be resolved by providing water to the DCFC, which will prevent the dissociation of hydroxides and, thus,

**FIGURE 1** | Potential-oxoacidity diagram of oxygenated species in eutectic NaOH-KOH at 227°C (Goret, 1966). Full line for O₂⁻ and O₂²⁻ concentrations equal to 10⁻² M, upper dashed line for 10⁻¹ M and lower dashed line for 10⁻³ M.

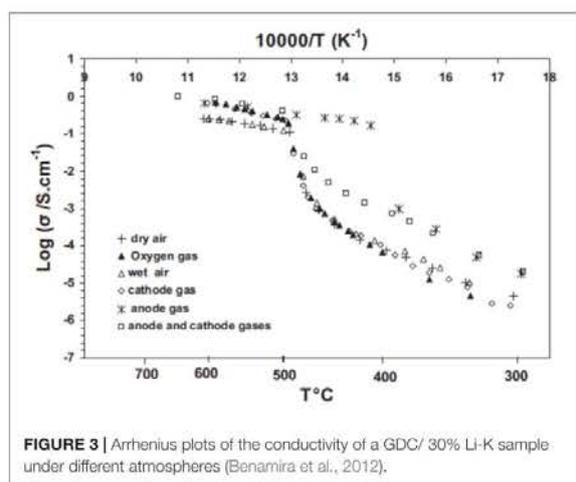


FIGURE 3 | Arrhenius plots of the conductivity of a GDC/30% Li-K sample under different atmospheres (Benamira et al., 2012).

the reactions given above. Besides, water has a few other advantages, such as increasing ionic conductivity, reducing corrosion by decreasing the concentration of oxygen species (oxides, peroxides, and superoxides) in the melt (Zecevic et al., 2004; Kacprzak, 2019). However, it has been found that this water effect requires temperatures of 650°C or more (Zecevic et al., 2004). Besides, a low carbon dioxide pressure is preferable to further inhibit the reactivity (Hemmes and Cassir, 2011). Finally, there still are some remaining problems that should be addressed such as the best carbon structure for optimal reactivity, the possible effects of fuel impurities, corrosion issues due to molten hydroxides, and scale-up of the technology (Kacprzak and Włodarczyk, 2020).

Hybrid Fuel Cell

Hybrid fuel cells are a type of fuel cell combining molten carbonate and solid oxide technologies, through a composite electrolyte usually composed by a zirconia or ceria-based phase and a molten carbonate phase. Xiong et al. (2015) have shown in the case of a $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ /Li-Na composite electrolyte that the conductivity in the carbonate phase is enhanced under H_2 or H_2O compared to air and that it increased with H_2O pressure. Thus the appearance of a new proton conducting species in the carbonate phase was suggested, the species could be OH^- and HCO_3^- . Benamira et al. (2012) have found similar results for GDC (Gadolinia Doped Ceria)/Li-K and GDC/Li-Na composites, with very high conductivities being obtained under anode gas conditions (so under H_2 and CO_2), as evidenced in **Figure 3**.

It can be seen that the transition occurs at around 415°C for this electrolyte under anode gas conditions even though the Li-K carbonate eutectic melts at around 485°C, so this could evidence the formation of hydroxides that melt at lower temperature. Both the melting point and the higher conductivity are arguments for hydroxide formation. The trends are more pronounced for Li-K than Li-Na, but present in both cases nonetheless.

This behavior has once again been highlighted by Grishin (2019) in his Ph.D. work for an SDC (Samaria Doped Ceria)/Li-Na-K electrolyte. The hydroxide formation was evidenced not just by conductivity, but also by TGA/DSC and XRD analyses, under hydrogen and even more under wet hydrogen. Samples analyzed with 2 TGA/DSC cycles reveal the formation of hydroxides through the lower overall fusion temperature obtained for the second cycle, and through lower temperature endothermic peaks in the second cycle at around 315°C, which were attributed to NaOH fusion. A new hydrated phase was also observed by XRD analyses of samples that were cycled under dry and wet hydrogen: $\text{NaK}_2[\text{H}(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which could support hydroxide presence as they can create other phases with carbonates.

Hydroxide Interference in MCFC

Hydroxides are also present in standard MCFCs. Indeed, as water is an inlet gas, there is, similarly to carbonate/carbon dioxide, the previously introduced oxoacid/oxobase equilibrium (1). Then hydroxides can also react in an oxoacidobasic reaction with CO_2 , through reaction (9). This shows that a sufficient water pressure allows for hydroxides to exist and be stable in MCFC conditions. Although the presence of molten hydroxides is likely in molten carbonates due to the presence of water, it is only until recently that their significant role has been demonstrated in the literature. Indeed, new studies show that these ions also contribute to overall MCFC performance in some conditions (Audasso et al., 2020; Rosen et al., 2020). For CO_2 -lean wet atmospheres, very high current densities, and/or high CO_2 usage, the MCFC can also operate using hydroxide as charge carrier, along with carbonates. Rosen et al. (2020) have noticed that compared to their simulations, the effective CO_2 utilization rate in carbon capture conditions was lower. In **Figure 4**, they plotted real MCFC utilization rate vs. simulated, and observed that their real CO_2 utilization was lowest for low anode inlet CO_2 (2%) when comparing different atmospheres. The difference was also larger for high current densities at a given CO_2 percentage, and for high water content. However, it was negligible for a higher inlet CO_2 of 17%. By observing OCP variation, they found at low inlet CO_2 that the dependence on CO_2 is not the same, indicating a different phenomenon is occurring as the OCP deviates from expected Nernst potential. Mass balance experiments on water proved that for dilute CO_2 conditions, water amount collected is somehow lower at the cathode and higher at the anode. All these results indicate that water is responsible for another charge carrier in these dilute CO_2 concentrations. This charge carrier is the hydroxide anion, which has been shown to be the main hydrated ion in the considered conditions, namely a temperature of 650°C (Frangini et al., 2014), as will be detailed in the following part about water reduction and hydrogen oxidation reactions in molten carbonates. In addition, Evans et al. (2015) also observed hydroxide transport in molten carbonates in wet conditions.

Figure 5 recapitulates the reactions taking place at both anode and cathode side for both possible charge carriers.

Audasso et al. (2020) then proposed a dual-anion model to more accurately describe MCFC performance. In

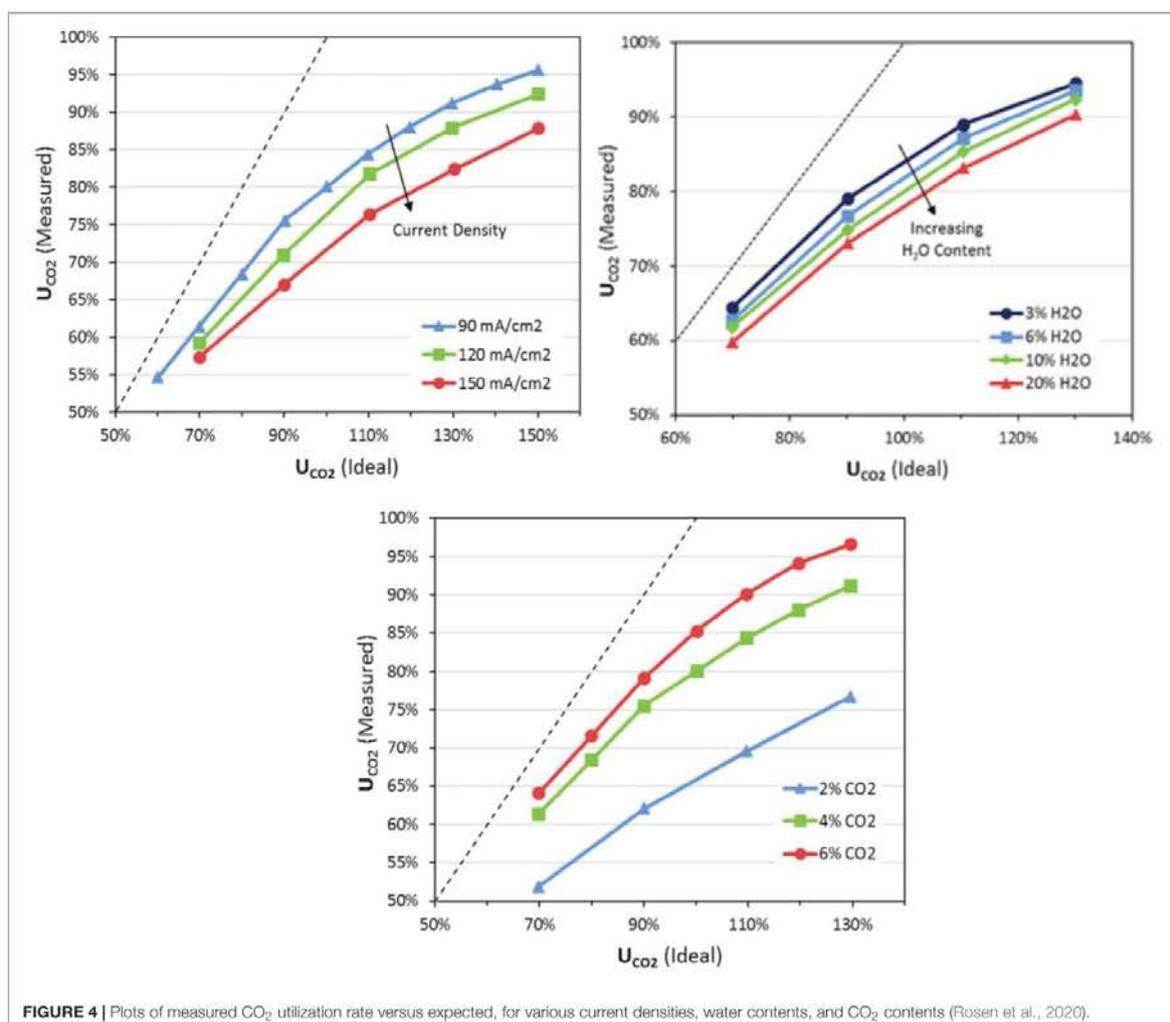
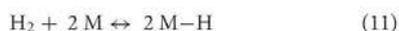


FIGURE 4 | Plots of measured CO₂ utilization rate versus expected, for various current densities, water contents, and CO₂ contents (Fossen et al., 2020).

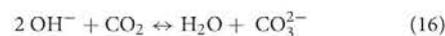
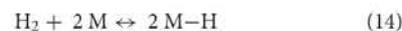
such case, the net current is distributed in two different circuits, for the carbonate and hydroxide paths, as shown in Figure 6.

Role in H₂ Oxidation and H₂O Reduction Mechanism

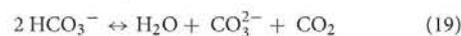
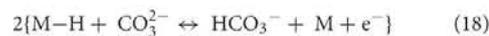
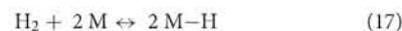
Some widely accepted H₂ oxidation mechanisms in molten carbonates include intermediate hydroxide species. Three main mechanisms have been suggested by Ang and Sammels, Jewulski and Suski, and White and Twardoch. The first one, using hydroxides, and suggested by Ang and Sammells (1980), is:

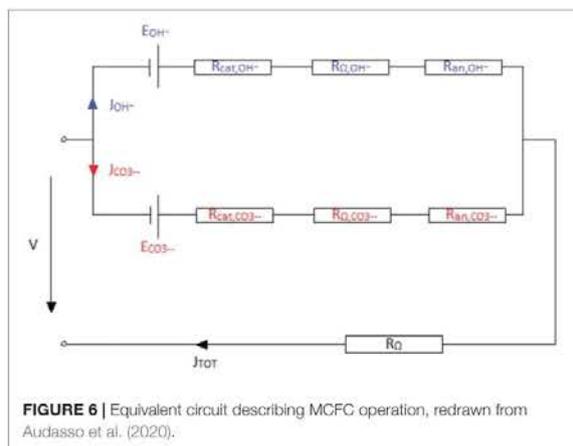
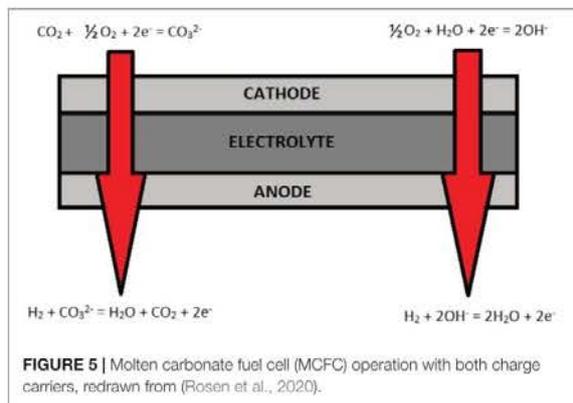


Another hydroxide mechanism suggested by Jewulski and Suski (1984) is:



Finally, White and Twardoch (1984, 1987) suggested bicarbonates instead of carbonates as an intermediate species, in the following mechanism:





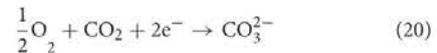
Applying the principle of microscopic reversibility, the water reduction mechanism in molten carbonates would be the exact opposite of the hydrogen oxidation one (Frangini et al., 2014).

Nishina et al. (1990) studied the H₂ oxidation in the Li-K eutectic at 650°C, at various metal electrodes, using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronocoulometry. They compared their findings to the three pathways proposed in the literature, only to conclude that the H₂ oxidation mechanism in their case was better described by mechanism 2, suggested by Jewulski and Suski.

Later, Frangini et al. (2014) studied the water reduction mechanism for temperatures ranging from 500°C to 600°C, in the Li-Na-K ternary eutectic over gold. They found by cyclic voltammetry that for temperatures below 550°C, the reaction was bicarbonate-assisted, whereas for temperatures above 550°C the mechanism involved hydroxides. This was consistent with predicted equilibrium concentrations involving both intermediate species in Li-Na-K, as bicarbonate concentration indeed becomes negligible above 550°C (Frangini et al., 2014).

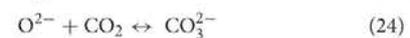
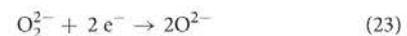
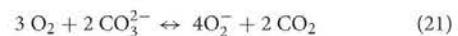
Role in Cathode Mechanism

In the MCFC, the cathodic oxygen reduction reaction is:

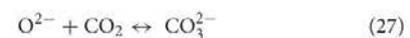
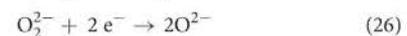
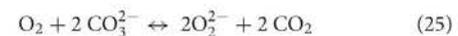


The mechanism of this reaction has been extensively investigated in the literature (Appleby and Nicholson, 1974, 1977, 1980; Lu and Selman, 1990, 1992; Moutiers et al., 1991, 1992; Nishina et al., 1994, 1996; Cassir et al., 1997), with 3 main paths being proposed, the Superoxide Path (SOP), the Peroxide Path (POP), and possibly the Peroximonomcarbonate Path (POCP).

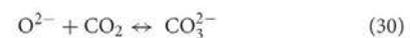
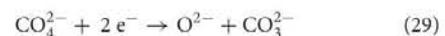
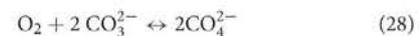
SOP:



POP:



POCP (hypothetical):



As molecular oxygen is not stable in these molten salts, these mechanisms involve reduced oxygenated species such as superoxides or peroxides. In most cases, CO₂ diffusion dominates the reaction process (Arato et al., 2016).

Some research groups observed, either experimentally (Nishina et al., 1996; Audasso et al., 2017) or by modeling (Arato et al., 2016), a water effect on the cathode reaction: presence of water vapor decreased the apparent diffusion resistance of CO₂ and increased apparent mass transfer. This behavior was to be expected, as it has previously been explained that water reacts as an oxide ion acceptor, linked to its conjugated oxobase OH⁻ by reaction 1, and can be later reobtained through reaction 9 reversed. There is then coexistence of reactions 1 and 21 to neutralize the oxide ion.

In a real MCFC, the presence of H₂O at the cathode side is beneficial for fuel cell performance, through higher voltage, and lower overall impedance (Audasso et al., 2017). This is especially true for low inlet CO₂.

Co-electrolysis

Recently, some research groups have proposed the direct co-electrolysis of CO₂ and H₂O through reduction of carbonates and hydroxides. In this case, alkali metal hydroxides such as LiOH, NaOH, and KOH have been used as additives in molten

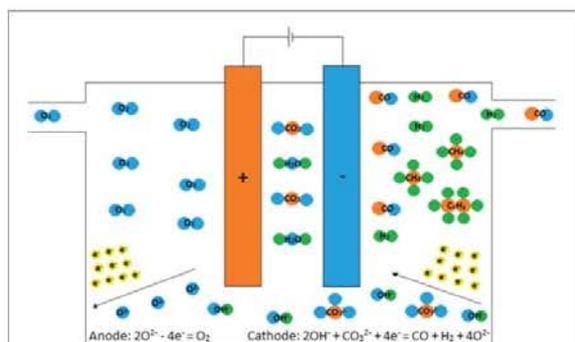
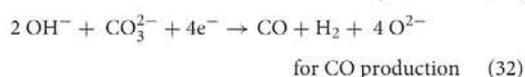
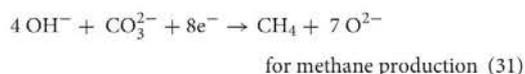
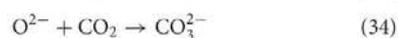


FIGURE 7 | Scheme of the electrolysis system, redrawn from Liu et al. (2017).

carbonates as a monovalent hydrogen source in CO₂ capture and conversion to generate syngas, methane or other hydrocarbons (Wu et al., 2016; Liu et al., 2017; Li et al., 2018; Ji et al., 2019). Addition of certain amount of alkali hydroxides may also decrease the melting point of the resulting molten salt mixture with respect to pristine carbonate eutectic, which is an important parameter as lower operating temperatures can be used. In a mixed alkali carbonate/hydroxide melt, the electrochemical reactions for co-electrolysis are proposed as follows:



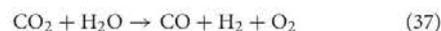
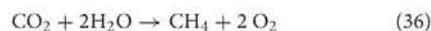
The electrolyte could be renewed by the reaction of oxide ions with CO₂ and water:



The oxide ion can also be oxidized:



Thus the full reactions are, including regeneration, the simple electrolysis equations of CO₂ and H₂O to CH₄ or syngas:



Such reactions have been reported in a two-electrode setup, using Ni anode and Fe cathode. A scheme is given in Figure 7.

The effect of different parameters such as temperature, nature of the electrolyte (including alkali hydroxide) and electrolysis potential have been investigated focussing on the efficiency and nature of the gaseous product. It is worth mentioning that without added water, solid carbon is the preferred thermodynamic product of carbon dioxide splitting, having a lower electrolysis potential at temperatures below 800°C, and carbon monoxide being favoured at higher temperatures. Experimentally, carbon deposition was observed at the cathode even at temperatures above 800°C (Wu et al., 2016). However, with the addition of hydroxides in molten carbonates, carbon deposition was only observed in lean mixtures of hydroxides (with a molar ratio of hydroxides to carbonates in the eutectic electrolyte < 0.05). Among Li, Na, and K hydroxides, lithium hydroxide seems to be a better choice of additive. Indeed, both KOH and NaOH present a lower cation to metal reduction potential, which is a serious issue as they can be parasitic side reactions (Liu et al., 2017). Li deposition is relatively low compared to the other alkali metals. LiOH also remains hydrated more easily than NaOH or KOH, as it has been reported to sustain LiOH·9H₂O above 350°C (Wu et al., 2016). It also has a greater charge density because it has the same univalent charge as the others but dispersed over a smaller volume, so the choice of LiOH might improve the conductivity. Finally, usual anode material, nickel, is also more stable in electrolytes containing high content of Li⁺ compared to Na⁺ or K⁺. In terms of temperature, the studies have been focused in the 500°C–600°C range. A general trend is that CO production is optimal at 550°C and that higher temperatures tended to favor H₂ or methane more. Regarding the potential, explored between 1.6 and 2.6 V, CO generation is favored at 1.8 V, as higher potentials resulted in more hydrogen. Finally, in terms of electrolyte, the ones containing a high fraction of Li₂CO₃ favoured CO generation. Regarding syngas production, Li_{0.85}Na_{0.61}K_{0.54}-0.1LiOH was the best tested

TABLE 2 | Some syngas and methane generation results (Wu et al., 2016; Liu et al., 2017; Li et al., 2018; Ji et al., 2019).

Electrolyte	Temperature (°C)	Potential or current	Efficiency (%)	Product
Li _{1.07} -Na _{0.93} CO ₃ -0.1LiOH	550	1.8 V	~45	55% CO 35% H ₂ 10% C _x H _y
Li _{1.51} K _{0.49} CO ₃ -0.1LiOH	550	1.6 V	~45	~60% CO ~40% H ₂
Li _{1.43} Na _{0.36} K _{0.21} CO ₃ -0.1LiOH	550	1.8 V	~65	82% CO 33% H ₂ 5% C _x H _y
Li _{0.85} Na _{0.61} K _{0.54} -0.15Ca(OH) ₂	575	15 mA cm ⁻²	92.88	63.34% CH ₄ 35.81% H ₂

mixture, with an efficiency close to 93%. However, it produced a relatively low fraction of CO (25%). CO was generated in higher proportions in electrolytes where the carbonates are just a binary mixture, but with efficiencies lower than 60%. At temperatures of 550°C and higher, by applying current densities between 2.5 and 30 mA cm⁻², methane is generated. For this gas specifically, the best hydroxide ratio is 0.15 and the best electrolyte featuring a ternary carbonates mixture. Higher hydroxide content mean more hydrogen and less methane, but a ratio of at least 0.15 enables efficiencies higher than 90%. A gas outlet of 63.34% CH₄ and 35.81% H₂ was obtained in Li_{0.85}Na_{0.61}K_{0.54}-0.15Ca(OH)₂ at 575°C under 15 mA·cm⁻² with 92.88% Faraday efficiency. Overall, the main results are summarized in Table 2.

