

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE-Paris VI

Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique (ED 388)

Spécialité : Electrochimie

Equipe de recherche : Electrochimie Interfaces et Energie

Présentée par

Déborah CHERY

**Approche prévisionnelle de la valorisation
électrochimique du CO₂ dans les carbonates fondus**

Présentation publique le 11 décembre 2015

Devant un jury composé de :

BESSADA	Catherine,	Directeur de Recherche de CEMHTI à Orléans	Rapporteur
CHAMELOT	Pierre,	Professeur à l'Université de Toulouse	Rapporteur
CAVADIAS	Siméon,	Professeur à Chimie Paristech	
KOKOH	Boniface,	Professeur à l'Université de Poitiers	
CASSIR	Michel,	Professeur à Chimie Paristech	Directeur de Thèse
LAIR	Virginie,	Maître de conférences à Chimie Paristech	Co-encadrante
ROLLET	Anne-Laure,	Chargée de Recherche CNRS à Paris VI	Invitée
VUILLEUMIER	Rodolphe,	Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure	Invité



Except where otherwise noted, this work is licensed under

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>

A mes grand-mères,

A ma famille,

« Vous pouvez vous épuiser, voire vous tuer à la tâche, mais si votre travail n'est pas entremêlé d'amour, il est inutile. Travailler sans amour c'est de l'esclavage. »

« Wou pé chaché pèd tout fos'-wou anba an chay travay yo baw pou fè, jis-tan wou rivé èstentjé kô-wou menm ; si wou pa sa mété lanmou-aéti ki ni an fon tjè-w andidan sa wou ka fè la, i pa ka sèvi ayen. Sé kon si diré wou rété anba fè esklavaj, lè wou pa lé mété santiman enmen ki an tjèw adan travay-la wou ka fé la. »

« You can exhaust yourself, indeed work yourself to death, but if your work is not tinged with loving care, it will be of little avail. It will lead you to enslavement, if not done with this love and care. »

Mère Thérèse

Le courrier du livre, 2013

Remerciements

Les remerciements seront établis dans la version finale.

Table des Matières

Abbréviations et symboles.....	1
Introduction.....	3
Chapitre I : Etat de l'art.....	8
Introduction.....	8
I. La valorisation électrochimique à basse température (< 200°C)	11
I.1. Réduction électrochimique du CO ₂ en solution aqueuse.....	11
I.2. Réduction électrochimique du CO ₂ dans les liquides ioniques	13
II. La valorisation électrochimique du CO₂ à haute température.....	16
III. La valorisation électrochimique en phase carbonates fondus.....	19
III.1. Présentation générale des carbonates fondus	20
III.1.1. Caractéristiques des carbonates alcalins	20
III.1.2. Notion d'oxoacidité : constante d'autodissociation.....	21
<i>III.1.2.a. Cas d'un carbonate pur</i>	<i>22</i>
<i>III.1.2.b. Cas d'un mélange de carbonates.....</i>	<i>23</i>
III.2. Les piles à combustible à carbonates fondus	24
III.3. Réduction électrochimique du CO ₂ dans les sels fondus.....	26
III.3.1. Formation du monoxyde de carbone ou de carbone.....	26
III.3.2. Tests d'électrolyse du CO ₂ à l'échelle pilote.....	28
III.3.3. Espèces intermédiaires mises en jeu lors de la réduction.....	30
IV. Conclusions.....	31
Références bibliographiques	33

Chapitre II :

Etude thermodynamique prévisionnelle.....	51
I. Intérêt de l'électrolyse à haute température.....	51
II. Stabilité électrochimique dans les carbonates fondus.....	55
II.1. Domaine d'oxoacidité des carbonates alcalins fondus	55
II.1.1. Cas des sels purs.....	55
II.1.2. Cas des eutectiques.....	56
II.2. Diagrames potentiel-oxoacidité.....	57
II.2.1. Définition	58
II.2.2. Réactions de réduction dans les carbonates	60
II.2.3. Description d'un diagramme potentiel-oxoacidité.....	60
III. Etude thermodynamique de la réduction du CO₂ et de H₂O.....	62
III.1. Cas des sels purs	62
III.1.1. Influence de la nature du sel	62
III.1.2. Influence des pressions	63
III.1.2.a. Pressions partielles de la vapeur d'eau H ₂ O et de H ₂	64
III.1.2.b. Pression partielle du monoxyde de carbone, CO	65
III.1.3. Influence de la température	66
III.2. Cas des eutectiques	67
III.2.1. Influence de la nature du sel	68
III.2.2. Influence des pressions partielles	69
III.2.2.a. Pression partielle du monoxyde de carbone, CO	69
III.2.2.b. Rapport $P(H_2O/H_2)$	70
III.2.3. Influence de la température	71
IV. Conclusions.....	73
Références bibliographiques.....	75