CONCLUSION

Hydroxides are a key component in high-temperature fuel cell systems, and specifically MCFC/MCECs, due to their contributions as intermediates for water reduction in electrolysis mode, as charge carrier species and as direct hydrogen source in electrolysis. These ions have to be accounted for in order to gain full understanding of most high-temperature fuel cell systems operating under hydrogen or water. Besides, their properties, especially their low melting point and high conductivity, are also a great asset in order to enhance performances of fuel

cells and carry out efficient co-electrolysis of CO₂ and H₂O. It is amazing how such interesting molten salts with outstanding properties have been investigated in the past in dispersed applications, then forgotten, are experiencing renewed interest not only for their direct applications as electrolytes (DCFCs, catalysis, reactive media, electrosynthesis, etc.), but also for their significant participation in electrode processes where the electrolyte is mainly composed of molten carbonates or hybrid molten carbonates/solid oxides. This opens an important area of research, knowing that the corrosion effect of molten hydroxides should be well understood and controlled.

AUTHOR CONTRIBUTIONS

MC wrote part of the review. EGü contributed in the whole manuscript elaboration. EGr wrote specific parts on the MCFC technology. AR contributed mainly in the part on the hybrid fuel cells. VL contributed in the electrolysis part. All authors contributed to the article and approved the submitted version.

FUNDING

This work was supported by the French program ANR MCEC 17-CE05-0025-01.

REFERENCES

- Ang, P. G. P., and Sammells, A. F. (1980). Influence of electrolyte composition on electrode kinetics in the molten carbonate fuel cell. *J. Electrochem. Soc.* 127, 1287–1294. doi: 10.1149/1.2129873
- Appleby, A. J., and Nicholson, S. B. (1974). The reduction of oxygen in molten lithium carbonate. *J. Electroanal. Chem.* 53, 105–119. doi: 10.1016/0022-0728(74)80007-0
- Appleby, A. J., and Nicholson, S. B. (1977). Reduction of oxygen in alkali carbonate melts. *J. Electroanal. Chem.* 83, 309–328. doi: 10.1016/S0022-0728(77)80176-9
- Appleby, A. J., and Nicholson, S. B. (1980). Reduction of oxygen in lithium-potassium carbonate melt. *J. Electroanal. Chem.* 112, 71–76. doi: 10.1016/S0022-0728(80)80008-8
- Arato, E., Audasso, E., Barelli, L., Bosio, B., and Discepoli, G. (2016). Kinetic modelling of molten carbonate fuel cells: Effects of cathode water and electrode materials. *J. Power Sour.* 330, 18–27. doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.08.123
- Audasso, E., Barelli, L., Bidini, G., Bosio, B., and Discepoli, G. (2017). Molten carbonate fuel cell performance analysis varying cathode operating conditions for carbon capture applications. *J. Power Sour.* 348, 118–129. doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.081
- Audasso, E., Bosio, B., Bove, D., Arato, E., Barckholtz, T., Kiss, G., et al. (2020). New, dual-anion mechanism for molten carbonate fuel cells working as carbon capture devices. *J. Electrochem. Soc.* 167:084504. doi: 10.1149/1945-7111/ab8979
- Benamira, M., Ringuedé, A., Hildebrandt, L., Lagergren, C., Vannier, R.-N., and Cassir, M. (2012). Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II – An electrochemical insight. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37, 19371–19379. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.062
- Cassir, M., Malinowska, M., Peelen, W., Hemmes, K., and De Wit, J. H. W. (1997). Identification and electrochemical characterization of in situ produced reduced oxygen species in molten Li-K carbonate under P(CO₂) = 1 atm and P(CO₂) = 0.1 atm + P(O₂) = 0.9 atm. Influence of oxide, peroxide and superoxide additions. *J. Electroanal. Chem.* 433, 195–205. doi: 10.1016/S0022-0728(97)00292-1
- Cassir, M., McPhail, S. J., and Moreno, A. (2012). Strategies and new developments in the field of molten carbonates and high temperature fuel cells in the carbon cycle. *Int. J. Hydrogen Energ.* 37, 19345–19350. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.006
- Claes, P., and Gilbert, J. (1985). Electrical conductivity and specific mass of the molten LiOH-LiNO₃, NaOH-NaNO₃, and KOH-KNO₃ mixtures. *J. Electrochem. Soc.* 132, 857–862. doi: 10.1002/chin.198529014
- Claes, P., Mernier, F., Wery, L., and Gilbert, J. (1999). Composition dependence of the oxoacidobasic properties of molten hydroxides. *Electrochim. Acta* 44, 3999–4006. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00122-X
- Dauby, C., Gilbert, J., and Claes, P. (1979). Electrical conductivity and specific mass of the molten NaOH-KOH eutectic mixture. *Electrochim. Acta* 24, 35–39. doi: 10.1016/0013-4686(79)80037-7
- Eluard, A. (1970). *Contribution à l'étude des Propriétés Chimiques et Electrochimiques en Solution Dans les Hydroxydes Alcalins Fondus*. Ph. D. Dissertation, University of Paris, Paris.
- Evans, A., Xing, W., and Norby, T. (2015). Electromotive force (emf) determination of transport numbers for native and foreign ions in molten alkali metal carbonates. *J. Electrochem. Soc.* 162, F1135–F1143. doi: 10.1149/2.0121510jes
- Frangini, S., Felici, C., and Tarquini, P. (2014). A novel process for solar hydrogen production based on water electrolysis in alkali molten carbonates. *ECS Trans.* 61, 13–25. doi: 10.1149/06122.0013ecst
- Fuel Cell Energy (2017). *Carbon Capture with Direct Fuel Cell Carbonate Powerplants*. Available online at: <http://www.sccc.org.uk/images/events/2017/8-Carbon-Capture-with-DFC-Fuel-Cells-022117a.pdf> (accessed June 27, 2019)
- Fuel Cell Energy (2019). *Fuel Cell Energy Announces New Carbon Capture Project with Drax Power Station*. Available online at: <http://www.globenewswire.com> (accessed June 27, 2019)
- Goret, J. (1966). *Réactions Chimiques et Electrochimiques Dans les Hydroxydes Alcalins Fondus*. Ph. D. Dissertation, University of Paris, Paris.
- Goret, J., and Trémillon, B. (1966). *Propriétés Chimiques et Electrochimiques en Solution Dans les Hydroxydes Alcalins Fondus—III. Complexes Oxyde et Acidité*

- de Quelques Cations Métalliques. *Extrait du Bulletin de la Société Chimique de France*. Paris: Société Chimique de France, 2872.
- Goret, J., and Trémillon, B. (1967). Propriétés chimiques et électrochimiques en solution dans les hydroxydes alcalins fondus—IV. Comportement électrochimique de quelques métaux utilisés comme électrodes indicatrices. *Electrochim. Acta* 12, 1065–1083. doi: 10.1016/0013-4686(67)80103-8
- Grishin, A. (2019). *Réactivité Interfaciale des Composés à Base de CeO2 Dans des Dispositifs Électrochimiques Hybrides Fonctionnant à Haute Température*. Ph. D. Dissertation, PSL Research University, Paris.
- Gunnarson, G. (2009). "Lifetime of sodium beta-alumina membranes in molten sodium hydroxide," in *Report of Project Supported by the USAF European Office of Aerospace Research and Development (N° FA8655-07-3064)*. Reykjavik: Innovation Center Iceland, 1–13.
- Guo, L., Calo, J. M., DiCocco, E., and Bain, E. J. (2013). Development of a low temperature, molten hydroxide direct carbon fuel cell. *Energ. Fuel* 27, 1712–1719. doi: 10.1021/ef302100h
- Hemmes, K., and Cassir, M. (2011). A theoretical study of the Carbon/Carbonate/Hydroxide (Electro-) chemical system in a direct carbon fuel cell. *J. Fuel Cell Sci. Tech.* 8:051005. doi: 10.1115/1.4003750
- Hu, L., Rexed, I., Lindbergh, G., and Lagergren, C. (2014). Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39, 12323–12329. doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.144
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2005). *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, ed. B. Metz Cambridge: Cambridge University Press.
- Janz, G. J., Dampier, F. W., Lakshminarayanan, G. R., Lorenz, P. K., and Tomkins, R. P. T. (1968). *Molten Salts: Volume 1, Electrical Conductance, Density, and Viscosity Data*. Gaithersburg, MD: US National Bureau of Standards.
- Jewulski, J., and Suski, L. (1984). Model of the isotropic anode in the molten carbonate fuel cell. *J. Appl. Electrochem.* 14, 135–143. doi: 10.1007/BF00618732
- Ji, D., Li, Z., Li, W., Yuan, D., Wang, Y., Yu, Y., et al. (2019). The optimization of electrolyte composition for CH₄ and H₂ generation via CO₂/H₂O co-electrolysis in eutectic molten salts. *Int. J. Hydrogen Energ.* 44, 5082–5089. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.09.089
- Kacprzak, A. (2019). Hydroxide electrolyte direct carbon fuel cells—Technology review. *Int. J. Energ. Res.* 43, 65–85. doi: 10.1002/er.4197
- Kacprzak, A., Kobylecki, R., and Bis, Z. (2013). Influence of temperature and composition of NaOH–KOH and NaOH–LiOH electrolytes on the performance of a direct carbon fuel cell. *J. Power Sources* 239, 409–414. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.159
- Kacprzak, A., Kobylecki, R., and Bis, Z. (2016). Effect of fuel pretreatment with HNO₃ on operational performance of a direct carbon fuel cell. *J. Power Technol.* 96, 390–396.
- Kacprzak, A., Kobylecki, R., and Bis, Z. (2017). The effect of coal thermal pretreatment on the electrochemical performance of molten hydroxide direct carbon fuel cell (MH-DCFC). *J. Power Technol.* 97, 382–387.
- Kacprzak, A., Kobylecki, R., Włodarczyk, R., and Bis, Z. (2014). The effect of fuel type on the performance of a direct carbon fuel cell with molten alkaline electrolyte. *J. Power Sources* 255, 179–186. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.012
- Kacprzak, A., and Włodarczyk, R. (2020). Materials selection and construction development for ensuring the availability and durability of the molten hydroxide electrolyte direct carbon fuel cell (MH-MCFC). *Materials* 13:4659. doi: 10.3390/ma13204659
- Lapshin, A. V., Germanski, A. M., and Bogdanov, S. P. (2004). Interaction of boron nitride with molten sodium hydroxide. *Glass. Phys. Chem.* 30, 202–206. doi: 10.1023/B:GPAC.0000024007.85239.90
- Lee, J., and Holland, G. F. (1991). Identification of a new strontium Ni(III) oxide prepared in molten hydroxides. *J. Solid State Chem.* 93, 267–271. doi: 10.1016/0022-4596(91)90299-W
- Li, Z., Yu, Y., Li, W., Wang, G., Peng, L., Li, J., et al. (2018). Carbon dioxide electrolysis and carbon deposition in alkaline-earth-carbonate-included molten salts electrolyzer. *New J. Chem.* 42, 15663–15670. doi: 10.1039/C8NJ02965B
- Licht, S., Liu, S., Cui, B., Lau, J., Hu, L., Stuart, J., et al. (2016). Comparison of alternative molten electrolytes for water splitting to generate hydrogen fuel. *J. Electrochem. Soc.* 163, F1162–F1168. doi: 10.1149/2.0561610jes
- Liu, Y., Yuan, D., Ji, D., Li, Z., Zhang, Z., Wang, B., et al. (2017). Syngas production: diverse H₂/CO range by regulating carbonates electrolyte composition from CO₂/H₂O via co-electrolysis in eutectic molten salts. *RSC Adv.* 7, 52414–52422. doi: 10.1039/C7RA07320H
- Lu, S. H., and Selman, J. R. (1990). Influence of chemical equilibria on oxygen reduction reaction in molten carbonate. *J. Electrochem. Soc.* 137, 1125–1130. doi: 10.1149/1.2086614
- Lu, S. H., and Selman, J. R. (1992). Electrode kinetics of oxygen reduction on gold in molten carbonate. *J. Electroanal. Chem.* 333, 257–271. doi: 10.1016/0022-0728(92)80395-K
- Lusiola, T., Bortolani, F., Zhang, Q., and Dorey, R. (2012). Molten hydroxide synthesis as an alternative to molten salt synthesis for producing K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead free ceramics. *J. Mater. Sci.* 47, 1938–1942. doi: 10.1007/s10853-011-5984-8
- McPhail, S. J., Leto, L., Della Pietra, M., Cigolotti, V., and Moreno, A. (2015). *International Status of Molten Carbonate Fuel Cells Technology*. ENEA: National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development. Available online at: http://www.enea.it/it/publicazioni/pdf-dossier/2015_MCFCinternationalstatus.pdf (accessed 29 April 2016)
- Meléndez-Ceballos, A., Gürbüz, E., Brouzougou, A., Albin, V., Ringuedé, A., Lair, V., et al. (2020). Input on the measurement and comprehension of CO₂ solubility in molten alkali carbonates in view of its valorization. *J. Electrochem. Soc.* 167:064504. doi: 10.1149/1945-7111/ab7ce1
- Meskine, H., Gürbüz, E., Albin, V., Meléndez-Ceballos, A., Cassir, M., Ringuedé, A., et al. (2020). CO₂ electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: online chromatographic detection of CO. *Int. J. Hydrogen Energ.* doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.028 [Epub ahead of print].
- Miles, M. H. (2003). Exploration of molten hydroxide electrochemistry for thermal battery applications. *J. Appl. Electrochem.* 33, 1011–1016. doi: 10.1023/A:1026270119048
- Minakawa, T., Kato, M., Noji, T., and Koike, Y. (2008). Low-temperature synthesis of (Ba, K, Rb)BiO₃ using molten hydroxides. *Physica C* 468, 1132–1134. doi: 10.1016/j.physc.2008.05.016
- Moneuse, C., Cassir, M., Piolet, C., and Devynck, J. (2009). Oxidative coupling of methane in molten barium hydroxide at 800°C. *Appl. Catal.* 63, 67–76. doi: 10.1016/S0166-9834(00)81706-6
- Mori, H. (2003). Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide. *J. Mater. Sci.* 38, 3461–3468. doi: 10.1023/A:1025100901693
- Moutiers, G., Cassir, M., and Devynck, J. (1991). Electrochemical characterization of the O₂–O₂– system in molten Na₂CO₃ + K₂CO₃, eutectic at 750°C. *J. Electroanal. Chem.* 315, 103–112. doi: 10.1016/0022-0728(91)80063-V
- Moutiers, G., Cassir, M., and Devynck, J. (1992). Oxygen reduced species in molten Li₂CO₃ + K₂CO₃ (42.7 + 57.3 mol%) at 650°C. *J. Electroanal. Chem.* 324, 175–189. doi: 10.1016/0022-0728(92)80044-5
- Nishina, T., Ohuchi, S., Yamada, K., and Uchida, I. (1996). Water effect on oxygen reduction in molten (Li+K)CO₃ eutectic. *J. Electroanal. Chem.* 408, 181–187. doi: 10.1016/0022-0728(96)04514-7
- Nishina, T., Takahashi, M., and Uchida, I. (1990). Gas electrode reactions in molten carbonate media: IV. Electrode kinetics and mechanism of hydrogen oxidation in (Li+K)CO₃ Eutectic. *J. Electrochem. Soc.* 137, 1112–1121. doi: 10.1149/1.2086612
- Nishina, T., Uchida, I., and Selman, J. R. (1994). Gas electrode reactions in molten carbonate media: V. Electrochemical analysis of the oxygen reduction mechanism at a fully immersed gold electrode. *J. Electrochem. Soc.* 141, 1191–1198. doi: 10.1149/1.2054895
- Perez-Trujillo, J. P., Elizalde-Blancas, F., Della Pietra, M., and McPhail, S. J. (2018). A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in fuel cell mode and electrolysis mode. *Appl. Energ.* 226, 1037–1055. doi: 10.1016/j.apenergy.2018.05.121
- Rosen, J., Geary, T., Hilmi, A., Blanco-Gutierrez, R., Yuh, C.-Y., Pereira, C. S., et al. (2020). Molten carbonate fuel cell performance for CO₂ capture from natural gas combined cycle flue gas. *J. Electrochem. Soc.* 167:064505. doi: 10.1149/1945-7111/ab7a9f
- Saib, N., Claes, P., and Glibert, J. (1998). Chemical and electrochemical behaviour in molten hydroxides. VII. Chromium species in sodium hydroxide. *Electrochim. Acta* 43, 2089–2100. doi: 10.1016/S0013-4686(97)10118-9
- Sang, L., Cai, M., Zhao, Y., Ren, N., Wu, Y., and Burd, C. (2015). Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed by DSC and XRD. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 140, 163–173. doi: 10.1016/j.solmat.2015.04.006

- Sher, F., Al-Shara, N. K., Iqbal, S. Z., Jahan, Z., and Chen, G. Z. (2020). Enhancing hydrogen production from steam electrolysis in molten hydroxides via selection of non-precious metal electrodes. *Int. J. Hydrogen Energ.* 45, 28260–28271. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.183
- Wade, J., Lackner, K., and West, A. (2007). Transport model for a high temperature, mixed conducting CO₂ separation membrane. *Solid State Ionics* 178, 1530–1540. doi: 10.1016/j.ssi.2007.09.007
- Wang, D., Chu, J., Li, J., Qi, T., and Wang, W. (2012). Anti-caking in the production of titanium dioxide using low-grade titanium slag via the NaOH molten salt method. *Powder Technol.* 232, 99–105. doi: 10.1016/j.powtec.2012.07.048
- Wang, L., Cai, K. F., Wang, Y. Y., Yin, J. L., Li, H., and Zhou, C. W. (2009). Preparation and characterization of tetragonal-ZrO₂ nanopowders by a molten hydroxides method. *Ceram. Int.* 35, 2499–2501. doi: 10.1016/j.ceramint.2008.11.034
- White, S. H., and Twardoch, U. M. (1984). The electrochemical behaviour of solutions of molten ternary alkali carbonate mixture equilibrated with carbon dioxide-water mixtures at 460 °C. *J. Electrochim. Acta* 29, 349–359. doi: 10.1016/0013-4686(84)87074-7
- White, S. H., and Twardoch, U. M. (1987). The behavior of water in molten salts. *J. Electrochem. Soc.* 134, 1080–1088. doi: 10.1149/1.2100620
- Williams, D. D., Grand, J. A., and Miller, R. R. (1956). The reactions of molten sodium hydroxide with various metals. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5150–5155. doi: 10.1021/ja01601a004
- Wu, H., Ji, D., Li, L., Yuan, D., Zhu, Y., Wang, B., et al. (2016). A new technology for efficient, high yield carbon dioxide and water transformation to methane by electrolysis in molten salts. *Adv. Mater. Technol.* 1:1600092. doi: 10.1002/admt.201600092
- Xing, L., Bai, X., Gao, Y., and Cao, Z. (2021). Improving clean electrical power generation: a theoretical modelling analysis of a molten sodium hydroxide direct carbon fuel cell with low pollution. *J. Clean. Prod.* 281:124623. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124623
- Xiong, X., Lei, X., Zhang, C., Wang, J., and Huang, K. (2015). Synergetic proton conduction in BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}-carbonate composite electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 279, 66–71. doi: 10.1016/j.ssi.2015.07.008
- Xu, M., Wang, F., Zhao, M., Yang, S., and Song, X. (2011). Molten hydroxides synthesis of hierarchical cobalt oxide nanostructure and its application as anode material for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 56, 4876–4881. doi: 10.1016/j.electacta.2011.03.027
- Yang, J., Muroyama, H., Matsui, T., and Eguchi, K. (2014). Development of a direct ammonia-fueled molten hydroxide fuel cell. *J. Power Sour.* 245, 277–282. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.143
- Zecchin, S., Schiavon, G., and Bombi, G. G. (1974). Interdiffusion coefficient of water in molten hydroxides. *J. Electroanal. Chem.* 50, 261–267. doi: 10.1016/S0022-0728(74)80157-9
- Zecevic, S., Patton, E. M., and Parhami, P. (2004). “Direct carbon fuel cell with molten hydroxide electrolyte,” in *Proceedings of the 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, (Rochester, NY: Fuel Cell Science), 387–394. doi: 10.1115/FUELCCELL2004-2496

Conflict of Interest: The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Copyright © 2021 Gürbüz, Grépin, Ringuedé, Lair and Cassir. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (CC BY). The use, distribution or reproduction in other forums is permitted, provided the original author(s) and the copyright owner(s) are credited and that the original publication in this journal is cited, in accordance with accepted academic practice. No use, distribution or reproduction is permitted which does not comply with these terms.