Chapitre III :

Solubilité du dioxyde de carbone dans les carbonates fondus

I. Etat de l'art de la solubilité du CO₂ et du CO dans les sels fondus.....	88
I.1. Solubilité du CO ₂ dans les carbonates alcalins fondus	89
I.2. Solubilité du CO dans les carbonates alcalins fondus	91
I.3. Conclusions	93
II. Matériels et méthodes.....	94
II.1. Solvant et gaz.....	94
II.2. Plateformes expérimentales	94
II.2.1. Première plateforme expérimentale.....	94
II.2.2. Calibrage	96
II.2.3. Seconde plateforme expérimentale	97
II.3. Méthodes	98
II.3.1. Première plateforme A	98
II.3.2. Seconde plateforme B	100
II.3.3. Principe de détermination de la solubilité du dioxyde de carbone dans les carbonates alcalins.....	101
II.3.4. Limites apparentes.....	103
III. Résultats	104
III.1. Validité de la plateforme expérimentale	104
III.2. Solubilité du CO ₂ dans Li-K.....	104
III.2.1. Calculées d'après la littérature.....	104
III.2.2. Résultats.....	105
IV. Conclusions et Perspectives.....	111
Références bibliographiques	113

Chapitre IV :**Etude du comportement électrochimique du CO₂ dans les carbonates fondus par voltampérométrie cyclique**

I. Matériels et méthodes.....	117
I.1. Cellule de mesure	117
I.2. Electrolyte.....	118
I.3. Electrodes	119
I.3.1. Polissage.....	121
I.3.2. Pré-électrolyse	121
I.3.3. Mesures par voltampérométrie cyclique	121
II. Etude électrochimique de la réduction du CO₂.....	123
II.1. Etude sans prétraitement électrochimique sur électrode d'or.....	123
II.1.1. Réduction du CO ₂ dans Li-K et Li-Na à T ≤ 600 °C	124
II.1.1.a. <i>Identification du pic de réduction</i>	124
II.1.1.b. <i>Etude en fonction de la vitesse de balayage</i>	125
II.1.2. Réduction de CO ₂ dans Li-Na à 650 °C.....	128
II.1.3. Analyse des pics d'oxydation.....	128
II.1.4. Conclusion partielle.....	133
II.2. Prétraitement électrochimique sur électrode d'or.....	133
II.2.1. Potentiel de pré-électrolyse	134
II.2.2. Contre-électrode	136
II.2.3. Oxoacidité.....	137
II.2.4. Température.....	139
II.2.4.a. <i>Li-K à faible pression partielle de CO₂</i>	140
II.2.4.b. <i>Li-Na à pression partielle élevée de CO₂</i>	141
II.2.4.c. <i>Li-Na-K sous CO₂ pur</i>	142

TABLE DES MATIERES

II.2.4.d. Synthèse de l'effet de la température	143
II.3. Hypothèse mécanistique	144
II.3.1. Etude des carbonates ternaires à basse température	144
II.3.2. Oxalates	145
II.4. Mécanismes proposés	150
II.5. Autres matériaux d'électrodes : carbone graphite	152
III. Conclusions et perspectives.....	157
Références bibliographiques.....	159
Conclusion générale et perspectives.....	181
Annexe	174
Table des illustrations	183
Table des tableaux	188

ABBREVIATIONS et SYMBOLES

ALD :	: Atomic Layer Deposition
ATD	: Analyse ThermoDifférentielle
ATG	: Analyse ThermoGravimétrique
BET	: Brunauer Emmett Teller
CE	: Contre Electrode
CEI	: Contre Electrode Isolée
ER	: Electrode de référence
ET	: Electrode de Travail
GDC	: Gadolinium Doped Ceria
LI	: Liquide Ionique
LSCF	: Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite
LSCM	: Lanthanum Strontium Chromium Manganite
LSM	: Lanthanum Strontium Manganite
MCFC	: Molten Carbonate Fuel Cell
NASA	: National Aeronautics and Space Administration
pH	: potentiel d'Hydrogène
Ref	: Référence
RMN	: Résonance magnétique Nucléaire
RTIL	: Room Temperature Ionic Liquid
SOE	: Solid Oxide Electrolyser
SOEC	: Solid Oxide Electrolysis Cells
SOFC	: Solid Oxide Fuel Cell
STEP	: Solar Thermal Electrochemical Production
ToF-SIMS	: Time-of- Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry
XPS	: X-ray Photoelectron Spectroscopy
YSZ	: Yttrium Stabilized Zirconia