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/electacta

Oxidation behavior of H₂ and CO produced by H₂O and/or CO₂ reduction in molten carbonates: Effect of gas environment and hydroxides



E. Gürbüz, V. Albin, V. Lair, A. Ringuedé, M. Cassir*

PSL Research University, Chimie Paristech-CNRS, Institut de Recherche de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 June 2021
 Revised 11 August 2021
 Accepted 29 August 2021
 Available online 7 September 2021

Keywords:

Molten carbonate
 Hydroxide additives
 Electrochemistry
 Conductivity
 H₂O/CO₂ reduction

ABSTRACT

Co-electrolysis of water and carbon dioxide in molten carbonates is nowadays a key issue in MCEC (molten carbonate electrolysis cell) and, reversely, for a better understanding of MCFC (molten carbonate fuel cell). The products of water and carbon dioxide reduction are the fuels that might be used in MCFC or other energy devices. The present study is dedicated to a thorough electrochemical investigation by voltammetric techniques (Cyclic Voltammetry CV or Linear Sweep Voltammetry LSV) at a Pt electrode of such fuels in Li₂CO₃-K₂CO₃ eutectic, under varied atmosphere conditions, including partial pressures of H₂O, CO₂, H₂ and Ar at 650°C. The conditions of formation of soluble and/or adsorbed H₂ and CO are established together with qualitative thermodynamics information on the redox systems involved. C is only detected in very specific conditions. Knowing that hydroxides, produced in the conditions of MCEC and MCFC, have a significant role on the operation of such devices, an electrochemical analysis (CV and impedance measurements) of the effect of added amounts of hydroxides is developed for the first time, showing the enhancement of oxidation currents and the progressive increase in electrolyte conductivity.

© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Water electrolysis and, more recently, H₂O and CO₂ co-electrolysis in molten carbonate electrolytes, MCEC (molten carbonate electrolysis cell), have attracted the interest of many research teams all over the world [1–19]. The complex reduction of CO₂ and H₂O has been addressed here and there, but there are still many major aspects to investigate thoroughly; in particular, when combining water and carbon dioxide in different ratios, including hydrogen and inert gas atmospheres. Moreover, the problem of CO₂ capture and purification/valorization by electrolysis in molten carbonates is becoming a major issue [20–24].

In parallel, the role of hydroxides, formed *in situ* or added, has been pointed out in different electrochemical devices involving molten carbonates: MCEC/MCFC (molten carbonate fuel cell), DCFC (direct carbon fuel cell) and MCFC/SOFC (solid oxide fuel cell) hybrid systems [25–31]. Thus, elucidation of the mechanisms involving the participation of hydroxides in molten carbonates is compulsory for optimizing the operation of the mentioned fuel cell/electrolyzer systems. Although some advances can be outlined on how molten hydroxides may act, in particular for MCFC appli-

cation, no fundamental electrochemical study has ever been developed in the literature.

The direct analysis by voltammetric techniques of H₂O reduction in molten carbonates is difficult to identify thoroughly because of its proximity to the reduction limit (due to carbonates reduction), so we focussed specifically on the re-oxidation of the hydrogen produced. CO₂ reduction has been investigated in various papers. At a gold electrode, a mechanistic approach has been established, but gold can be partially passivated in carbonate media, which conduced us to use a Pt electrode where both H₂O and CO₂ reduction are close to the reduction limit [11,32]. Due to such considerations, we analysed specifically the re-oxidation process which corresponds to fuel oxidation in fuel cells.

Thus, the present study is dedicated in a first part to the systematic analysis by cyclic voltammetry or linear sweep voltammetry (LSV) of the oxidation behaviour of the products of CO₂ and H₂O reduction in varied gaseous atmospheres (CO₂, H₂O, H₂) in Li₂CO₃-K₂CO₃ eutectic using a Pt working electrode as in a recent publication [32]. The second part is a new approach dedicated to the influence of the addition of hydroxides in the molten carbonate eutectic through conductivity and cyclic voltammetry measurements.

* Corresponding author.

E-mail address: michel.cassir@chimieparistech.psl.eu (M. Cassir).

2. Experimental

The electrochemical cell, an alumina cylindrical crucible placed in an alumina reactor, was described elsewhere [10,37]. The electrolyte consists of Li_2CO_3 and K_2CO_3 (Sigma-Aldrich, purity > 98%) at the eutectic composition (62:38 mol%). Carbonate powders are dried at 120°C for 24 h before heating at 650°C under CO_2 (purity 99.99%). The system operates at atmospheric pressure. After any change in the atmosphere, a period of at least 4 h is left before analysis to ensure equilibrium. The 3-electrode setup was depicted previously [38]. A Pt plate was used as the working electrode ($1 \times 1 \text{ cm}^2$, AMTS, 99.95% purity). Prior to each measurement, the platinum plates were polished on SiC grinding paper P1200, P2400 and P4000 at 300 rpm and rinsed with Milli-Q purified water. An Autolab PGSTAT30 potentiostat controlled by either the GPES or NOVA software was used. Water pressure was obtained by bubbling the other gases in a temperature-controlled flask containing water.

Conductivity measurements were carried out by impedance spectroscopy with two gold planar electrodes set in parallel. The electrodes were similarly previously polished. Their dimensions are $1 \times 1 \text{ cm}^2$, 0.5 mm thickness, and the distance between them is 2 cm. Measurements were carried out using the same potentiostat. The parameters used were the following: scanning frequencies between 0.1 and 10^5 Hz and 19 points per decade. Three different signal amplitudes were used: 5 mV, 50 mV and 100 mV. For each of them, the measurement was repeated at least 3 times to ensure repeatability.

3. Results and discussion

3.1. Effect of gas environment

In order to clearly identify the re-oxidation species of either H_2O or CO_2 reduction, the electrochemical experiments were carried out in gas atmospheres containing varied proportions of CO_2 , H_2O and inert gas (Ar). The reactions of interest for co-electrolysis are given below:



As a first step, we established a water environment (slightly diluted with Argon) and investigated the oxidation of hydrogen formed by H_2O reduction in the absence of CO_2 . As observed in Fig. 1, the cyclic voltammogram reveals that water reduction at Pt electrode is difficult to analyze due to the lack of a well-defined wave, which is roughly the same at Au electrode. Nevertheless, two oxidation peaks appear during the reverse scan, one around $-1.1 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$ and the other close to $-0.5 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$. These two peaks can be attributed to the oxidation of hydrogen proceeding from H_2O reduction, consistently with studies on H_2 oxidation in the literature, either at Au or Pt electrodes [31,39,40]. Indeed, no other reactant is present, and the cathodic reverse potential ($-1.8 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$) is too low to consider a significant reduction of carbonates at a Pt electrode [32]. Besides, no C re-oxidation peak is observed, as well as no solid deposit can be identified at the electrode surface.

An example of carbon deposition, that tends to occur in oxobasic conditions but can happen in any case provided the reverse reduction potentials are negative enough, is given in Fig. 2. At a reverse potential of $-2 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$, one can observe the intersection of the forward and reverse scan indicating a solid deposit, with an intense peak visible at around $-1.1 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$ and a smaller one at $-1.0 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$, which does not appear when the cathodic reverse potential is lower (red curve). This peak is attributed to

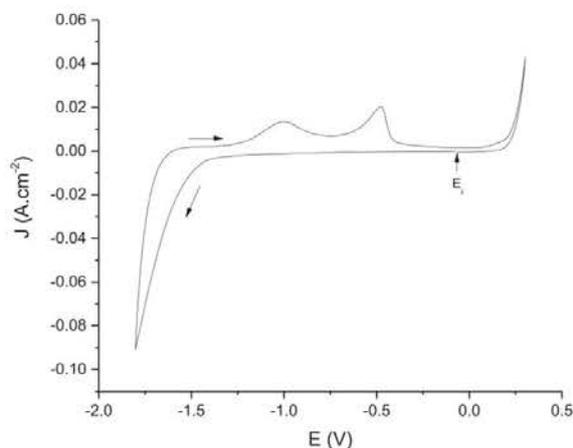


Fig. 1. Cyclic voltammogram at a Pt electrode in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ under 70 mol% $\text{H}_2\text{O}/30 \text{ mol}\% \text{ Ar}$ at 650°C . Scan rate 100 mV s^{-1} .

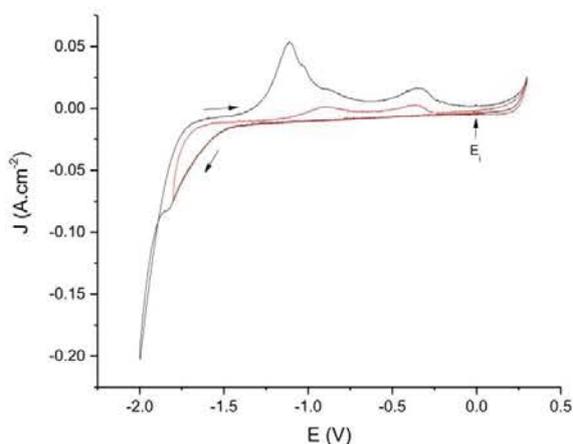
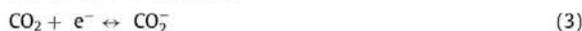


Fig. 2. Cyclic voltammogram at a Pt electrode in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ under 100 mol% CO_2 at 650°C . Scan rate 100 mV s^{-1} . Reverse potential at -1.8 V and $-2 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$.

the oxidation of C, in agreement with a previous study [41]. The doublet could be due to two different carbon oxidation phenomena at the Pt polycrystalline surface. At a reverse potential of $-1.8 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$, the two peaks corresponding to C oxidation disappeared and only those relative to CO oxidation are visible (roughly here at -0.9 and $-0.4 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$). In previous studies in similar conditions at both Au or Pt electrodes, we have attributed such oxidation reactions to $\text{CO}_{\text{sol}}/\text{CO}_{2\text{sol}}$ (both species dissolved) and $\text{CO}_{\text{ads}}/\text{CO}_{2\text{ads}}$ (both adsorbed), respectively [11,32]. These systems are also visible when the reverse potential is $-2 \text{ V vs Ag}^+/\text{Ag}$.

Besides, CO_2 reduction mechanism was also discussed in a previous article [32]. It was found that the mechanism in Li-K at 650°C over Pt is as follows:



As dissolved species are considered for CO_2 reduction/CO oxidation, it is also important to discuss speciation. It has been shown that both CO_2 and CO can form intermediates in molten carbonates [33,34].

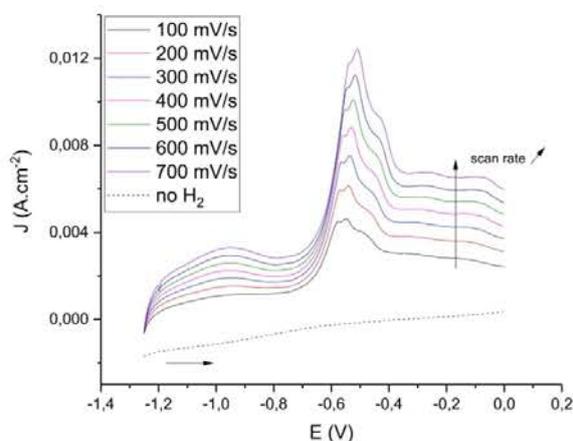


Fig. 3. LSV on a Pt electrode at various scan rates under 64 mol% H₂/20 mol % H₂O/16 mol % Ar. The baseline curve is drawn in the absence of H₂: 20 mol% H₂O/80 mol% Ar.



The existence of the carbonite ion has also been suggested [35].



Even though CO₂ can be in a pyrocarbonate form around 20 % of the time, the ion only has a lifetime of some ps according to a recent molecular dynamics study [33]. Oxalates were found to be stable though reaction 6 did not spontaneously happen. Finally, a recent Raman investigation in Li-Na eutectic also showed CO₄²⁻ and HCO₄⁻ as active species under wet gas inlet [36]. As for the speciation of water itself, it will be discussed later in the hydroxide part.

Coming back to the oxidation peaks of Fig. 1, ascribed to hydrogen, a complementary study by Linear Sweep Voltammetry under hydrogen, as shown in Fig. 3 was conducted to thoroughly confirm this hypothesis. As can be seen, two peaks appear at around -1 and -0.5 V vs Ag⁺/Ag (the second complex one being composed of three overlapped peaks), when only the oxidation sweep is investigated. When this same LSV experiment is conducted in the absence of hydrogen, no peaks are visible, and the same LSV can also be obtained over gold (not shown here), proving the oxidation phenomena to be unrelated to Pt. To better understand such phenomena, the scan rate was varied between 100 mV/s and 700 mV/s (in the case of the complex second peak, only the most intense component was analyzed). Fig. 4 below reveals the evolution of both peak intensities and potentials with respect to scan rate.

Both peak potentials present a slight variation with scan rate, indicating quasi-rapid phenomena. The first peak intensity presents a linear dependence on the square root of the scan rate ($R^2 = 0.994$), whereas the second peak intensity varies linearly with scan rate ($R^2 = 0.995$). Thus the first peak corresponds to a diffusion-limited process while the second is adsorption-controlled. Previous studies only assigned a peak around -1.1 V (over Au or Pt) to the oxidation of hydrogen, which would represent the first peak observed here [31,40]. We observe two peaks related to this phenomenon, and the variation with scan rate seems to indicate that the first peak is oxidation of soluble H₂, and the second adsorbed H₂. The first oxidation peak, representing dissolved hydrogen, involves (as any electrochemical phenomenon) a

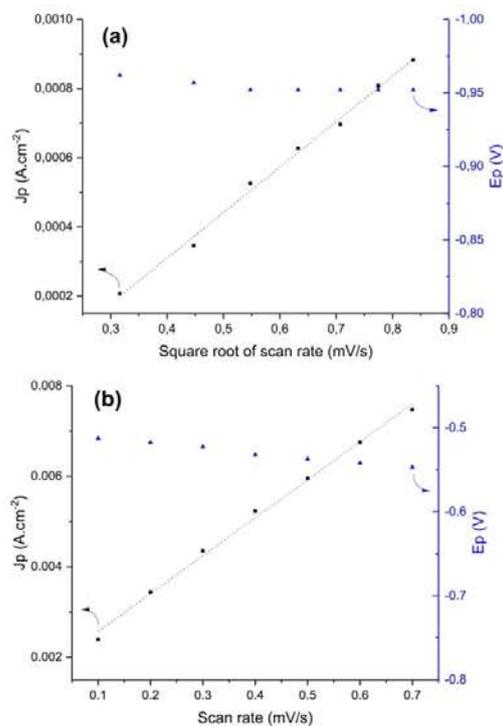


Fig. 4. Evolution of both oxidation peak potentials and currents with scan rate, with a the first (around -1 V vs Ag⁺/Ag) and b the second peak (around -0.5 V vs Ag⁺/Ag).

very weak hydrogen intermediate adsorption, while the second one a strong adsorption of hydrogen requiring a higher oxidation potential (additional energy). In fact, we can generalize to the three components around -0.5 V vs Ag⁺/Ag: they are due to hydrogen adsorbed at three different hydrogen adsorption sites at the Pt polycrystalline surface.

From the obtained intensities, it appears that soluble H₂ is hard to visualize without reducing water first, in other words having H₂ directly formed in the vicinity of the electrode. Fig. 5, where this peak is more intense, also highlights this point.

Finally, a study under water and different amounts of CO₂ was conducted to visualize and separate CO and H₂ peaks. As soon as little amount of CO₂ is added, 2 peaks around -1 V vs Ag⁺/Ag instead of one can be distinguished, a peak at a potential a little lower than -1 V vs Ag⁺/Ag appearing. This peak has been reported in previous literature as oxidation of soluble CO [32].

Regarding the second oxidation peak (-0.5 V vs Ag⁺/Ag), when 0 mol% CO₂ is present, it is undoubtedly the oxidation of H₂ that was previously seen. As soon as 5 mol% CO₂ is added, the peak seemingly shifts toward anodic potentials. This could either be simply due to the CO₂ pressure effect on potential, or the adsorbed CO oxidation also taking place. It is possible that both species compete for adsorption on the electrode surface.

As oxidation peaks found around -1 V vs Ag⁺/Ag attributed to C, H₂ and CO are very close, studies become more complex and it is of high importance to carefully analyze the gas compositions, oxoacidity, potential domain in order to identify the suitable reactions. That is why studies in the literature focused either on CO₂ reduction (and subsequent C or CO oxidation) [32,41] or H₂ oxidation [31], and it has been mentioned that cyclic voltammetry

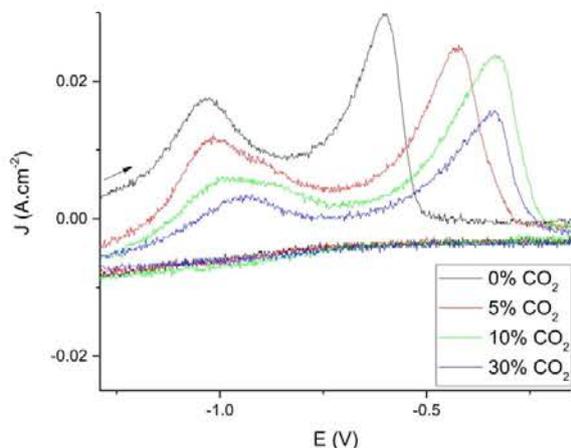


Fig. 5. Cyclic voltammogram reverse scans on a Pt electrode at 100 mV/s under 70 mol% H₂O and various amounts of CO₂.

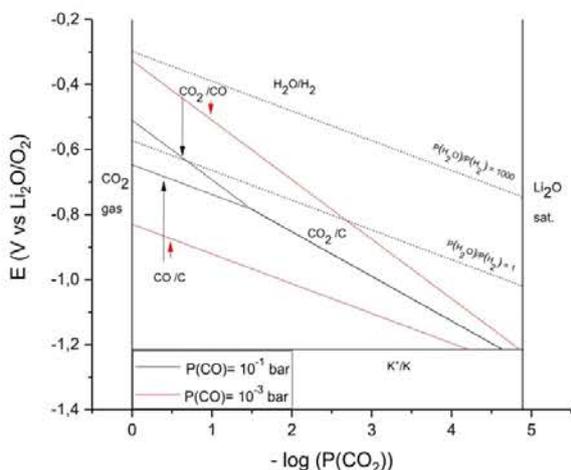


Fig. 6. Potential-oxoacidity diagram calculated for Li-K (62 :38 mol%) at 650°C.

grams featuring oxidation of CO and oxidation of H₂ are qualitatively identical [40]. To gain better understanding of the reactions and their potentials, a potential-oxoacidity diagram can be considered. This type of diagram has been previously reported in the literature [10]. In our case, the calculations were done at 650°C for the Li-K (62 :38 mol%) eutectic, which were the conditions used for electrochemical study, based on data from NIST-JANAF [42]. The resulting diagram is given in Fig. 6.

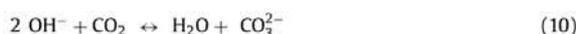
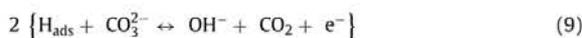
In oxoacidic conditions, it is possible to reduce CO₂ into CO and H₂O into H₂ at relatively low potentials. It is not possible to predict which species reduces first, as the potentials depend on the pressure of CO and H₂, that are most of the time unknown. However, both reactions should occur at potentials close to each other, barring kinetic issues. This indeed highlights the intriguing possibility of CO₂ and H₂O co-electrolysis into syngas. Oxoacidic conditions are more favorable thermodynamically, but in oxobasic conditions, both reactions are still possible, even though depending on the pressure of CO, reduction into carbon, which is undesirable in our case, could be more dominant.

At standard MCFC anode (MCEC cathode) conditions, 64 mol% H₂/16 mol% CO₂/20 mol% H₂O, water should thermodynamically

reduce at -0.69 V vs Li₂O/O₂ and at this condition CO₂ will reduce before and unless the CO pressure is higher than 2.5×10^{-1} bar, which is unlikely considering no CO is fed.

3.2. Effect of the addition of hydroxides

Previous studies on the H₂ oxidation have led to three main mechanisms suggested by Ang and Sammels [43], Jewulski and Suski [44], and White and Twardoch [45,46]. The first two mechanisms consider hydroxides as an intermediate species, while the last one suggests bicarbonates. Nishina *et al.* studied the H₂ oxidation in the Li-K eutectic at 650°C, at various metal electrodes, using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and chronocoulometry [31]. They compared their findings to the three pathways proposed in the literature, only to conclude that the H₂ oxidation mechanism in their case was better described by the hydroxide mechanism suggested by Jewulski and Suski, which is:



Applying the principle of microscopic reversibility, the water reduction mechanism in molten carbonates would be the exact opposite of the hydrogen oxidation one [3].

Another reason why hydroxides are an important species is that they are the associated oxobase of water, just as carbonates are the oxobase of CO₂. The autodissociation equilibrium is given in Reaction 11.



In such case, they are likely to be present in the melt under water-containing atmospheres, as shown in the literature [3,26,27]. Indeed, even though it is generally accepted that water can form various dissolved species in molten carbonates, such as hydroxides and bicarbonates, it appears that the dominant species at 650°C are hydroxides. Thermodynamical calculations relative to sodium hydroxide reaction into sodium bicarbonate have been carried out in the literature [3].



They revealed through equilibrium concentration calculations that hydroxides are the dominant species above 550°C, consistently with the proposed hydrogen oxidation mechanism above. Specifically, at 650°C, the ratio [NaHCO₃]/[NaOH] was found to be 0.02 at a pressure of CO₂ equal to 0.5 atm.

Finally, it is known that molten hydroxides present high conductivity [47], so the effect of hydroxides was investigated both in terms of electrochemical reactivity and conductivity by adding different mol% of LiOH.