ABBREVIATIONS ET SYMBOLES

A	: Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius
°C	: Degré Celsius
D	: Coefficient de diffusion en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	: Potentiel en V ou mV/ référence
E_i	: Potentiel auquel la voltampérométrie cyclique est débuté
F	: Constante de faraday d'une valeur de 96485 C mol^{-1}
J	: Densité de courant en A cm^{-2} ou en mA cm^{-2}
K	: Degré Kelvin
P	: Pression en bar, Pa ou atm
R	: Constante des gaz parfaits d'une valeur de $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R^2	: Coefficient de corrélation
S	: Solubilité en $\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ ou en mol m^{-3}
T	: Température en °C ou en K
V	: Volt
v	: Vitesse de variation linéaire du potentiel (vitesse de balayage) en V s^{-1} ou en mV s^{-1}
V_g	: Volume libre de CO_2
V_m	: Volume de carbonates fondus
V_v	: Volume interne du ballon et des tuyaux de stockage du CO_2
ΔG	: Variation d'enthalpie libre ou énergie de Gibbs en kJ mol^{-1}
ΔH	: Variation d'enthalpie en kJ mol^{-1}
ΔS	: Variation d'entropie en J K^{-1}
ρ	: Masse volumique en Kg L^{-1} ou en g L^{-1} ou en mol Kg^{-1}

Introduction

L'un des grands défis mondiaux de ce début de siècle est assurément le réchauffement climatique. C'est en grande partie une conséquence directe de l'effet dit de serre. L'accumulation de molécules de gaz à effet de serre dans l'atmosphère empêche les rayonnements infrarouges (rayonnements thermiques) de se propager à l'extérieur de la surface du globe terrestre. L'un des principaux gaz à effet de serre est le dioxyde de carbone. La température moyenne à la surface de la Terre a augmenté durant ces derniers siècles de 0,74 °C. L'augmentation attendue entre 1990 et 2100 sera comprise entre 1,4 et 5,8 °C. La concentration du dioxyde de carbone gazeux est aujourd'hui en augmentation de plus de 2 ppm par an, atteignant 400 ppm contre 280 ppm à l'ère préindustrielle. En conséquence, l'équilibre climatique est déstabilisé et le climat se réajuste à un effet de serre accru.

Réduire la quantité de dioxyde de carbone rejetée est vitale pour la lutte contre le réchauffement climatique. L'utilisation du CO₂ comme matière première n'est pas une idée nouvelle. De nombreux travaux de recherche datant des années 1980 tentent d'aboutir à des voies de valorisation. Les tensions autour du prix du baril de pétrole ces dernières années, et à plus long terme la diminution de la disponibilité des ressources fossiles, entraînent un regain d'intérêt pour ces travaux. Le dioxyde de carbone peut être simplement capturé dans l'atmosphère et stocké ou utilisé. Son utilisation peut se faire directement, sans transformation pour des applications industrielles, ou avec transformation (valeur ajoutée) biologique ou chimique. De nombreuses techniques de valorisation chimiques existent, utilisant plusieurs sources d'énergie. L'une d'entre elles utilise l'électricité pour réduire le dioxyde de carbone par électrochimie avec ou sans électrolyse.

La transformation du dioxyde de carbone est un objectif très important en catalyse. En effet, cette molécule disponible en grande quantité et à faible coût pourrait fournir une source de carbone renouvelable, ou de produits carbonés pour la production de produits de chimie fine et de carburants propres. Il est justifié de capturer et de réutiliser ce gaz comme une nouvelle matière première avec ou sans transformation. Le défi est de stocker et de transformer le CO₂ en produits chimiques et en carburants précieux. Pour cela une meilleure compréhension des

INTRODUCTION

propriétés et du comportement physico-chimique du CO₂ est utile. Réussir ce défi représenterait une entrée remarquable dans le développement de l'énergie durable.