As seen in Fig. 7, cyclic voltammeteries carried out in the same conditions for various hydroxide contents under water reveal that currents are enhanced overall. Water reduction should indeed be favored with hydroxides present in the melt. In order to make sure the hydroxide ion is electroactive in our working conditions, an experiment was carried out under CO₂ and without water, shown in Fig. 8. It is expected that hydroxides react according to the following acid-base reaction:



Both oxidation peaks split into two: the peaks of hydrogen oxidation appear. The first appearing peak, around -1.1 V vs Ag⁺/Ag,

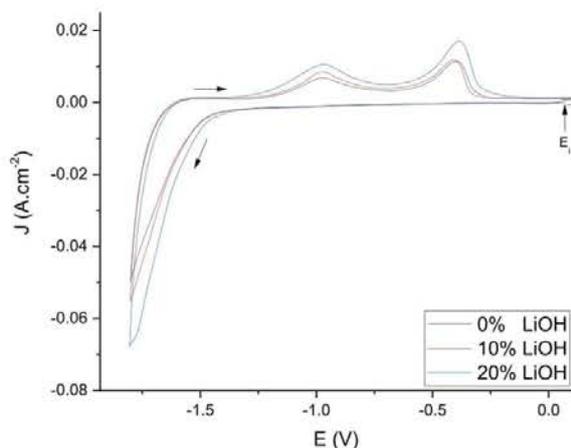


Fig. 7. Cyclic voltammograms on a Pt electrode at 100 mV/s under 70 mol% H₂O/15 mol% CO₂.

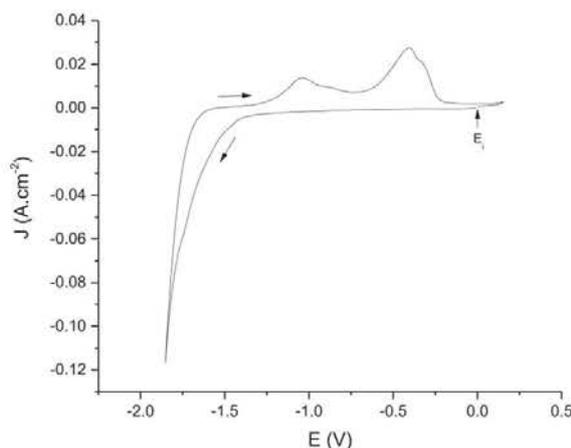


Fig. 8. Cyclic voltammogram on a Pt electrode at 100 mV/s under 100 mol% CO₂ right after 40 mol% LiOH addition.

indeed depends on the square root of scan rate, and in these conditions carbon is not observed. This H₂ can only be obtained by reduction of hydroxides, proving they are electroactive in these conditions. Of course, water is to be provided for the hydroxides to remain stable, or Reaction 13 will occur in the presence of CO₂.

Finally, a possible influence of hydroxide addition on the conductivity was studied by EIS. It was found that the gas atmosphere had no significant influence on the conductivity. Its evolution with added hydroxide is reported in Fig. 9.

The conductivity indeed increases with added LiOH content, thanks to the high mobility and low size of the lithium as well as hydroxide ions. The variation is even sharper for higher percentages. The Li-K eutectic without hydroxide features a conductivity of 1.3 S.cm⁻¹, while the highest value is obtained for Li-K + 70 mol% LiOH, around 3.5 S.cm⁻¹, which is close to conductivity values in pure LiOH at this temperature, extrapolated from the literature [48]. Already at a lower value of 10 mol% of LiOH, the conductivity reaches 1.45 S.cm⁻¹. Arrhenius law was also verified for each melt composition to check variation of the conductivity with the temperature. An example is given in Fig. 10.

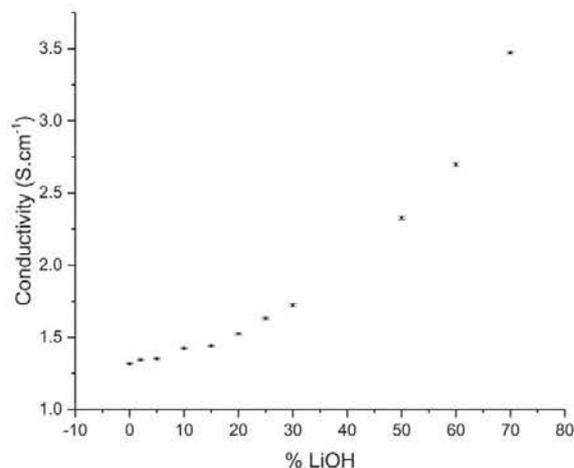


Fig. 9. Evolution of conductivity with added LiOH molar percentage at 650°C.

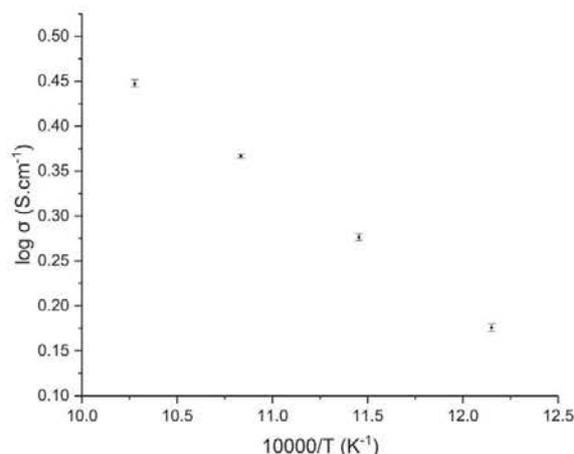


Fig. 10. Example of an Arrhenius plot for 50 mol% of added LiOH.

From the Arrhenius law, activation energies were calculated, and are reported in Fig. 11.

Activation energies can be considered stable between 0 mol% and 30 mol% added LiOH, which is the zone of interest, at values of around 0.25 to 0.30 eV, which are consistent with previous literature on molten carbonates [49]. At higher percentages, an increase can be seen, with a value of 0.52 eV reached for 70 mol% LiOH. The melt is then composed mainly of hydroxides instead of carbonates. Two zones could be distinguished: at lower LiOH amounts, there is a conductivity increase with constant activation energy, while at higher percentages of added LiOH, both conductivity and activation energy steeply increase. The first zone could be due to the effect of the lithium ion addition, not changing the overall conduction mechanism, and an effect of the bigger hydroxide ion could be seen in the second zone, where activation energy is much greater.

It is indeed best to limit addition of hydroxides to a reasonable amount, less than 30 mol%, to not deeply alter the base melt of eutectic Li-K (62:38 mol%) while enhancing conductivity (up to 1.72 S.cm⁻¹ for 30 mol% added LiOH) and water reduction. This paves the way for a direct application of a mixed carbonate/hydroxide electrolyte in the MCFC/MCEC system: not only would it be help-

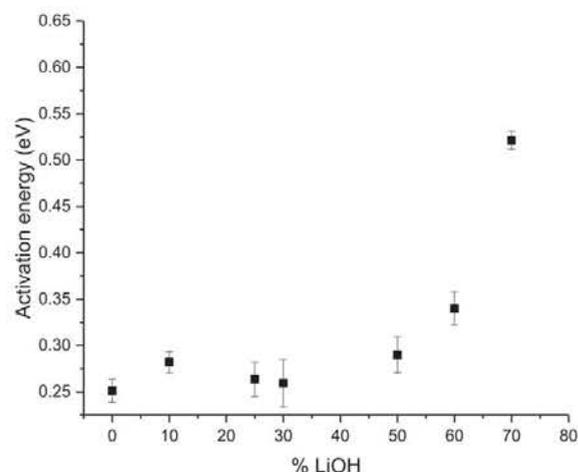


Fig. 11. Evolution of activation energies with added LiOH molar percentage.

ful both in fuel cell and electrolysis mode due to increased conductivity, but specifically in MCEC mode water reduction would be favored.

4. Conclusion

According to our electrochemical investigation at a Pt working electrode, including CV and LSV, H₂ and/or CO are produced through H₂O and/or CO₂ reduction in molten Li₂CO₃-K₂CO₃ at 650°C in atmospheres containing different proportions of CO₂, H₂O, H₂ and Ar. Both fuels are detected in a soluble or adsorbed form: this is confirmed by the linear evolution of the oxidation peaks with respect to $v^{1/2}$ or v , respectively for diffusion- or adsorption-controlled processes. C is only detected species when the cathodic potential is very negative provoking the reduction of carbonate ions into C. We also confirmed that the oxidation of CO occurs in two steps under CO₂-rich atmospheres. In water-rich atmospheres, both oxidation of soluble H₂ and CO are overlapped for low ratios of CO₂; at 30% of CO₂, only CO oxidation can be observed. Under hydrogen-rich atmospheres without CO₂, scanning directly towards anodic potentials allows to detect a low-intensity oxidation peak due to soluble H₂ and a high-intensity oxidation peak due to adsorbed H₂; the latest is decomposed into several peaks with close-by potentials, indicating that hydrogen is adsorbed on different adsorption sites on the polycrystalline working Pt electrode. In water-rich atmospheres, addition of hydroxides enhances the oxidation peaks due to H₂, showing that the presence of hydroxides favors H₂O reduction. Even under CO₂ atmosphere, hydroxides react with CO₂ to produce water: H₂ and CO peaks are overlapped. The increase in the conductivity of Li₂CO₃-K₂CO₃ with progressive addition of hydroxides is clearly evidenced by EIS: the activation energy deduced from Arrhenius plots is constant up to 30% of added LiOH. Thus there is a significant effect of hydroxides both on the electrochemical oxidation reaction and on the conductivity of the electrolyte. This confirms the role of hydroxides produced *in situ* in MCFC operation conditions and opens the possibility of using a molten carbonate eutectic containing hydroxides in the MCFC/MCEC system, which presents the advantage of relying on a mature MCFC technology and the combination of CO₂ capture with energy generation. The direct use of molten hydroxide melts in fuel cell/electrolyzer applications, scarcely mentioned in the literature, would require further studies and scale-up experiments.

Declaration of Competing Interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgments

This work was supported by the French programs PLANEX ANR-11-EQPX-0-01 and ANR MCEC 17-CE05-0025-01.

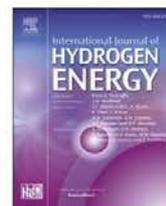
References

- [1] P.K. Lorenz, G.J. Janz, Electrolysis of molten carbonates: anodic and cathodic gas-evolving reactions, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 1025–1035, doi:10.1016/0013-4686(70)80042-1.
- [2] V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, I. Lubomirsky, Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B552, doi:10.1149/1.3308596.
- [3] S. Frangini, C. Felici, P. Tarquini, A Novel Process for Solar Hydrogen Production Based on Water Electrolysis in Alkali Molten Carbonates, *ECS Transactions* 61 (2014) 13–25, doi:10.1149/06122.0013ecst.
- [4] L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 12323–12329, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.144.
- [5] 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* 120 (2016) 13427–13433, doi:10.1021/acs.jpcc.6b04417.
- [6] 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.* 162 (2015) F1020–F1028, doi:10.1149/2.0491509jes.
- [7] 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* 182 (2015) 493–509, doi:10.1039/C5FD00011D.
- [8] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, Overview on CO₂ Valorization: Challenge of Molten Carbonates, *Front. Energy Res.* 3 (2015), doi:10.3389/fenrg.2015.00043.
- [9] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 12330–12339, doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.113.
- [10] D. Chery, V. Lair, M. Cassir, CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view, *Electrochim. Acta* 160 (2015) 74–81, doi:10.1016/j.electacta.2015.01.216.
- [11] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, M. Cassir, Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry, *Int. J. Hydrogen Energ.* 41 (2016) 18706–18712, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.094.
- [12] H. Meskine, E. Gürbüz, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, CO₂ electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO, *Int. J. Hydrogen Energ.* 46 (2021) 14913–14921, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.08.028.
- [13] J.P. Pérez-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. Energ.* 226 (2018) 1037–1055, doi:10.1016/j.apenergy.2018.05.121.
- [14] 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. Energ.* 263 (2020) 114630, doi:10.1016/j.apenergy.2020.114630.
- [15] H. Wu, D. Ji, L. Li, D. Yuan, Y. Zhu, B. Wang, Z. Zhang, S. Licht, A New Technology for Efficient, High Yield Carbon Dioxide and Water Transformation to Methane by Electrolysis in Molten Salts, *Adv. Mater. Technol.* 1 (2016) 1600092, doi:10.1002/admt.201600092.
- [16] Y. Liu, D. Yuan, D. Ji, Z. Li, Z. Zhang, B. Wang, H. Wu, Syngas production: diverse H₂/CO range by regulating carbonates electrolyte composition from CO₂/H₂O via co-electrolysis in eutectic molten salts, *RSC Adv* 7 (2017) 52414–52422, doi:10.1039/C7RA07320H.
- [17] D. Ji, Z. Li, W. Li, D. Yuan, Y. Wang, Y. Yu, H. Wu, The optimization of electrolyte composition for CH₄ and H₂ generation via CO₂/H₂O co-electrolysis in eutectic molten salts, *Int. J. Hydrogen Energ.* 44 (2019) 5082–5089, doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.089.
- [18] Z. Li, Y. Yu, W. Li, G. Wang, L. Peng, J. Li, D. Gu, D. Yuan, H. Wu, Carbon dioxide electrolysis and carbon deposition in alkaline-earth-carbonate-included molten salts electrolyzer, *New J. Chem.* 42 (2018) 15663–15670, doi:10.1039/C8NJ02965B.
- [19] S. Licht, S. Liu, B. Cui, J. Lau, L. Hu, J. Stuart, B. Wang, O. El-Ghazawi, F.-F. Li, Comparison of Alternative Molten Electrolytes for Water Splitting to Generate Hydrogen Fuel, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F1162, doi:10.1149/2.0561610jes.
- [20] A. Meléndez-Ceballos, E. Gürbüz, A. Brouzgou, V. Albin, A. Ringuedé, 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.* 167 (2020) 064504, doi:10.1149/1945-7111/ab7ce1.
- [21] Intergovernmental panel on climate change, in: B Metz (Ed.) IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage editor, Cambridge University Press, Cambridge, 2005 for the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [22] 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. Hydrogen Energ. 37 (2012) 19345–19350, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.006.
- [23] Fuel Cell Energy, Carbon Capture with Direct Fuel Cell Carbonate Powerplants. <https://www.sccs.org.uk/images/events/2017/8-Carbon-Capture-with-DFC-Fuel-Cells-022117a.pdf> [Accessed June 27, 2019].
- [24] Fuel cell energy announces new carbon capture project with drax power station. <https://www.globenewswire.com> [Accessed June 27, 2019].
- [25] E. Gürbüz, E. Grépin, A. Ringuedé, V. Lair, M. Cassir, Significance of Molten Hydroxides With or Without Molten Carbonates in High-Temperature Electrochemical Devices, *Front. Energy Res.* 9 (2021), doi:10.3389/fenrg.2021.666165.
- [26] J. Rosen, T. Geary, A. Hilmi, R. Blanco-Gutierrez, C.-Y. Yuh, C.S. Pereira, L. Han, R.A. Johnson, C.A. Willman, H. Ghezal-Ayagh, T.A. Barckholtz, Molten Carbonate Fuel Cell Performance for CO₂ Capture from Natural Gas Combined Cycle Flue Gas, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 064505, doi:10.1149/1945-7111/ab7a9f.
- [27] E. Audasso, B. Bosio, D. Bove, E. Arato, T. Barckholtz, G. Kiss, J. Rosen, H. Elsen, R.B. Gutierrez, L. Han, T. Geary, C. Willman, A. Hilmi, C.Y. Yuh, H. Ghezal-Ayagh, New, Dual-Anion Mechanism for Molten Carbonate Fuel Cells Working as Carbon Capture Devices, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 084504, doi:10.1149/1945-7111/ab8979.
- [28] E. Arato, E. Audasso, L. Barelli, B. Bosio, G. Discepoli, Kinetic modelling of molten carbonate fuel cells: Effects of cathode water and electrode materials, *J. Power Sources* 330 (2016) 18–27, doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.123.
- [29] E. Audasso, L. Barelli, G. Bidini, B. Bosio, G. Discepoli, Molten Carbonate Fuel Cell performance analysis varying cathode operating conditions for carbon capture applications, *J. Power Sources* 348 (2017) 118–129, doi:10.1016/j.jpowsour.2017.02.081.
- [30] A. Evans, W. Xing, T. Norby, Electromotive Force (emf) Determination of Transport Numbers for Native and Foreign Ions in Molten Alkali Metal Carbonates, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) F1135–F1143, doi:10.1149/2.0121510jes.
- [31] T. Nishina, M. Takahashi, I. Uchida, Gas electrode reactions in molten carbonate media: IV. Electrode Kinetics and Mechanism of Hydrogen Oxidation in (Li+K)CO₃ Eutectic, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1112–1121, doi:10.1149/1.2086612.
- [32] H. Meskine, V. Albin, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair, Electrochemical investigations on CO₂ reduction mechanism in molten carbonates in view of H₂O/CO₂ co-electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energ.* 46 (2021) 14944–14952, doi:10.1016/j.ijhydene.2020.07.008.
- [33] A. Carof, F.-X. Coudert, D. Corradini, D. Lesnicki, E. Desmaele, R. Vuilleumier, Carbon species solvated in molten carbonate electrolyser cell from first-principles simulations, *Int. J. Hydrogen Energ.* 46 (2021) 15008–15023, doi:10.26434/chemrxiv.12271841.
- [34] D. Corradini, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier, Carbon dioxide transport in molten calcium carbonate occurs through an oxo-Grotthuss mechanism via a pyrocarbonate anion, *Nature Chem* 8 (2016) 454–460, doi:10.1038/nchem.2450.
- [35] P. Claes, B. Thirion, J. Glibert, Solubility of CO₂ in the molten Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol %) eutectic mixture at 800°C, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 141–146, doi:10.1016/0013-4686(95)00278-M.
- [36] P. Zhang, T. Wu, K. Huang, Identification of Active Surface Species in Molten Carbonates Using in situ Raman Spectroscopy, *Front. Energy Res* 9 (2021), doi:10.3389/fenrg.2021.653527.
- [37] A. Meléndez-Ceballos, V. Albin, C. Crapart, A. Ringuedé, V. Lair, M. Cassir, Influence of Cs and Rb additions in Li-K and Li-Na molten carbonates on the behaviour of a commercial MCFC nickel cathode, *Int. J. Hydrogen Energ.* 42 (2017) 1853–1858, doi:10.1016/j.ijhydene.2016.09.118.
- [38] M. Cassir, G. Moutiers, J. Devynck, Stability and Characterization of Oxygen Species in Alkali Molten Carbonate: A Thermodynamic and Electrochemical Approach, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3114–3123, doi:10.1149/1.2220995.
- [39] M. Cassir, V. Chauvaut, A. Alfara, V. Albin, Study of cerium species in molten Li₂CO₃-Na₂CO₃ in the conditions used in molten carbonate fuel cells. Part II: potentiometric & voltammetric behavior, *J. Applied Electrochem.* 30 (2000) 1415–1420, doi:10.1023/A:1026555502949.
- [40] R. Weewer, Ph.D. Thesis, TU Delft, 1991.
- [41] H.V. Ijije, R.C. Lawrence, N.J. Siambun, S.M. Jeong, D.A. Jewell, D. Hu, G.Z. Chen, Electro-deposition and re-oxidation of carbon in carbonate-containing molten salts, *Faraday Discuss* 172 (2014) 105–116, doi:10.1039/C4FD00046C.
- [42] M.W. Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed., 1998 *J. Phys. Chem. Ref. Data Monograph* No. 9.
- [43] P.G.P. Ang, A.F. Sammells, Influence of Electrolyte Composition on Electrode Kinetics in the Molten Carbonate Fuel Cell, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1287, doi:10.1149/1.2129873.
- [44] J. Jewulski, L. Suski, Model of the isotropic anode in the molten carbonate fuel cell, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 135–143, doi:10.1007/BF00618732.
- [45] S.H. White, U.M. Twardoch, The electrochemical behaviour of solutions of molten ternary alkali carbonate mixture equilibrated with carbon dioxide-water mixtures at 460°C, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 349–359, doi:10.1016/0013-4686(84)87074-7.
- [46] S.H. White, U.M. Twardoch, The Behavior of Water in Molten Salts, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1080, doi:10.1149/1.2100620.
- [47] S. Zecevic, E.M. Patton, P. Parhami, Direct Carbon Fuel Cell With Molten Hydroxide Electrolyte, in: 2nd International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, Rochester, New York, USA, 2004, pp. 387–394, doi:10.1115/FUELCELL2004-2496.
- [48] P. Claes, J. Gilbert, Electrical Conductivity and Specific Mass of the Molten LiOH- LiNO₃, NaOH-NaNO₃, and KOH-KNO₃ Mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 6, doi:10.1149/1.2113973.
- [49] V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, M. Cassir, Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten Li₂CO₃-K₂CO₃ modified by additives, *Int. J. Hydrogen Energ.* 37 (2012) 19357–19364, doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.153.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

CO₂ electrolysis in a reversible molten carbonate fuel cell: Online chromatographic detection of CO

H. Meskine, E. Gürbüz, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, M. Cassir, A. Ringuedé, V. Lair*

Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France

HIGHLIGHTS

- Electrochemical reduction of CO₂ into CO was evidenced in molten carbonates.
- On line gas chromatography allows to quantify CO production.
- The fuel/electrolysis molten carbonates cell is reversible.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 April 2020

Received in revised form

26 July 2020

Accepted 4 August 2020

Available online 25 August 2020

Keywords:

Carbon dioxide

Hydrogen

Electrolysis

Molten carbonates

CO

Gas chromatography

ABSTRACT

CO₂ plays a major role in the molten carbonate fuel cell (MCFC) and its reverse process, the molten carbonate electrolysis cell (MCEC), because of the capability of the mentioned electrolyte to capture big amounts of this greenhouse gas. In particular, the co-electrolysis process together with water, would ideally yield syngas (H₂ + CO). The reduction of CO₂ in such a case has been scarcely investigated in MCEC conditions. The present study is mainly focused on the online detection by Gas Chromatography (GC) of CO₂ electrolysis product. Both thermodynamic predictions, including the chemical reactivity of CO and CH₄, and experimental results on MCFC/MCEC performance and GC detection, allowed to prove that CO is produced electrochemically with a ratio depending on the electrolysis potential, deducing also the potentials that should be avoided to inhibit the formation of carbon. This first insight will be essential for analyzing the medium and long-term performance of MCECs.