Une des voies de valorisation qui peut être considérée, est l'utilisation des sels fondus de carbonates alcalins. Ceux-ci sont communément utilisés dans les électrolytes des piles à combustible. Leur second rôle est de capturer le carbone grâce à leur capacité à dissoudre le CO₂. Néanmoins, l'activation chimique du CO₂, ou autrement dit la rupture de la liaison C=O lors d'une réaction chimique, représente un des défis majeurs dans la chimie de synthèse du fait de la stabilité thermodynamique élevée de la molécule de CO₂. Dans ce contexte, pour une première approche, un métal noble tel que l'or semble être un matériau approprié pour un initier l'étude de la réduction du CO₂ en CO.

Ainsi, le premier chapitre de ce manuscrit (*Chapitre I*), est une étude bibliographique décrivant les principales voies de valorisation du CO₂, particulièrement la voie par électrolyse, en milieux aqueux ou non, à basse (≤ 200 °C) ou haute température. Les conditions opératoires (nature de l'électrolyte, acidité, pression de CO₂, température) influencent toujours la réduction électrochimique quel que soit le milieu d'étude. L'électrolyse à haute température, soit avec des oxydes solides ou avec des sels fondus apparaît comme intéressante d'un point de vue électrocatalytique et énergétique. Dès lors, notre étude se focalise sur la réactivité électrochimique du dioxyde de carbone et sa transformation par réduction électrochimique en milieu carbonates fondus, en une molécule à valeur ajoutée, le CO.

Afin d'optimiser le processus de cette réduction électrochimique, une approche thermodynamique prévisionnelle est réalisée dans le deuxième chapitre (*Chapitre II*). L'influence de la nature de l'électrolyte et de sa composition, de l'acidité du sel fondu (oxoacidité : variation de la pression partielle de CO₂), de la variation des pressions partielles de CO ou H₂O/H₂ et de la température sont étudiées.

Les études bibliographiques et théoriques mettent en avant la faisabilité de la réduction électrochimique du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus. Cependant, avant de procéder à l'étude expérimentale de la réduction, il est judicieux de vérifier que le CO₂ est bien soluble dans ces milieux dans les conditions expérimentales utilisées au laboratoire. Car une profusion de valeurs est retrouvée dans la littérature selon diverses conditions opératoires. La solubilité