© 2020 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Molten carbonate fuel cells (MCFC) are a mature technology who has reached over than 40,000 h of operation, electric efficiencies of about 45–50% and powers from few MW to 60 MW. Due to the specific properties of molten carbonates, MCFC is not only an electrochemical device producing energy

and heat, but also can be used in other kind of applications such as carbon-capture and storage (CCS), e.g. CO₂ concentration and purification [1–6]. The reversibility of MCFC and the feasibility of molten carbonate electrolysis cell (MCEC) have been largely presented in literature [7–11]. Hu et al. were the first research group to investigate the reverse operation of a MCFC; they showed that better performance was achieved

* Corresponding author. Institut de Recherche de Chimie Paris, Chimie ParisTech, CNRS, PSL University, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005, Paris, France.

E-mail address: virginie.lair@chimieparistech.psl.eu (V. Lair).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.028>

0360-3199/© 2020 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

with the MCEC using state-of-the-art electrodes in MCFC mode, that is to say Ni-based materials as hydrogen electrode and NiO as oxygen electrode [7]. However, in the electrolysis mode, Ni cathode presented higher polarization losses due mainly to mass transfer rather than to charge transfer. The presence of CO₂ had a beneficial effect on Ni polarization.

After long-term tests in electrolysis mode (more than 1000 h) with a conventional set-up, the same team evidenced that electrodes were stable and cell performance slightly improved [8]. Hu et al. also analyzed, between 600 and 650 °C, the kinetics of hydrogen or oxygen production, on porous Ni and NiO electrodes, respectively [9,10]. In the case of the Ni cathode, they found that the reaction orders of H₂, CO₂ and H₂O evolved with the experimental conditions and that the reduction was under kinetic or mixed control, contrarily to the oxidation in MCFC where the mass transfer was predominant [9]. For NiO, MCEC oxidation was precisely the reverse of O₂ reduction in the MCFC and was under charge-transfer limitation [10]. Finally, Pérez-Trujillo et al. investigated the behavior of a single reversible MCFC/MCEC cell from experimental and numerical approaches [11].

Implicitly, as water electrolysis is operated under atmospheres containing significant proportions of CO₂, water electrolysis process is in fact a co-electrolysis of water and CO₂. Up to now, no specific attention has been paid to the role of CO₂ in such co-electrolysis. Ideally, the purpose would be to obtain syngas (H₂ + CO) which is a useful and common fuel, or mixtures which can be used for the synthesis of useful chemicals. The other aspect, that has already been mentioned and developed in the literature, is the sequestration and reuse of CO₂ that can be considered as a new energetic paradigm, as CO₂ valorization could decelerate fossil energy dependence. Electrolysis of CO₂ has been explored as such in molten carbonates by different authors, showing that according to experimental conditions (atmospheres, temperature, nature of the electrolyte) it conduces to CO or C formation [12–27]. Carbon can always be produced when the electrolysis potential is sufficiently negative, whereas the reduction into CO is a selective process requiring in any case a strict control of the experimental conditions [20–23].

Most of the fundamental studies on CO₂ electroreduction have been done in classical cells using a three-electrodes set-up and molten carbonate bulk as electrolyte. The present study is dedicated to the understanding of this reduction process in a MCFC-type reversible single cell with the common MCFC electrodes (Ni and NiO). As water electrolysis is well known, our focus here, in view of optimizing the whole co-electrolysis, is to get a clear picture of the electrochemical transformation of CO₂ according to the experimental conditions. The reversibility and behavior over time of such cells are first investigated, but the key issue, never developed in the literature in MCECs, to the best of our knowledge, is the detection online by gas chromatography of the gases produced under electrolysis mode; however, it should be mentioned that in the early literature of the 70's on molten carbonates, Lorenz et al. detected CO by gas chromatography when reducing CO₂ in molten carbonates bulk, but not precisely in MCEC conditions [27]. In the present study, the design of the connection between the chromatograph and the fuel cell/electrolyzer set-up, as well as the operation features are fully described. The feasibility of producing CO electrochemically and not chemically is analyzed under different experimental conditions. In parallel, thermodynamic calculations are developed to analyze the different reactions that might occur between the gases involved in the electrolysis process.

Experimental

A complete single cell set-up was developed with the help of Fiaxell® testing systems. The cell includes the electrodes (hydrogen electrode Ni-based and oxygen electrode NiO, 2.1 cm diameter and 0.069 cm thickness, from KIST Institute, South Korea), electrolyte matrix (γ-LiAlO₂, 3.6 cm diameter and 0.05 cm total thickness, KIST) and electrolyte (Li–K 62:38 mol%, 3.6 cm diameter and 1.8 mm total thickness, tape-cast from powder supplied by Merck, resp. 99.8% and 99.0% purity). A design was specifically developed for MCFC/MCEC devices: the gastight mounting systems, which evacuates the gases out of the furnace through exhaust pipes, as shown in

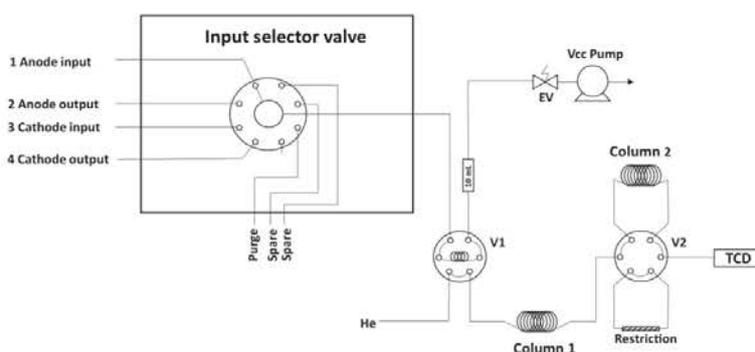


Fig. 1 – Scheme of Gas Chromatograph configuration composed of two columns: Column 1: Hayesep-D 100/120 10 ft 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth and column 2: Molesieve 5A 80/120 3.05 mm 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth, for single cell gas stream composition measurements.

Fig. 1. Even though this operation is more delicate and takes more time, it is compulsory if we wish to analyze the inlet and exhaust gases with a gas chromatograph (GC) for the full characterization of the system.

A GC from Thermo Fisher Scientific® model Trace 1310™ specially adapted for our application according to the scheme given in Fig. 1, was used to analyze the input and output gases of the complete cell set up. The two columns used, supplied by RESTEK, are placed inside the Trace 1310 auxiliary oven, that has a temperature of 90 °C, along with the two bypass valves V1 et V2 (from VICI). The Chromeleon 7.2.8 software controls the multiway input selector valve (from VICI) and automatically programs the positions of valves V1 and V2. Indeed, when the sampling command is sent for the desired position (1,2,3 or 4), the vacuum pump flushes out all undesirable products between the multiway valve and valve V1. Then the sampling is done and V1 switches positions in order to pass the sample through the first column: « Hayesep-D 100/120 10 ft 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth ». This column allows to separate H₂, CO₂, CH₄ and H₂O from N₂, O₂ and CO. The last three gases cannot be properly analyzed by the first column at 90 °C, they are thus sent to the second column « Molesieve 5A 80/120 3.05 mm 2.0 mm 1/8 OD SilcoSmooth » which can easily perform this task and separate N₂, O₂ and CO. The detector is a TCD (Thermal Conductivity Detector).

Electrochemical tests were carried out with a potentiostat/galvanostat from Princeton Applied Research® model Parstat 4000+™ and a laboratory power supply HCS-3200™ from Manson Engineering Industrial Ltd.

Upstream the electrochemical MCFC set-up, a gas supply system was specifically designed for this specific use, consisting of six mass flow controllers (MFCs) from BROOKS® instruments model 5800 Series™ controlled via RS485 protocol by a PC. The accuracy of the MFCs was assured to be <1% FS by specific gas calibration of the gases used. Fig. 2 shows the MCFC/GC coupling as well as the gas supply system. Hydrogen was provided by a hydrogen generator model HK-250-EU from LNI-Swissgas®. Water was simply supplied to the system by wetting the inlet gases, bubbling them in a temperature-controlled flask.

The single cell was operated with the standard atmospheres, being H₂/CO₂/H₂O (64/16/20%) at the hydrogen

electrode (Ni cathode) and O₂/CO₂/N₂ (15/30/55%) at the oxygen electrode (NiO anode) in the case of the MCEC mode, and the reverse with respect to the electrodes in MCFC mode, at 650 °C.

Results and discussion

Thermodynamic viewpoint

The large number of gases involved in the inlet atmospheres, both cathodic and anodic, and the high temperature of the molten carbonate fuel cell requires a previous thermodynamic predictive analysis in order to fully understand the possible reactions occurring in the cell, based on data from NIST-JANAF thermochemical tables [28], and next extrapolated at 650 °C using the Ellingham approximation, thus neglecting the enthalpy of reaction and entropy of reaction changes over a small temperature domain. Overall, the gases involved in the whole cell, both at the hydrogen- and oxygen-side, are CO₂, H₂, N₂, O₂ and H₂O. Consideration also needs to be given to C, CO and CH₄, three possible direct or indirect electrolysis products, the first two proceeding from CO₂ electroreduction (electrolysis) and the third one possibly obtained through further chemical reactions. Regarding the oxygen side, no reactions occur as only CO₂, N₂ and O₂ are present, neglecting any gas crossover. The hydrogen side, which is the most interesting for us as it is the cathode side in MCEC mode, could feature various processes involving CO₂, H₂, H₂O, C, CO, and CH₄. In Table 1 are summed up all the chemical reactions considered with those reactants, and the corresponding of Gibbs free energy and enthalpy at 650 °C. The reverse reactions were also taken into account when needed and they are all normalized to form either 1 mol of CH₄ (Reactions 1 to 4) or CO (Reactions 5 to 9).

The expected valuable products of CO₂ electrolysis in our case are gaseous fuels: CO or CH₄. First, it is very important to clarify whether both gases are obtained through chemical reactions or not. Fig. 3 reveals the evolution of the standard Gibbs free energy changes of the reactions producing CO and CH₄ with the temperature. The data were calculated at room temperature and from 400 to 1000 K. The particularly

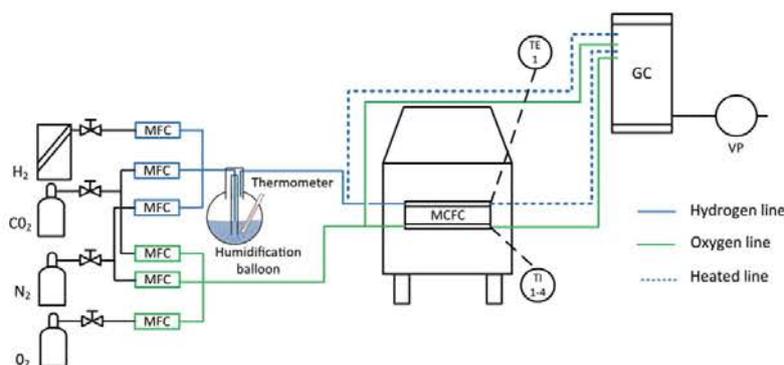
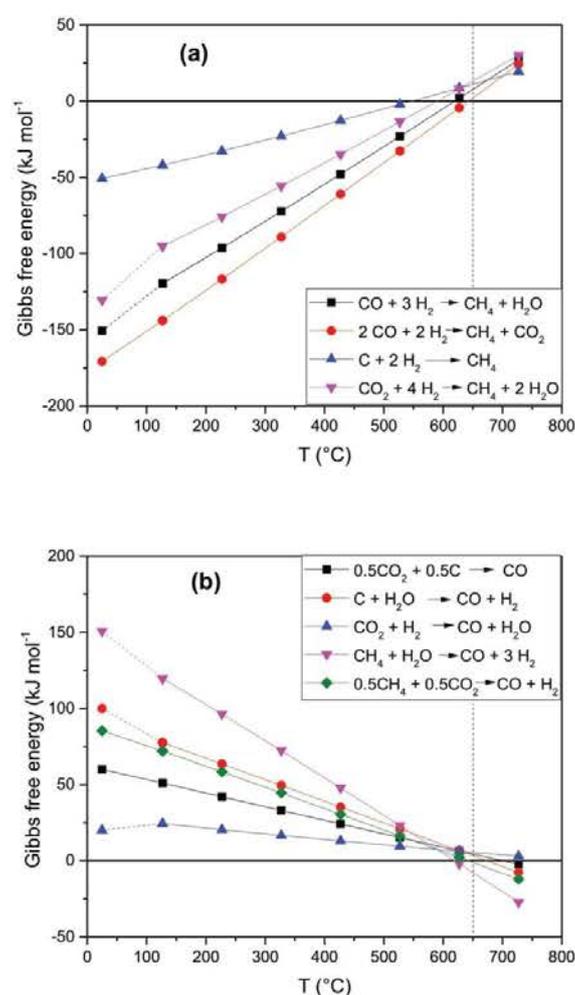


Fig. 2 – Gas and water supply scheme of complete cell testing system.

Table 1 – Gibbs free energies and enthalpy of various possible reactions, values extrapolated at 650 °C. The first four chemical reactions are normalized to form 1 mol of CH₄ and the other are normalized to produced 1 mol of CO.

#	Name	Reaction	$\Delta_r G^\circ$ at 650 °C (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_r H^\circ$ at 650 °C (kJ mol ⁻¹)
1	Reverse methane steam reforming	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7.79	-224.46
2	Reverse CO ₂ reforming of methane	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	2.25	-260.26
3	Reverse Methane cracking	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	11.15	-88.69
4	Methanation	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	13.32	-188.66
5	Reverse Boudouard reaction	$0.5\text{CO}_2 + 0.5\text{C} \rightleftharpoons \text{CO}$	4.45	85.78
6	Carbon gasification	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	3.36	135.77
7	Reverse water gas shift	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	5.53	35.80
8	Methane steam reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	-7.79	224.46
9	CO ₂ reforming of methane	$0.5\text{CH}_4 + 0.5\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	-1.13	130.13

**Fig. 3** – Gibbs free energies of reactions yielding CH₄ (a) or CO production (b) as a function of the temperature.

interesting temperature range for the molten carbonate fuel cell is of course higher than 800 K. The reactions were rewritten in order to have the same normalized amount of CH₄ or CO produced.

As revealed by the plots, at the usual MCFC operating temperature of 650 °C, all the processes involving methane production present a slightly positive Gibbs free energy change meaning the balance is slightly in favour of the

reagents. Then if we calculate the composition of gases at equilibrium, depending on the equations taken into account (from Table 1), only a tiny amount of CH₄ should be observed due to these reactions whereas 5–10 mol% of CO should be obtained in our experimental conditions. Indeed, the only two reactions with a slightly negative Gibbs free energy value are steam or CO₂ reforming, both of which require methane, which is almost absent in our system as seen previously. This temperature is thus suitable for purely electrochemical CO production. In such case, Boudouard, water-gas shift equilibria and the reverse of C gasification would affect the amount of CO obtained electrochemically. Indeed, as their Gibbs free energy values are only slightly negative, -4.45 kJ mol⁻¹, -5.53 kJ mol⁻¹ and -3.36 kJ mol⁻¹ at 650 °C, respectively, and only H₂O and CO₂ are already present; therefore, considering such equilibria with a thermodynamic constant close to a couple of units, only a small amount of CO should be consumed. It should be also mentioned that the present thermodynamics data depict partially the real situation, which depends on slow kinetics requiring adapted catalysts. The thermodynamic predictions only give a general view of what could happen.

Cell performance

Fig. 4 shows the polarization and power density curves of the cell after initial stabilization (red curve) and after 1630 h of operation (green curve), recorded at 650 °C at the standard conditions given in the experimental part for the anode and cathode side, respectively.

The OCP value was stable at 1.09 V, in agreement with the theoretical value of 1.14 V determined by the Nernst equation (MCFC mode). At the anode side, the oxidation of hydrogen takes place through the following reaction 10. Oxygen is reduced with carbon dioxide on the cathode side according to reaction 11.



The Nernst potential, E , corresponding to (10), as a function

of partial pressure of gases (P (gas)) and the activity of carbonates, with P° the standard pressure (1 bar), T the temperature (K), R the ideal gas constant and F the Faraday constant, is:

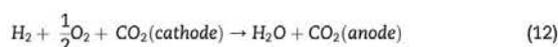
$$E_{\text{Anode}} = E_{\text{Anode}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(\text{CO}_2)_{\text{Anode}} \cdot P(\text{H}_2\text{O})}{P^\circ \cdot P(\text{H}_2) \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2(\text{cathode}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \quad (11)$$

The Nernst potential corresponding to (11) is then:

$$E_{\text{Cathode}} = E_{\text{Cathode}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(\text{CO}_2)_{\text{Cathode}} \cdot P(\text{O}_2)^{1/2}}{P^\circ \cdot 3/2 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

The global reaction of the cell is:



The electromotive force, emf, can be calculated according to (13)

$$E_{\text{Cathode}} - E_{\text{Anode}} = \text{emf} = \text{emf}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(\text{H}_2)P(\text{O}_2)^{1/2}}{P(\text{H}_2\text{O}) \cdot P^\circ \cdot 1/2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P(\text{CO}_2)_{\text{Cathode}}}{P(\text{CO}_2)_{\text{Anode}}} \quad (13)$$

The standard emf⁰ has been previously described as [29]:

$$\text{emf}^0 = 1.2723 - 2.7645 \cdot 10^{-4} T$$

At start-up, the cell features a current density of 145 mA cm⁻² and a power density of 100 mW cm⁻² at 0.7 V. For such condition, the conversion rate of hydrogen is equal to 11%. The maximum power density of 115 mW cm⁻² is reached at 0.5 V, corresponding to a current density of 220 mA cm⁻². These performances are consistent with the standard performances reported in literature [7,30,31]. The continuity of the polarization curve at the transition between MCFC and MCEC operation modes proves the cell reversibility, even after 1630 h of use (green curve). However, the electrochemical

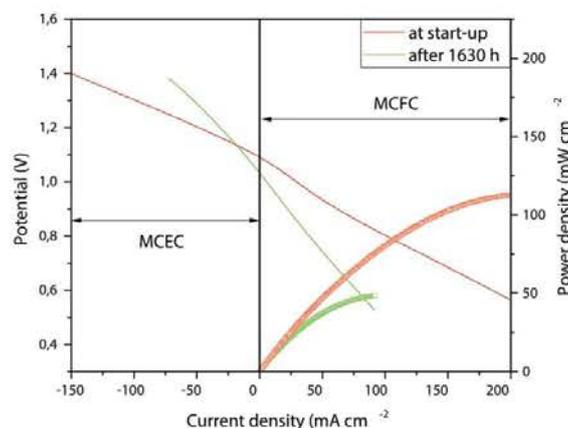


Fig. 4 – Cell performance and power density at start-up conditions and after 1630 h, at 10 mV s⁻¹ from OCV to 0.6 V at 650 °C and atmospheres of H₂/CO₂/H₂O (64/16/20%) at the hydrogen electrode and of O₂/CO₂/N₂ (15/30/55%) at the oxygen electrode.

performances of the cell are significantly lower, the OCP value decreasing from 1.09 V to 1.02 V, the current density at 0.7 V being divided by 3 (from 145 mA cm⁻² to 50 mA cm⁻²) as well as the maximum power density (from 115 mW cm⁻² to 45 mW cm⁻²). In electrolysis mode, a potential value of 1.3 V instead of 1.2 V needs to be applied in order to obtain a current density of -50 mA cm⁻², representing an overpotential of 100 mV. Regarding this last condition, if we assume the only electrolysis of CO₂, its conversion rate is equal to 15%. When considering the co-electrolysis of both H₂O and CO₂, then it becomes 6.6%.

Hu et al. [8] have studied the durability of the cell in electrolysis mode for 2165 h at a temperature of 650 °C, showing that the potential remains stable under a current density of -160 mA cm⁻². It is important to highlight that the authors had to add electrolyte several times during their study, which enabled to stabilize the obtained performances. Jeong Lee et al. [32] have demonstrated, in extreme conditions, a carbonate loss of 0.0072 g per hour due to vaporization in Li-K media at 800 °C, which has to be compensated by regular electrolyte addition.

Our setup does not allow us to add electrolyte *in operando*, this could explain the losses in performance, both in MCFC and MCEC modes, over time. Besides, the degradation could be also ascribed to carbon deposition caused by a more exhaustive electrolysis. Indeed, thermodynamically, the difference of potential between the reduction of CO₂ to CO and CO₂ to C can vary from about 200 mV up to about 600 mV in this molten carbonates eutectic at 650 °C, depending on mainly the partial pressure of CO₂ (here less than 1 bar) and the partial pressure of CO. The value of the latter are assumed to be between 0.1 and 10⁻⁴ bar, depending on the experimental conditions [21]. Nevertheless, it was impossible to realize an *ex-situ* analysis of the cell after the test to observe carbon formation or not. The cell performance results are summarized in Table 2.

During operation of the MCEC, hydrogen

is produced according to reduction reaction 14 at the cathode (Ni hydrogen electrode), whereas at the anode (NiO oxygen electrode), carbon dioxide and oxygen are obtained through reaction 15



Given that CO₂ is one of the inlet reactants (H₂O, H₂, CO₂), it is possible to electrochemically reduce it to CO. Various experimental studies have been carried out to demonstrate

Table 2 – Cell performance summary.

	MCFC mode		OCP (V)	MCEC mode E(V) at -50 mA cm ⁻²
	P _{max} (mW cm ⁻²)	I (mA cm ⁻²) at 0.7 V		
At start-up	115	145	1.09	1.2
1630 h	45	50	1.02	1.3

Table 3 – GC retention times.

Gas	H ₂	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂ O
Retention time (min)	1.3	2.4	3.5	7.5	11

the feasibility of this reaction in different molten carbonate eutectics in a range of temperatures from 450 to 800 °C, knowing that this selective operation requires very controlled conditions, in particular potential [18–23,33]. The reduction mechanisms proposed by these authors are numerous. They vary from a reaction in one step with one or two electrons exchanged, to two steps with two electrons exchanged. In addition, all these mechanisms can lead to a possible CO production. Lorenz et al. were the first to detect the physical presence of CO. Indeed, they have coupled an electrochemical half-cell to a gas chromatograph device and the electrolysis was carried out on a platinum electrode [27]. However, this noble electrode cannot be used in industrial MCFC; which uses cheaper electrodes like nickel. In this study, we have adopted the same principle of coupling but more up-to-date and in reversible MCFC conditions, as explained above, in order to analyze cathode output gases (Ni hydrogen electrode). A prior gas calibration was carried out for both inlet (H₂, H₂O, CO₂) and possible outlet gases (CO, CH₄). Table 3 shows the retention times for each one of them in the recorded chromatograms. The calibration curve of CO, not represented here, was obtained for 4 different concentrations of CO diluted in air, from 0 to 5 vol%. The relation between the area of the chromatogram (y) and amount of CO (x) follows the linear variation y = 0.0398 x, with a correlation coefficient R² = 0.9891. This calibration could be improved and optimized further but it allows a quite good quantitative analysis.

The chromatograms in Fig. 5 show the gas analysis of the standard inlet atmosphere at the cathode (Ni hydrogen electrode) 64/16/20% H₂/CO₂/H₂O. We can observe three peaks at 1.2 min, 3.5 min and 11 min corresponding respectively to the previously determined retention times of H₂, CO₂ and H₂O. The negative peaks correspond to the destabilization of the system during the change of the position of “bypass” V1 or V2. Indeed, switching from one position to another takes a few seconds and the valve is closed during this short period. This causes an overpressure translated by a negative peak.

Afterwards, different cathode (Ni hydrogen electrode) output gas samples were analyzed. This was done at the OCP and after 10 min of polarization at 3 electrolysis potentials: 1.2 V, 1.3 V and 1.4 V. Fig. 6a is the superposition of all the obtained peaks for a specific retention time range. Despite thermodynamic calculations, no detection of CO nor CH₄ was obtained at OCP, probably due to kinetics or pressure drop in the connecting line to GC. After the electrolysis, a new peak appears at a retention time of 7.5 min, its area depending on the applied potential. This peak corresponds to CO. The produced amount has then been obtained thanks to the calibration.

It is important to mention that no CH₄ was detected whether at OCP or during polarization, even though from a thermodynamic viewpoint, CO and CH₄ should be obtained at 650 °C. However, when exhaust gases are analyzed by GC, they are at a lower temperature of 90 °C. According to Fig. 3b, at

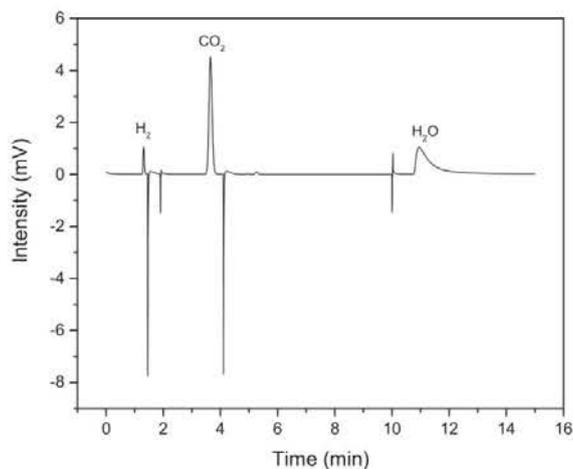


Fig. 5 – MCEC inlet gas composition on hydrogen electrode, H₂/CO₂/H₂O (64/16/20%).

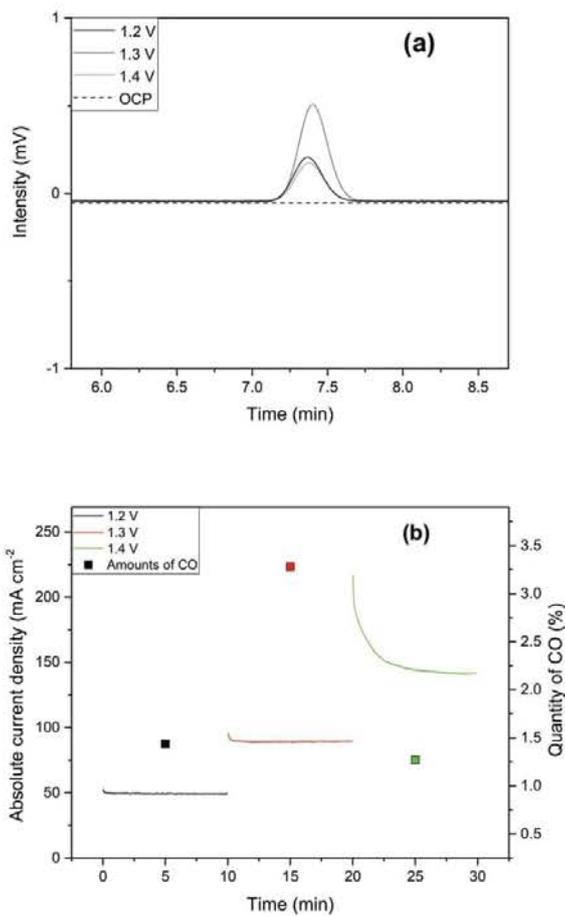


Fig. 6 – Peaks of CO detected by GC (a) and electrolysis current densities with associated amount of CO produced (b).

lower temperatures CO should react chemically and the most thermodynamically favorable reaction is the reaction 1 or reverse steam reforming of methane. Hydrogen being largely present in the atmosphere (64/16/20% H₂/CO₂/H₂O), and in excess with respect to any produced CO, this should be the only reaction happening. As we observed carbon monoxide and not methane, we may conclude that the reaction is probably kinetically slow. However, this shows the possibility of obtaining methane at lower temperatures, which could be also interesting, but is not our purpose here.

Fig. 6b reveals the evolution of current density as a function of time during the three electrolysis (left axis) as well as the volume percentage of detected CO from the cathode after these electrolysis (right axis). The current densities measured at 1.2 V and 1.3 V is quickly stabilized at -50 mA cm^{-2} and -100 mA cm^{-2} , respectively, in agreement with the start-up polarization curve of Fig. 4. However, few minutes are required for stabilization of the current density at -150 mA cm^{-2} for an applied potential of 1.4 V. The lowering of the absolute current density during the first minute of electrolysis (1.4 V) can be explained by carbon deposition. This can decrease the porosity of the electrode and prevent the passage of reactant gases.

The percentage of CO produced by CO₂ electrolysis at 1.2 V is about 1.5% (-50 mA cm^{-2}) and is doubled after electrolysis at 1.3 V (3% CO), with the current density also doubling (-100 mA cm^{-2}). Applying a higher potential of 1.4 V, the current density rises (-150 mA cm^{-2}) but less CO is produced (1.3%). This could be understood by the transformation of CO₂ to C by applying potentials higher than 1.3 V.

Conclusion

The development of both MCFC and MCEC devices greatly depend on the behavior of CO₂, not only because of its role in the oxidation and reduction reactions, but also for capturing and valorizing this gas in CCS combined with MCFCs, but also for its major role in the co-electrolysis process in MCECs. This study showed very clearly that the product of CO₂ reduction in MCECs, within specific conditions, is CO, which was detected for the first time in such configuration by online GC. The connection between GC and the electrochemical set-up was thoroughly described. In parallel, as the outlet gases proceed from an electrolyzer at 650 °C to the GC at much lower temperature, a thermodynamic approach was developed to analyze the occurrence of chemical reactions involving all the gases present in the cell. According to our predictions and result, the feasibility of producing CO, and not CH₄, for example, was discussed. It should be mentioned also that the reverse behavior of MCFC/MCEC devices was confirmed, showing that the performance tends to fall down after 1630 h; this drawback could be solved by adding molten carbonates as mentioned in the literature. Ideally, the electrolyte choice and experimental conditions should allow to avoid the loss of electrolyte within operation. Overall, this important first step, related to the semi-quantitative detection of CO produced electrochemically, should allow in forthcoming papers to obtain a rigorous balance of mass and a precise yield of the MCEC system.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work was supported by the French program PLANEX ANR-11-EQPX-0-01 and ANR MCEC 17-CE05-0025-01. The authors would like to thank French MESRI (Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation, France) as well as PSL (Paris Sciences et Lettres University) the Ph-D grant obtained by H. Meskine.

REFERENCES

- [1] Intergovernmental panel on climate change. In: Metz B, editor. IPCC Special report on carbon dioxide capture and storage. Cambridge: Cambridge University Press, for the Intergovernmental Panel on Climate Change; 2005.
- [2] Cassir M, McPhail S, Moreno A. Strategies and new developments in the field of molten carbonates and high-temperature fuel cells in the carbon cycle. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:19345–50.
- [3] Wade J, Lackner K, West A. Transport model for a high temperature, mixed conducting CO₂ separation membrane. *Solid State Ion* 2007;178:1530–40.
- [4] Fuel Cell Energy, Carbon Capture with Direct Fuel Cell Carbonate Powerplants. <http://www.sccc.org.uk/images/events/2017/8-Carbon-Capture-with-DFC-Fuel-Cells-022117a.pdf>. fmol.
- [5] Fuel cell energy announces new carbon capture project with drax power station. <http://www.globenewswire.com> (June 27, 2019).
- [6] McPhail SJ, Leto L, Della Pietra M, Cigolotti V, Moreno A. International Status of Molten Carbonate Fuel Cells Technology. ENEA: National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development; 2015. http://www.enea.it/it/pubblicazioni/pdf-dossier/2015_MCFCinternationalstatus.pdf. [Accessed 29 April 2016].
- [7] Hu L, Rexed I, Lindbergh G, Lagergren C. Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells. *Int J Hydrog Energy* 2014;39:12323–9.
- [8] Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Performance and durability of the molten carbonate electrolysis cell. *J Phys Chem C* 2016;120:13427–33.
- [9] Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Electrode kinetics of the Ni porous electrode for hydrogen production in a molten carbonate electrolysis cell. *J Electrochem Soc* 2015;162:F1020–8.
- [10] Hu L, Lindbergh G, Lagergren C. Electrode kinetics of the NiO porous electrode for oxygen production in a molten carbonate electrolysis cell. *Faraday Discuss* 2015;182:493–509.
- [11] Pérez Trujillo JP, Elizalde-Blancas F, Della Pietra M, McPhail SJ. A numerical and experimental comparison of a single reversible molten carbonate cell operating in a fuel cell mode and electrolysis mode. *Appl Energy* 2018;226:1037–55.
- [12] Peelen WH, Hemmes K, de Wit JH. CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture. *Electrochim Acta* 1997;43:763–9.

- [13] Groult H, Kaplan B, Komaba S, Kumagai N, Gupta V, Nakajima T, Simon B. Lithium insertion into carbonaceous anode materials prepared by electrolysis of molten Li-K-Na carbonates. *J Electrochem Soc* 2003;150:G67–75.
- [14] Le Van K, Groult H, Lantelme, Dubois M, Avignand D, Tressaud A, Komaba S, Kumagai N, Sigrist S. Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates. *Electrochim Acta* 2009;54:4566–73.
- [15] Ijije HV, Lawrence RC, Chen GZ. Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications. *RSC Adv* 2014;4:35808–17.
- [16] Yin H, Mao X, Tang D, Xiao W, Xing L, Zhu H, Wang D, Sadoway R. Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. *Energy Environ Sci* 2013;6:1538–45.
- [17] Tang D, Yin H, Mao X, Xiao W, Wang DH. Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO₂ in molten salt with an inert anode. *Electrochim Acta* 2013;114:567–73.
- [18] Kaplan V, Wachtel E, Gartsman K, Feldman Y, Lubomirsky I. Conversion of CO₂ to CO by electrolysis of molten lithium carbonate. *J Electrochem Soc* 2010;157:B552–6.
- [19] Chery D, Lair V, Cassir M. Overview on CO₂ valorization: challenge of molten carbonates. *Front Energy Res* doi: 10.3389/fenrg.2015.00043.
- [20] Chery D, Albin V, Lair V, Cassir M. Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:12330–9.
- [21] Chery D, Lair V, Cassir M. CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view. *Electrochim Acta* 2015;160:74–81.
- [22] Chery D, Albin V, Meléndez-Ceballos A, Lair V, Cassir M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:18706–12.
- [23] Meléndez-Ceballos A, Brouzgou A, Crapart C, Albin V, Lair V, Cassir M. Chronopotentiometric approach of CO₂ reduction in molten carbonates. *J Electrochem Soc* 2017;164:H5175–82.
- [24] Licht S. STEP (Solar Thermal Electrochemical Photo) generation of energetic molecules: a solar chemical process to end anthropogenic global warming. *J Phys Chem C* 2009;113:16283–92.
- [25] Licht S. Efficient solar-driven synthesis, carbon capture, and desalinization, STEP: solar thermal electrochemical production of fuels, metals, bleach. *Adv Mater* 2011;23:5592–612.
- [26] Licht S, Cui B, Wang B. STEP carbon capture – the barium advantage. *J CO₂ utilization* 2013;2:58–63.
- [27] Lorenz PK, Janz GJ. Electrolysis of molten carbonates: anodic and cathodic gas-evolving reactions. *Electrochim Acta* 1970;15:1025–35.
- [28] Chase MW. In: NIST-JANAF Thermochemical Tables. 4th ed. *J. Phys. Chem. Ref. Data*; 1998. Monograph No. 9.
- [29] Koh J-H, Kang BS. Theoretical study of a molten carbonate fuel cell stack for pressurized operation. *Int J Energy Res* 2001;25:621–41.
- [30] Pérez-Trujillo JP, Elizalde-Blancas F, McPhail SJ, Della Pietra M, Bosio B. Preliminary theoretical and experimental analysis of a Molten Carbonate Fuel Cell operating in reversible mode. *Appl Energy* 2020;263:114630.
- [31] Milewski J, Wejrzanowski T, Ł Szabłowski, Baron R, Szczęśniak A, Cwieka K. Development of molten carbonate fuel cells at warsaw university of technology. *Energy Procedia* 2017;142:1496–501.
- [32] Lee KJ, Kim TK, Koomson S, Lee CG, Chase MW. Performance of molten carbonate fuel cell with Li-Na and Li-K carbonate electrolyte at extremely high temperature condition. *Kor J Chem Eng* 2018;35:2010–4.
- [33] Borucka A. Electrochemical behaviour of the CO/CO₂ gas electrode in molten alkali carbonates - I. Experimental technique and thermodynamic results *Electrochimica Acta* 1968;13:295–307.

Reinforcement of the MCFC matrix by Al-based additives: effect of lithiation

E. Gürbüz^a, S. Hubert^a, L. Jordan^{a,b}, V. Albin^a, A. Ringuedé^a, V. Lair^a, M. Cassir^{a*}

a- Chimie ParisTech, PSL University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, F-75005 Paris, France

b- Université de Paris, F-75006 Paris, France

Abstract

The matrix material in a Molten Carbonate Fuel Cell, usually LiAlO_2 , has an important role in the ionic conduction, gas sealing and electrolyte retention. To avoid cracking, this material has been reinforced with various additives, mostly Al-based, which are subject to *in situ* lithiation. In this work, matrices were systematically synthesized through a fast and more environmentally friendly route and characterized, with two types of reinforcing agent, either Al powder or Al_2O_3 fibers, both with and without carbonates. Then, a comparative analysis was done, in terms of mechanical strength and porosity, on the effect of adding Al powder and Al_2O_3 fibers and their subsequent lithiation. This reaction was found to be quantitative after 50 h at 650 °C, and matrices with reinforcing agent and carbonates featured increased mechanical strength by a factor up to 2 compared to matrices with only reinforcing agent, reaching $0.61 \text{ kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$. Al powder was also found to be better suited than Al_2O_3 fibers for addition in a matrix, also contributing to enhance the porosity, particularly after lithiation.

Keywords: MCFC, matrix, aluminum, alumina, reinforcement, lithiation.

* Corresponding author: michel.cassir@chimieparistech.psl.eu

I- Introduction

1
2
3 The molten carbonate fuel cell (MCFC) is an electrochemical energy conversion device that
4 features interesting advantages compared to other types of fuel cell, namely high efficiency,
5 fuel flexibility and enhanced kinetics due to the working temperature of 650 °C, fuel
6 flexibility. It is now a mature technology with a 60 MW power plant installed in South
7 Korea [1]. This device, due to the specific properties of molten carbonates, can also be
8 considered for CO₂ capture and valorization (CCV) processes [2-6].
9

10
11 Among the components of MCFCs, the matrix plays a key role. It has to retain the
12 electrolyte, based on lithium carbonate eutectics, while ensuring electronic insulation and
13 keeping a high ionic conduction between the electrodes. Gas sealing is also a major property
14 that the matrix has to address. Furthermore, this material has to possess good porosity,
15 usually between 50 and 70 %, with good mechanical strength [7].
16

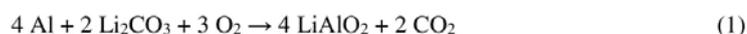
17
18 The matrix is usually made of LiAlO₂. However, there are some well-known issues in the
19 MCFC, such as cracking during either heat-up of the cell or operation, leading to
20 performance losses, gas crossover and long-term instability.
21

22
23 At the beginning of the research on MCFC matrix, the most used material was γ -LiAlO₂, due
24 to it being the high-temperature stable phase and having good mechanical properties [8, 9].
25 However, an important research effort has been done in the literature on the stability of
26 LiAlO₂ phases in the specific MCFC conditions, including phase transformations and
27 possible particle growth. This is a difficult topic, as evidenced by the contrasting results
28 obtained, depending on temperature and gas atmospheres, one single matrix being subject to
29 both cathode and anode atmospheres inside the MCFC cell. Indeed, nowadays the α -LiAlO₂
30 phase is widely considered to be the more stable phase with less particle growth in molten
31 carbonates at a temperature of 650 °C under CO₂-rich atmospheres [7, 10-12]. This is
32 however not true under air, where γ -LiAlO₂ is more stable [12]. In addition, Heo *et al.* have
33 recently shown that the gamma phase was stable in hydrogen-rich atmospheres and the alpha
34 phase transformed to gamma in the same conditions [13, 14].
35

36
37 Some authors considered mixtures of both allotropic forms, and the stability then depends on
38 the size of the particles of each of them. It has been stated that the smaller particle phase
39 undergoes transformation through a dissolution/precipitation mechanism, similar to Ostwald
40 ripening [10]. With the same particle size for both phases, results remain not fully
41 conclusive.
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

In order to improve the mechanical properties of the MCFC matrix, most of the approaches have been through the use of reinforcing agents to prevent cracking. Usually, the reinforcing agents are Al-based, such as LiAlO₂, Al, Al₂O₃, and have various morphologies. Large particles have been used as a direct crack inhibitor. Two US patents have been developed on the synthesis of a matrix with large Al₂O₃ and LiAlO₂ particles that were more than 50 microns in size [15, 16]. Al particles have been used extensively, and the mechanical strength of Al-reinforced matrices dramatically increased, being multiplied by 3 compared to the bare LiAlO₂ matrix [9, 17]. It has also been found that the Al particles react during MCFC operation through reaction 1.



As the electrolyte loss is already an issue limiting the durability of the MCFC, the use of such particles as reinforcing agents requires additional Li₂CO₃ to compensate the lithiation reaction.

The LiAlO₂ and Al₂O₃ additives were also used in the form of fibers. Then, the reinforcing mechanism is a bit different than that with the addition of particles, the cracks are deflected by the fibers and propagate at parallel or at right angles to them, and the mechanical properties are also improved thanks to the fibers' resistance to pullout [18]. For both types of fibers, matrices with higher mechanical properties were obtained [18, 19]. However, in the case of Al₂O₃, a lithiation reaction similar to that of Al particles takes place during MCFC operation, as depicted by reaction 2.



Finally, the use of an Al foam has recently been reported as promising [20].

In the literature, the effect of such reactions has not been fully considered, either because carbonates were not systematically added, or because the amount of Li₂CO₃ added was insufficient to completely achieve the lithiation reactions [9, 17]. However, a study on possible additional lithium sources for the matrix material highlighted that for MCFC operation, the use of LiOH instead of Li₂CO₃ is preferable due to a lower melting point and because it will not alter the carbonate composition of the electrolyte and lessen the likelihood of void formation [21].

1 Our work directly analyzes and compares two Al-based additives, Al powder and alumina
2 fibers, the lithiation reaction in both cases resulting in LiAlO_2 . Herein, the matrix material is
3 studied by itself, and the Li source is Li_2CO_3 . The completion of the reaction was ensured
4 through an adapted heat-treatment and voids were not observed. In addition, the effect of
5 lithiation is thoroughly addressed as the carbonate amount was added stoichiometrically in
6 order to obtain quantitative reactions with the additives (reactions 1 and 2). Adequate
7 addition of carbonates is also key to avoid unnecessary electrolyte loss. Matrices were
8 synthesized with various Al contents, from 5 % to 30 % of total powder, or 9.4 % Al_2O_3
9 fibers, with and without carbonates. The alumina percentage was calculated in order to have
10 the same number of moles of LiAlO_2 formed after lithiation as the matrix with 5 % Al. In
11 both cases, the synthesis protocol was the same. The matrices without carbonates could
12 represent the initial state at the start-up of the MCFC cell, prior to reactions 1 and 2. Besides,
13 carbonate amount was each time added stoichiometrically to ensure full lithiation of the
14 additive considered, the completion of the reaction being confirmed by XRD.
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28

29 II- Experimental

30 The matrices in this work were synthesized via tape-casting, inspired from the protocol of
31 Kim *et al.* [17]. The device used was supplied by Fiaxell. A slurry was obtained by mixing
32 the base $\gamma\text{-LiAlO}_2$ powder (Alfa Aesar), the additives: Al powder (Merck, > 90 %), or Al_2O_3
33 fibers (synthesis protocol given afterwards), a binder (Polyvinylbutyral or PVB, Butvar B-
34 98, Merck), a plasticizer (Polyethylene glycol or PEG, Merck), a dispersant (Zetasperse,
35 ININ) and a defoamer (Surfynol, ININ) with the solvent (butanol and isopropanol, 50 %/50
36 % weight, VWR Chemicals). When Li_2CO_3 (Merck, > 99 %) was used, the quantity was
37 adjusted to fully consume the Al or Al_2O_3 . All used materials in the slurries are provided in
38 table 1.
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48

49 The mixing was done in a given order: indeed, the binder and plasticizer were added to the
50 slurry only after 4 h of ball milling of all the other components, according to the method
51 given in figure 1. Then, after another ball milling for 18 h, the slurry was tape-cast on a
52 Mylar film substrate (Doctor Blade height 1 mm), dried and removed. This synthesis process
53 is faster than most reported in previous studies [7, 9, 17]. Besides, it is more environment-
54 friendly as it does not feature toluene as solvent.
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Table 1- Materials used for tape-casting of the matrix

Function	Compound	Quantity (weight %)
Raw powders (with additives)	LiAlO ₂ , Al powder, Al ₂ O ₃ fiber, Li ₂ CO ₃	36.3
Dispersant	Zetaspere	1.1
Binder	PVB	9.1
Plasticizer	PEG	5.8
Defoamer	Surfynol	0.5
Solvent	Butanol	23.6
	Isopropanol	23.6

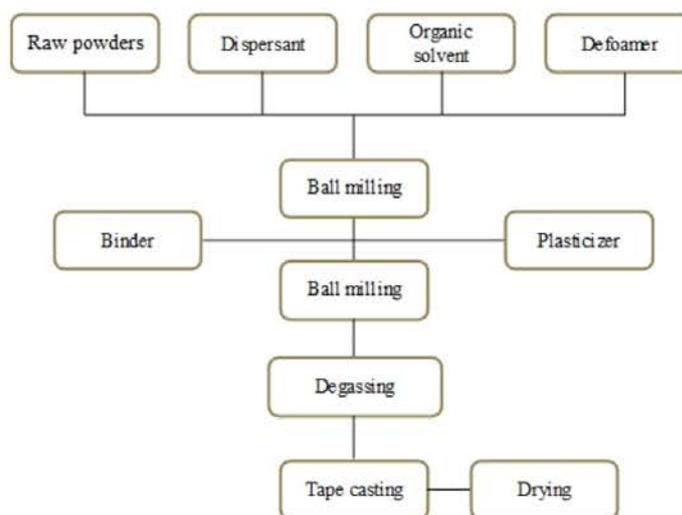


Fig. 1- Synthesis protocol for the matrix material.

After drying, the obtained matrices were burnt-out in air according to the heating program provided in table 2. This program was obtained from TGA/DSC data that is not provided here, which was obtained with a Setaram Setsys Evolution device between 40 °C and 800 °C. All temperatures were reached with a 3 °C min⁻¹ ramp.

Table 2- Heating program (in air) for the matrix

Temperature (°C)	Dwell time (h)
140	2
160	2
280	2
340	2
380	1
420	2
480	1
650	50

The Al₂O₃ fibers used in this study were synthesized from the protocol given by Yang *et al.* [22]. A mercury-based solution was obtained by dissolving 0.5 g of HgCl₂ (Merck, > 99 %) in 100 mL of Milli-Q water. A high purity Al plate was then immersed in this solution for 5 minutes and then taken out and left in air. After a while, the grown Al₂O₃ fibers were gathered and heat-treated at 1250 °C for 2 h to obtain α -Al₂O₃.

The characterizations were performed on burnt-out matrices unless stated otherwise.

Crystallographic analyses of the matrices were carried out by X-Ray Diffraction, using a PANalytical XPERT Pro diffractometer, according to the following parameters: Cu anticathode ($\lambda_{K\alpha, Cu} = 1.5406$ nm), I = 40 mA, V = 45 kV, from $2\theta = 10$ to 70° , using a 0.026° step (scan speed $0.05^\circ \text{ s}^{-1}$).

Mechanical properties were investigated by 3-point bending tests, using a Universal testing machine, model 112 (GT-Test GmbH), with a span at 14 mm. The sample was deflected at the rate of 1 mm min^{-1} under the pressure from a stylus connected to a 20 N load cell.

SEM images were obtained using a Zeiss Leo1530 microscope working at 2.5 kV.

III- Results and discussion

XRD analysis

The synthesized matrices, with and without carbonates, were analyzed by XRD in order to determine the crystallographic phases and follow the lithiation process. In the following results, the base LiAlO_2 matrix is referred to as the bare matrix, and the reinforced matrices are named after the nature and amount of reinforcing agent they possess, *e.g.* the LiAlO_2 matrix reinforced with 30 % Al is called 30 % Al.

Figure 2 presents X-ray diffractograms of a matrix with the highest amount of reinforcing agent and carbonates (30 % Al + Li_2CO_3) with various dwell times at 650 °C in air.

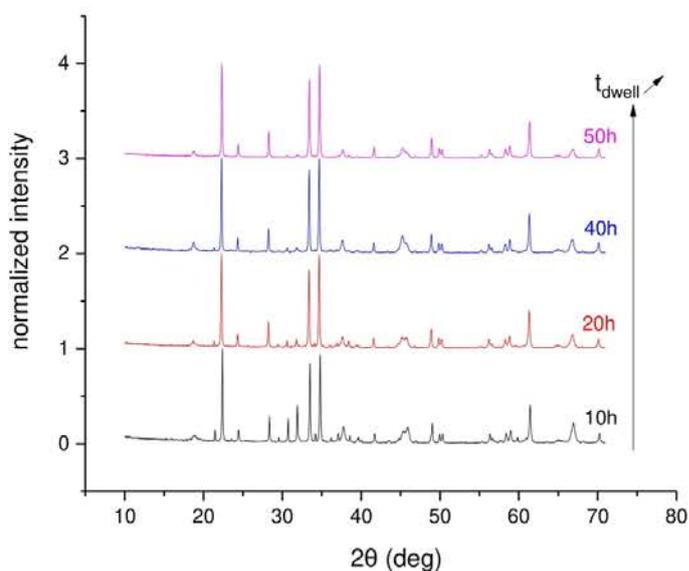


Fig. 2- Diffractograms of 30 % Al + Li_2CO_3 samples for various dwell times at 650 °C in air.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

As can be seen from the triplet at 29.6° , 30.7° and 31.9° corresponding to planes (111), (-202) and (002) of lithium carbonate and the peaks at 38.4° , 44.7° and 65.0° corresponding to planes (111), (200) and (220) of Al, the lithiation reaction is not quantitative for 10 h at 650°C , contrarily to what is reported in the literature [9]. With respect to the mentioned study, we used a higher amount of lithium carbonate for reaction 1 to be quantitative. The higher melting point of Li_2CO_3 , used here, compared to LiOH , used as lithium source in another study [21], might explain the longer reaction time that we obtained. This was achieved in 50 h at 650°C , which is the previously given dwell time, that was considered for this work.

Diffraction patterns for the Al base powder, and Al-reinforced matrices, with and without Li_2CO_3 , are given in figure 3.

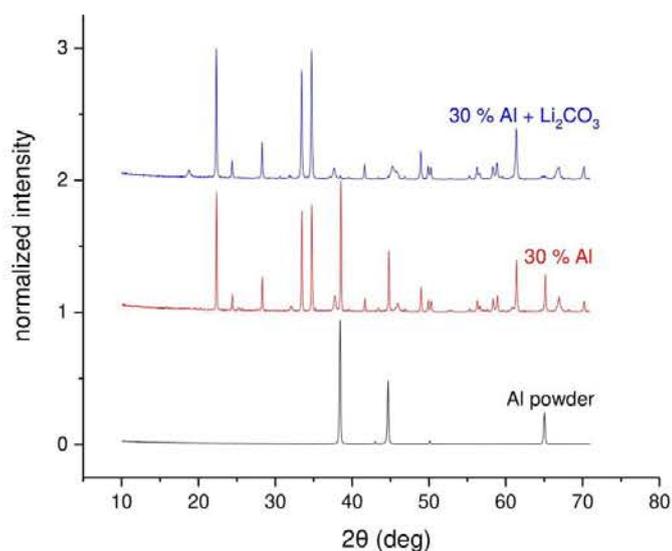


Fig. 3- Diffraction patterns for base Al powder and Al-reinforced samples with and without Li_2CO_3 .

After heat treatment in air, an aluminum phase in the matrix without carbonates remained, which is evidenced by the intense peak of metallic Al at 38.4° , but also peaks at 44.7° , and

65.0 °, corresponding to planes (111), (200) and (220). These peaks disappear when carbonates are present, indicating reaction 1 (formation of LiAlO_2) has occurred.

As for Al_2O_3 fibers used as additives, the diffractograms for the corresponding matrices are given in figure 4.

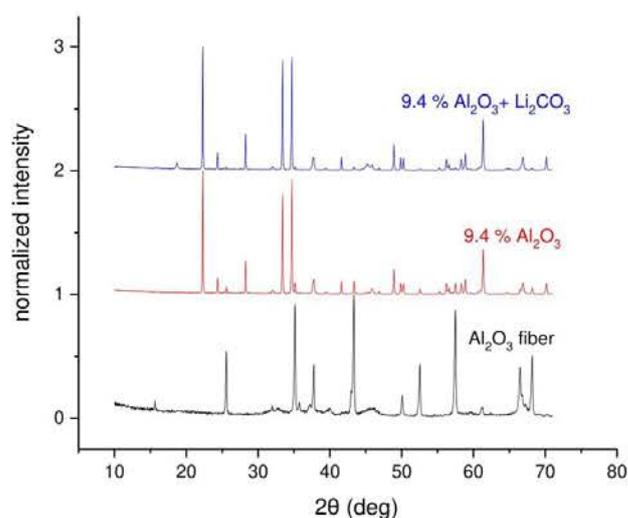


Fig. 4- Diffractograms for Al_2O_3 fibers and Al_2O_3 -reinforced samples with and without Li_2CO_3 .

For the matrices containing fibers and no carbonates, after burn-out, the alumina phase is unchanged, as evidenced by the common peaks due to Al_2O_3 between the fibers and the matrix containing fibers, at 25.5 °, 35.7 °, 43.4 °, 57.5 °, 66.4 ° and 68.2 ° corresponding to planes (012), (104), (113), (116), (024) and (030) of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. This is more expected as alumina should be stable at this temperature under air. When lithium carbonate is also present, the lithiation reaction appears fully quantitative during burn-out, as these peaks have once more disappeared from the diffractogram of the 9.4 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ matrix.

Mechanical properties

The matrices were also tested for their mechanical properties thanks to 3-point bending test.

The results are given in kgf.mm^{-2} , with $1 \text{ kgf.mm}^{-2} \approx 9.8 \text{ MPa}$.

Table 3- Bending strength of the matrix materials

Sample	Flexural strength (kgf.mm^{-2})
Bare matrix	0.07
5 % Al	0.32
10 % Al	0.13
20 % Al	0.22
30 % Al	0.38
9.4 % Al_2O_3 fibers	0.20
5 % Al + Li_2CO_3	0.61
10 % Al + Li_2CO_3	0.16
20 % Al + Li_2CO_3	0.45
30 % Al + Li_2CO_3	0.61
9.4 % Al_2O_3 fibers + Li_2CO_3	0.60

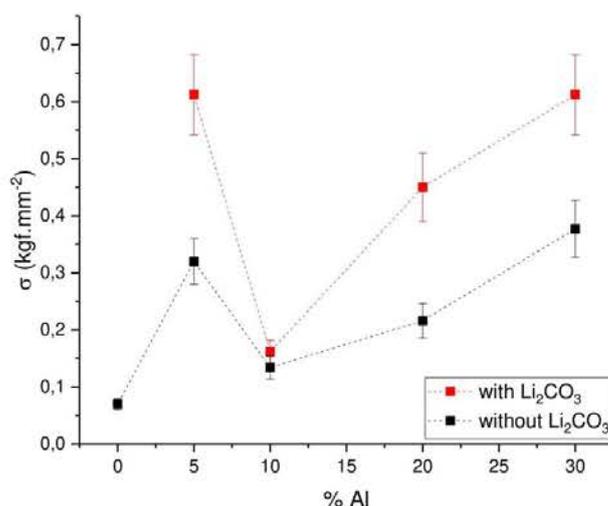


Fig. 5- Bending strength of Al-reinforced samples, with and without carbonates. The points are connected for better readability.

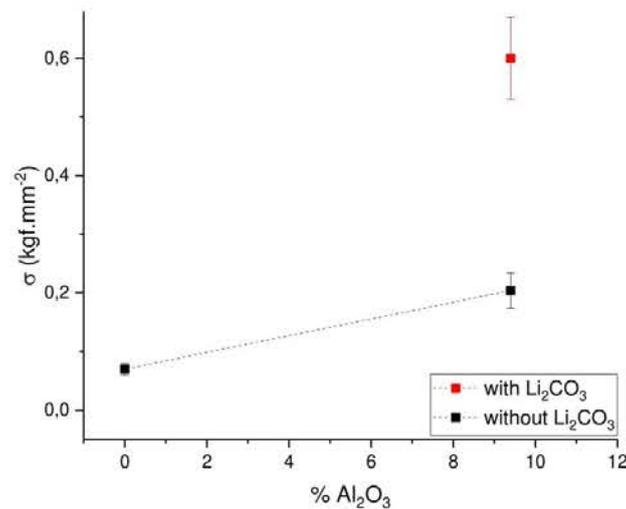
Without additives, the bending strength of the bare matrix was found to be 0.07 kgf.mm^{-2} . The addition of aluminum clearly improves mechanical strength of the samples. Indeed, all the samples with aluminum have a greater bending strength than that of the bare matrix. For 30 % Al, it is multiplied by 5. It is possible to notice that for 5 % Al, the bending strength is very high at 0.32 kgf.mm^{-2} , higher than for 10 % and 20 % Al, and close to the maximum value of 0.38 kgf.mm^{-2} for 30 % Al. There seems to be a local maximum at 5 % Al, then the bending strength drops and gradually improves back from 10 % to 30 % Al. This interesting trend was also observed in the literature: a global maximum was found at 4 vol% Al added, then the bending strength decreased [9]. For higher percentages of additive, the base microstructure might be too altered by the Al phase, lowering the mechanical resistance of the material. In our case, only at 30 % Al is the same resistance reobtained.

The lithiation reaction, and resulting LiAlO_2 , has a beneficial effect, as nearly all matrices with additive + carbonate are much more resistant than the ones only featuring the additive. The same trend as the case with only Al added can be observed, with a local maximum for 5 % Al + Li_2CO_3 , then a drop at 10 % Al + Li_2CO_3 and gradual increase. The highest bending

1 strength values obtained were for the 5 % Al + Li₂CO₃ and 30 % Al + Li₂CO₃, around 0.6
2 kgf.mm⁻², which is 9 times higher than for the bare matrix.

3
4 In the literature, the use of Al without carbonates yielded at best bending strengths around
5 0.2 or 0.3 kgf.mm⁻² [9, 17], and 0.7 kgf.mm⁻² with carbonate [9], which is similar to what is
6 obtained in our study (0.38 kgf.mm⁻² for 30 % Al and 0.61 kgf.mm⁻² for 30% Al + Li₂CO₃).
7 However, the difference in the heat-treatment process has to be taken into account as it can
8 change mechanical strength: it has indeed been shown that for heat treatment times longer
9 than 50 h, the flexural strength of matrices usually decreases [9].
10

11 The influence of the other additive considered, alumina fibers, is presented in figure 6.
12
13
14
15



16 Fig. 6- Bending strength of Al₂O₃-reinforced samples, with and without carbonates.
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43

44 The fibers also improve the flexural strength of the matrix, and lithiation is once more
45 greatly beneficial. Results from the literature with fibers vary: values of 0.15 kgf.mm⁻² to 0.2
46 kgf.mm⁻² were obtained by a research group [18, 23], and above 2 kgf.mm⁻² by another,
47 though in this case, the bare matrix already appeared extremely resistant [19].
48

49 As the 9.4 % Al₂O₃ + Li₂CO₃ matrix has the same amount of LiAlO₂ stemming from
50 lithiation than the 5 % Al + Li₂CO₃, it is coherent to directly compare the values of bending
51 strength obtained: with carbonates they are the same, but without, the Al-reinforced matrix is
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1 better (0.32 kgf.mm⁻² vs 0.20 kgf.mm⁻²). This is all the more important as the samples with
2 additives and no carbonates mimic the structure of the matrix at the start-up of the MCFC
3 cell, which is a step in the MCFC lifetime that is known to induce cracking [7, 9, 24].
4

5 Thus, both Al particle and Al₂O₃ fiber addition enhance mechanical strength of the matrix.
6
7 However, in terms of strength gained *versus* number of moles added, Al particles are more
8 advantageous than Al₂O₃ fibers, on top of being easier to obtain.
9

10 11 12 13 14 *Microstructure*

15 For its specific role in the MCFC, the matrix microstructure is important. Indeed, to house
16 and retain the electrolyte without loss, it has to feature a certain porosity and pore structure.
17
18 Conventionally, the matrix has to feature porosity around 50% to 70% and a pore size below
19 1 μm for good electrolyte retention [7, 24].
20
21

22 SEM images of some samples are provided in figure 7.
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

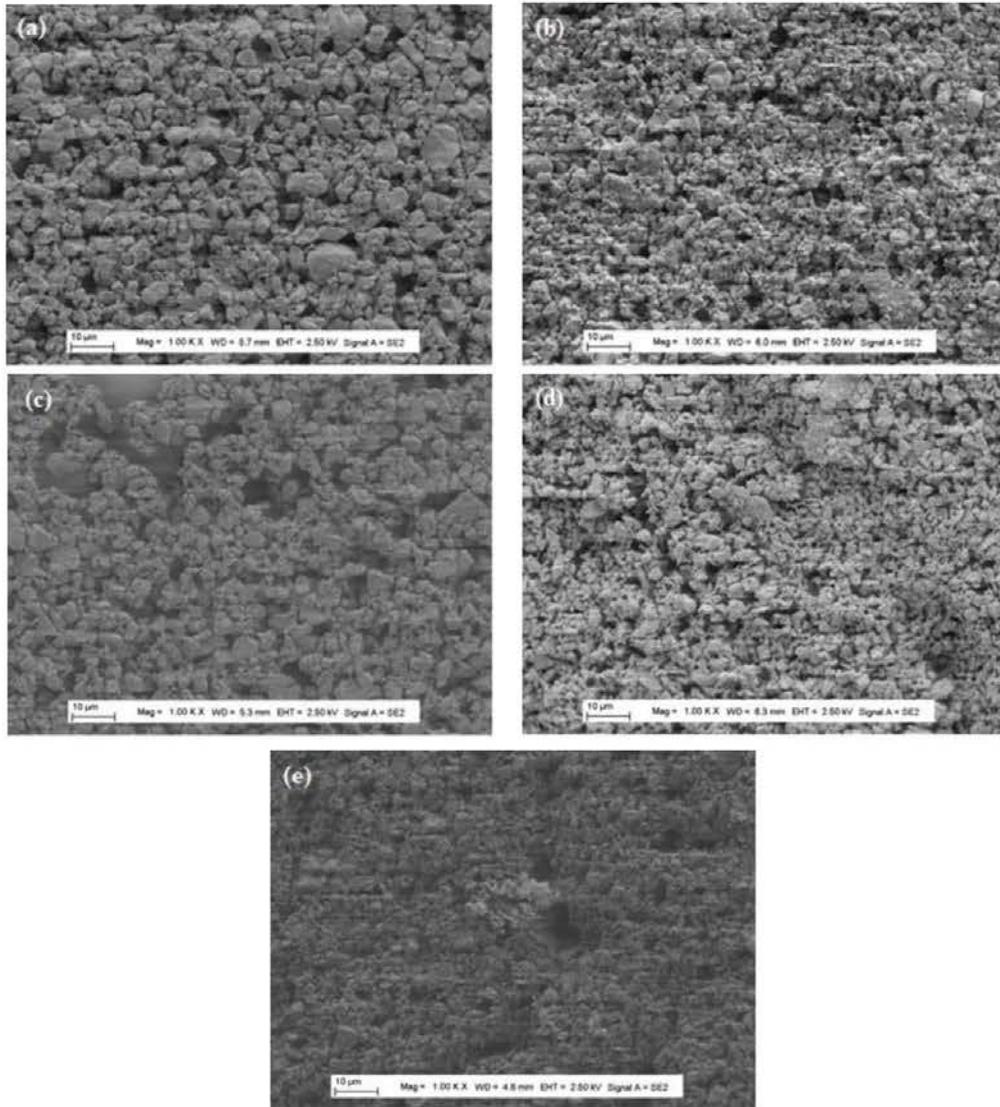


Fig. 7- SEM images of bare matrix (a), 5 % Al + Li₂CO₃ (b), 10 % Al (c), 10 % Al + Li₂CO₃ (d) and 9.4 % Al₂O₃ + Li₂CO₃ (e).

When additives are used, particularly after lithiation, the overall granulometry is finer, which can particularly be noticed by comparing 10 % Al and 10 % Al + Li₂CO₃ (figure 7c and 7d). Coarser particles can indeed be seen on the bare matrix surface and on the 10 % Al sample,

but not on the others. Though bigger pores are still visible, the overall pore size also shrinks and is below 1 μm for reinforced matrix materials.

As for the porosity in itself of the synthesized matrices, it was obtained through weighing, and comparison of density. The values are provided in table 4.

Table 4- Porosity values of the samples

Sample	Porosity (%) ± 3
Bare matrix	47
5% Al	51
10% Al	58
20% Al	62
30% Al	62
9.4% Al ₂ O ₃ fibers	56
5% Al + Li ₂ CO ₃	58
10% Al + Li ₂ CO ₃	65
20% Al + Li ₂ CO ₃	68
30% Al + Li ₂ CO ₃	66
9.4% Al ₂ O ₃ fibers + Li ₂ CO ₃	51

All the matrix materials considered in the study have a porosity corresponding to the requirements for use in the MCFC. In general, the porosity increases with additive amount. In the case of Al, a previously reported trend is that its addition increases porosity while decreasing pore size, which is consistent with this work [9]. Indeed, the low melting point of Al and its ability to sinter tends to shrink pores. Naturally, these parameters also depend on heat-treatment process and particle size of the additive. In the case of fibers, a decrease in porosity has been previously observed but with a higher fiber amount [23]. However, the lithiation effect on both Al and Al₂O₃ is different. For Al, lithiation increases the porosity,

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

but for Al₂O₃ the porosity seems to decrease while remaining comparable. Overall, it can be stated that lithiation tends to improve the porosity, while decreasing pore size due to freeing of pores and smaller particles resulting from this reaction.

IV- Conclusion

Matrix materials were synthesized with a short, and more environmentally-friendly procedure with two different Al-based additives: Al powder and Al₂O₃ fibers, also featuring adequate amount of Li₂CO₃ to fully react with. It took 50 hours of dwell time at 650 °C for full lithiation, and this reaction proved particularly useful because of the finer microstructure and much higher flexural strength obtained. In the best case, it was indeed multiplied by 9 compared to the bare matrix.

Al powder was found to be a better option than Al₂O₃ fiber, as Al-reinforced matrices were mechanically superior and featured better porosity, which can translate to better performances in a MCFC cell.

Acknowledgments

We wish to acknowledge Dr. Pierre-Marie Geffroy and Dr. Domitille Giaume for fruitful discussions. This work was supported by the French program ANR MCEC 17-CE05-0025-01.

References

- [1] « Fuel Cells Finally Find a Killer App: Carbon Capture », IEEE Spectrum: Technology, Engineering, and Science News. <https://spectrum.ieee.org/green-tech/fuel-cells/fuel-cells-finally-find-a-killer-app-carbon-capture> (2020).
- [2] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer (Eds.), Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC Special Report, Cambridge, UK (2005).

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- [3] 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, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 19345–19350.
- [4] J.L. Wade, K.S. Lackner, A.C. West, Transport model for a high temperature, mixed conducting CO₂ separation membrane, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1530–1540.
- [5] 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> (2019).
- [6] Fuel Cell Energy Announces New Carbon Capture Project with Drax Power Station. <http://www.globenewswire.com> (June 27th, 2019).
- [7] E. Antolini, The stability of LiAlO₂ powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment, *Ceramics International* 39 (2013) 3463–3478.
- [8] M. Cassir, C. Belhomme, Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell, *Plasmas & Ions* 2 (1999) 3–15.
- [9] J.-J. Lee, H.-J. Choi, S.-H. Hyun, H.-C. Im, Characteristics of aluminum-reinforced γ -LiAlO₂ matrices for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 179 (2008) 504–510.
- [10] N. Tomimatsu, H. Ohzu, Y. Akasaka, K. Nakagawa, Phase Stability of LiAlO₂ in Molten Carbonate, *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 4182–4186.
- [11] K. Takizawa, A. Hagiwara, The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate, *Journal of Power Sources* 109 (2002) 127–135.
- [12] S. Terada, K. Higaki, I. Nagashima, Y. Ito, Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuel cells, *Journal of Power Sources* 83 (1999) 227–230.
- [13] S.J. Heo, B. Hu, M.A. Uddin, A. Aphale, A. Hilmi, C.-Y. Yuh, A. Surendranath, P. Singh, Role of Exposure Atmospheres on Particle Coarsening and Phase Transformation of LiAlO₂, *Journal of the Electrochemical Society* 164 (2017) H5086–H5092.

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- [14] S.J. Heo, R. Batra, R. Ramprasad, P. Singh, Crystal Morphology and Phase Transformation of LiAlO_2 : Combined Experimental and First-Principles Studies, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 28797–28804.
- [15] C.L. Bushnell, L.J. Bregoli, C.R. Schroll, Electrolyte matrix for molten carbonate fuel cells, Raytheon Technologies, US Patent no. US4322482A (1982).
- [16] R.W. Vine, C.R. Schroll, C.A. Reiser, Molten carbonate fuel cell matrix tape and assembly method, Raytheon Technologies, US Patent US4538348A (1985).
- [17] J.-E. Kim, K.Y. Patil, J. Han, S.-P. Yoon, S.-W. Nam, T.-H. Lim, S.-A. Hong, H. Kim, H.-C. Lim, Using aluminum and Li_2CO_3 particles to reinforce the $\alpha\text{-LiAlO}_2$ matrix for molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 9227–9232.
- [18] S.-H. Hyun, S.-C. Cho, S.-A. Hong, Strengthening of fiber-reinforced $\gamma\text{-LiAlO}_2$ matrixes for molten carbonate fuel cell by lamination, *Journal of the Korean Chemical Society* 36 (1999) 107–115.
- [19] H. Nirasawa, T. Kawachi, T. Ogawa, M. Hori, N. Tomimatsu, K. Nakagawa, H. Ohzu, Y. Yamazaki, Stabilized matrix for molten carbonate fuel cell, in : *IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, IEEE, Washington, DC, USA (1996) 1132–1137.
- [20] M. Lee, C.-W. Lee, H.-C. Ham, J. Han, S.P. Yoon, K.B. Lee, Mechanical strength improvement of aluminum foam-reinforced matrix for molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 16235–16243.
- [21] K.Y. Patil, S.P. Yoon, J. Han, T.-H. Lim, S.W. Nam, I.-H. Oh, The effect of lithium addition on aluminum-reinforced $\alpha\text{-LiAlO}_2$ matrices for molten carbonate fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6237–6247.
- [22] Q. Yang, Y. Deng, W. Hu, Synthesis of alumina nanofibers by a mercury-mediated method, *Ceramics International* 35 (2009) 531–535.
- [23] S.H. Hyun, K.H. Baek, S.A. Hong, Preparation of fiber-reinforced $\gamma\text{-LiAlO}_2$ matrixes by the tape casting method, *Journal of the Korean Ceramic Society* 34 (1997) 303–313.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

[24] R. Baron, T. Wejrzanowski, J. Milewski, Ł. Szablowski, A. Szczęśniak, K.-Z. Fung, Manufacturing of γ -LiAlO₂ matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling, International Journal of Hydrogen Energy 43 (2018) 6696–6700.

Liste des figures

Chapitre I : Etat de l'art

Fig. 1- Utilisations de l'hydrogène [2].	17
Fig. 2- Voies de valorisation du CO ₂ [5].	19
Fig. 3- Principe d'une pile à combustible.	21
Fig. 4- Schéma des principaux types de piles à combustible selon la température de travail.	21
Fig. 5- Evolution de la demande énergétique de l'électrolyse de l'eau avec la température, à pression atmosphérique [10, 11].	23
Fig. 6- Demande énergétique des électrolyses du CO ₂ et de H ₂ O [10, 24].	28
Fig. 7- Schéma de principe de la MCFC.	29
Fig. 8- Schéma de principe de l'électrolyseur à carbonates fondus MCEC.	32

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Fig. 1- Photos du montage : arrivée au réacteur à gauche, vannes et manomètres à droite.	47
Fig. 2- Schéma du montage de mesure manométrique de la solubilité.	47
Fig. 3- Formules chimiques du polypropylène et du Mylar.	50
Fig. 4- Photo du tape-caster avec lame et plaque polypropylène, et matrice synthétisée sur ce même substrat.	50
Fig. 5- Protocole général de synthèse de bandes de matrice.	52
Fig. 6- Etape de broyage à billes.	53
Fig. 7- Schéma du montage à 3 électrodes.	56
Fig. 8- Banc de manipulations dit « à 3 électrodes » pour les études fondamentales.	57
Fig. 9- Exemple schématique d'empilement des matériaux de la cellule et photographie.	59
Fig. 10- Banc de test MCFC/MCEC avec GC.	59
Fig. 11- Montage couplé avec entrée des gaz, Δ indique les lignes chauffées.	60
Fig. 12- Schéma de la GC avec les deux colonnes.	61

Chapitre III : Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus

Fig. 1- Schéma du montage de mesure manométrique.	72
Fig. 2- Schéma du réacteur de mesure.	73
Fig. 3- Profil de température dans le réacteur à 550 °C.	74
Fig. 4- Profil de température à 550°C en présence de carbonates.	75
Fig. 5- Evolution de la solubilité en fonction de la température.	77
Fig. 6- Dépendance de la solubilité à la teneur en Li ₂ CO ₃ (a) et à la teneur en Na ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃ (b) 50 °C au-dessus de la température de fusion.	79
Fig. 7- Courbes de Van t'Hoff pour tous les eutectiques considérés.	81
Fig. 8- Evolution de la pression dans le réacteur pour un mélange Li-Na + 15% LiOH.	83

Chapitre IV : Etude électrochimique des systèmes de CO₂ et H₂O dans les carbonates fondus & influence des hydroxydes

Fig. 1- Diagramme potentiel-oxoacidité calculé pour Li-K (62:38 mol%) à 650 °C [4].	92
Fig. 2- Schéma de DCFC.	97
Fig. 3- Variation de l'utilisation de CO ₂ mesurée en fonction du taux calculé, pour différentes densités de courants, diverses quantités d'eau et de CO ₂ [50].	99
Fig. 4- Fonctionnement de la MCFC, retracé à partir de [50].	100
Fig. 5- Circuit équivalent du fonctionnement MCFC, retracé à partir de [51].	100
Fig. 6- Schéma du système d'électrolyse, retracé à partir de [60].	103
Fig. 7- Voltampérogramme cyclique sur Pt dans Li-K sous 70 mol% H ₂ O/30 mol% Ar à 650 °C. Vitesse de balayage 100 mV s ⁻¹ .	105
Fig. 8- Voltampérogramme cyclique sur Pt dans Li-K sous 100 mol% CO ₂ à 650 °C. Vitesse de balayage 100 mV s ⁻¹ . Potentiel limite cathodique de -1,8 V (rouge) et -2 V (noir) vs Ag ⁺ /Ag.	105
Fig. 9- LSV sur Pt pour différentes vitesses de balayage sous 64 mol% H ₂ /20 mol % H ₂ O/16 mol % Ar. La ligne de base est obtenue en l'absence de H ₂ : 20 mol% H ₂ O/80 mol% Ar....	107
Fig. 10- Evolution des potentiels et densités de courant des deux pics, avec (a) le premier (A ₁ vers -1 V vs Ag ⁺ /Ag) et (b) le second pic (A ₂ vers -0,5 V vs Ag ⁺ /Ag).	108
Fig. 11- Balayages retour de voltampérogrammes cycliques sur Pt à 100 mV/s sous 70 mol% H ₂ O et divers pourcentages molaires en CO ₂ , complétés avec de l'argon.	109
Fig. 12- Voltampérogrammes cycliques sur Pt à 100 mV/s sous 70 mol% H ₂ O/15 mol% CO ₂ .	111
Fig. 13- Voltampérogramme cyclique sur Pt à 100 mV/s sous 100 mol% CO ₂ juste après ajout de 40 mol% LiOH.	112
Fig. 14- Evolution de la conductivité avec le pourcentage molaire de LiOH ajouté dans Li-K à 650 °C.	113
Fig. 15- Exemple de droite d'Arrhenius pour 50 mol% de LiOH dans Li-K.	114
Fig. 16- Evolution des énergies d'activation en fonction du pourcentage molaire de LiOH ajouté dans Li-K.	114

Chapitre V : Optimisation de la matrice

Fig. 1- Schéma d'un empilement MCFC [1].	126
Fig. 2- Structure cristalline de la phase trigonale alpha (a) et de la phase tétragonale gamma (b) [3].	127
Fig. 3- Diagramme de phase de LiAlO ₂ [5].	128
Fig. 4- Effet de la température et de la pression de CO ₂ sur le ratio α/γ à taille de particule égale [6].	130
Fig. 5- Formules chimiques du polypropylène et du Mylar.	134
Fig. 6- Matrices coulées sur verre, polypropylène, et Mylar, de la gauche vers la droite, respectivement.	134
Fig. 7- Images MEB d'une matrice avec broyage par tapis tournant (gauche) et par broyeur planétaire (droite).	135
Fig. 8- Courbes d'analyse thermique simultanée d'une matrice sans additif sous air à 50 mL.min ⁻¹ , rampe de montée en température de 10 °C.min ⁻¹ .	136

Fig. 9- Diffractogrammes X pour différentes proportions en Al.	138
Fig. 10- Diffractogrammes des fibres d'alumine en fonction de la température de recuit, sous air.....	139
Fig. 11- Diffractogrammes d'une matrice renforcée avec α -Al ₂ O ₃ et des fibres elles-mêmes.	140
Fig. 12- Diffractogrammes X d'un échantillon 30 % Al + Li ₂ CO ₃ avec divers paliers de recuit à 650 °C.....	141
Fig. 13- Diffractogrammes X des échantillons comportant des fibres d'alumine.....	142
Fig. 14- Exemple de courbe force/flèche pour la matrice 9,4 % Al ₂ O ₃ + Li ₂ CO ₃	143
Fig. 15- Résistance à la flexion des échantillons en fonction du pourcentage en Al et de l'ajout ou non de Li ₂ CO ₃	144
Fig. 16- Résistance à la flexion des échantillons dopés Al ₂ O ₃	145
Fig. 17- Images MEB de l'échantillon 30 % Al + Li ₂ CO ₃	146
Fig. 18- Images MEB d'échantillons 10 % Al (haut), 20 % Al (gauche) et 30 % Al (droite).	147
Fig. 19- Images MEB d'échantillons renforcés Al ₂ O ₃ sans carbonate (gauche) et avec carbonates (droite).....	148
Fig. 20- Images MEB d'une matrice industrielle.	148

Chapitre VI : Cellule complète MCFC/MCEC

Fig. 1- Evolution des enthalpies libres standard de réaction pour a) production de CO et b) production de CH ₄ avec la température.....	161
Fig. 2- Courbe d'étalonnage du CO ₂	165
Fig. 3- Droite d'étalonnage du H ₂	166
Fig. 4- Gaz d'entrée en conditions MCFC sèches.....	166
Fig. 5- Courbe de polarisation et de densité de puissance dans les conditions MCFC standard [29].	167
Fig. 6- Courbes d'électrolyse à divers potentiels et quantités de CO correspondantes [29]..	168
Fig. 7- Evolution du pic GC de CO avec le potentiel appliqué [29].	169
Fig. 8- Courbe de polarisation en conditions sèches (64 mol% H ₂ , 16 mol% CO ₂ , 20 mol% N ₂) obtenue avec la matrice M2.	170
Fig. 9- Courbe de polarisation sous atmosphère MCFC standard.....	171
Fig. 10- Chromatogrammes des pics de H ₂ (gauche) et CO (droite).....	172
Fig. 11- Courbe de polarisation pour la cellule comportant la matrice 30 % Al + Li ₂ CO ₃ , suivant la méthode de broyage considérée.	173
Fig. 12- Chromatogrammes des pics de H ₂ (gauche) et CO (droite).....	174

Liste des tableaux

Chapitre I : Etat de l'art

Tableau 1- Principaux systèmes d'électrolyse [9].....	25
Tableau 2- Diverses réactions de réduction du CO ₂ et potentiels standard [17].....	26

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Tableau 1- Propriétés des principaux eutectiques de carbonates fondus [2-4].	49
Tableau 2- Composition des matrices.	54
Tableau 3- Programme de recuit pour la matrice.	54
Tableau 4- Synthèse de l'électrolyte.	55
Tableau 5- Etapes de pré-conditionnement de la cellule MCFC/MCEC.	62

Chapitre III : Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus

Tableau 1- Valeurs de solubilité extraites de la littérature par diverses techniques.	68
Tableau 2- Solubilité du CO dans les carbonates fondus [13].	70
Tableau 3- Valeurs de solubilité obtenues pour les eutectiques entre 450 °C et 850 °C.	76
Tableau 4- Domaine d'oxoacidité (pK _a [*]) pour chaque carbonate alcalin à 750 °C [22].	80
Tableau 5- Energies de solvation tirées des graphiques.....	81
Tableau 6- Enthalpies libres et entropies de solvation.	82

Chapitre IV : Etude électrochimique des systèmes de CO₂ et H₂O dans les carbonates fondus & influence des hydroxydes

Tableau 1- Couples considérés pour le diagramme potentiel-oxoacidité.....	91
Tableau 2- Données sur quelques hydroxydes alcalins fondus [21, 30, 36].	96

Chapitre V : Optimisation de la matrice

Tableau 1- Conditions de transitions de phase et de croissance des particules [7].	129
Tableau 2- Programme de recuit pour la matrice.	137
Tableau 3- Résistance à la flexion des diverses matrices.....	144
Tableau 4- Porosité obtenue par pesée des échantillons.	150

Chapitre VI : Cellule complète MCFC/MCEC

Tableau 1- Réactions produisant du monoxyde de carbone ou du méthane, normalisées à une mole de gaz d'intérêt produit (en gras).	160
Tableau 2- Changements de composition liés aux conditions de fonctionnement de la cellule.	162
Tableau 3- Composition des gaz à l'équilibre.....	163
Tableau 4- Composition à l'OCP simulée en tenant compte, ou non, du méthane.....	164

RÉSUMÉ

Actuellement, la co-électrolyse de CO₂ et de H₂O en gaz de synthèse est une voie d'un intérêt croissant pour la valorisation du CO₂ anthropogénique. Ce travail se focalise sur l'analyse et la mise en œuvre de ce procédé dans les carbonates fondus, et s'articule autour de 4 axes. D'abord, la solubilité du CO₂ a été déterminée dans divers carbonates, atteignant jusqu'à 5 fois celle obtenue dans l'eau. Puis, la co-réduction de CO₂ et H₂O a été analysée électrochimiquement et thermodynamiquement dans les carbonates fondus, faisant ressortir que la présence d'hydroxydes peut améliorer l'électrolyse de l'eau. La mise en forme et l'optimisation de la matrice de cellule d'électrolyse ont été proposées, avant de tester le procédé et confirmer les performances électrochimiques en mode pile (MCFC) et électrolyse (MCEC) de la cellule ainsi que la production de H₂ et CO.

MOTS CLÉS

Carbonates fondus, CO₂, solubilité, hydroxydes, pile à combustible MCFC, électrolyseur MCEC, matrice, co-électrolyse.

ABSTRACT

The co-electrolysis of CO₂ and H₂O to syngas is an intriguing pathway to valorize anthropogenic CO₂. This work focuses on analysis and implementation of this process in molten carbonates, and is structured around 4 main axes. The solubility of CO₂ was first determined for various carbonates, reaching up to 5 times the value obtained in water. Then, the CO₂ and H₂O co-reduction was thermodynamically and electrochemically analyzed, highlighting that the presence of hydroxides can improve water electrolysis. The synthesis and optimization of the matrix material of a fuel cell/electrolyzer system was proposed. Finally, the process was tested and the electrochemical performances of the system in fuel cell mode (MCFC) and electrolysis mode (MCEC), as well as H₂ and CO production, were confirmed.

KEYWORDS

Molten carbonates, CO₂, solubility, hydroxides, MCFC fuel cell, MCEC electrolyzer, matrix, co-electrolysis