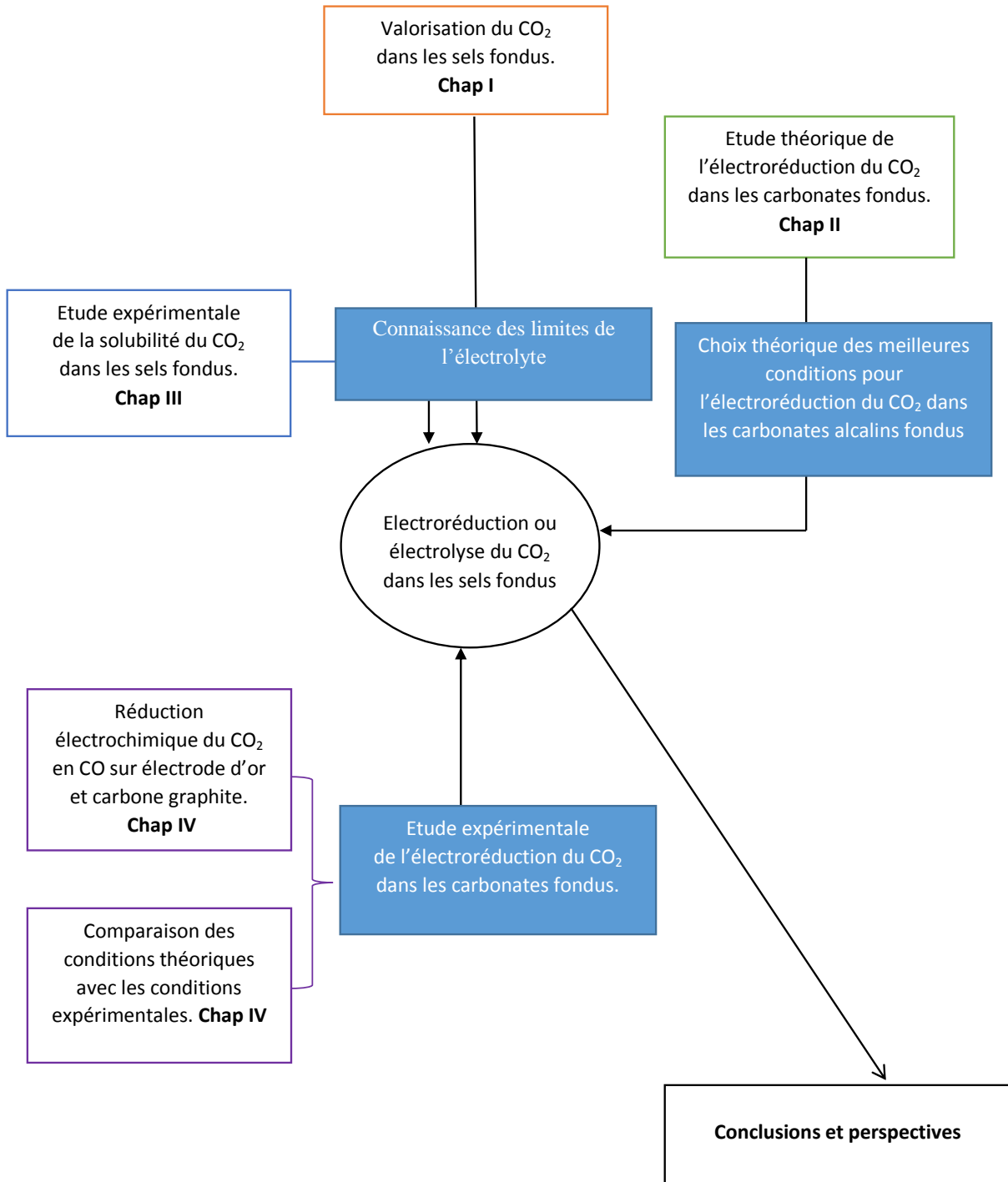
INTRODUCTION

du CO₂ dans un eutectique binaire (Li₂CO₃-K₂CO₃) est déterminée expérimentalement dans le troisième chapitre (*Chapitre III*).

Les tendances des paramètres (nature de l'électrolyte, oxoacidité, P et T) obtenues théoriquement sont-elles des tendances observées expérimentalement ? En ce sens, le chapitre quatre (*Chapitre IV*) apporte les premières réponses. La réaction d'électroréduction du CO₂ est étudiée principalement sur un matériau noble (électrode d'or), dont les propriétés électrocatalytiques conduisent à la formation du CO. L'étude d'une électrode de graphite, économiquement plus abordable, est initiée. Les propriétés électrocatalytiques de ces matériaux sont étudiées par voltampérométrie cyclique. L'effet des paramètres électrochimiques tels que la vitesse de variation linéaire du potentiel (vitesse de balayage), et les paramètres listés dans le précédent paragraphe sont étudiés. Le mécanisme réactionnel mis en jeu au cours du processus de réduction sera proposé.

Pour finir une conclusion générale (*Conclusion générale et perspectives*) synthétisera les résultats obtenus et permettra d'envisager les travaux futurs d'optimisation de la réduction électrochimique du CO₂ en CO, ce qui revient essentiellement au choix et à l'augmentation de l'activité de l'électrocatalyseur. L'organisation de ce mémoire et la démarche scientifique appliquée au cours ce travail de thèse sont schématisés par la figure suivante.

INTRODUCTION



Chapitre I :

Etat de l'art

Introduction

L'un des principaux gaz à effet de serre est le dioxyde de carbone, CO_2 . Sa concentration dans l'atmosphère augmente depuis les dernières années. Il peut être d'origine naturelle (volcans, respiration animale et végétale, ...). Il résulte alors de l'oxydation naturelle du monoxyde de carbone, le CO. Il peut être aussi d'origine anthropique résultant de l'activité humaine (moyens de locomotion, incinération de déchets, agriculture ...). Le dioxyde de carbone est un gaz incolore, inodore et plus lourd que l'air (masse volumique à 20 °C : $1,87 \text{ Kg m}^{-3}$) [1]. Il est le plus souvent le produit final de l'oxydation des composés carbonés. C'est une molécule thermodynamiquement stable qui se décompose à haute température [1], [2].

Le but de cette première partie est d'appréhender les différentes voies de valorisation du CO_2 . L'idée de la valorisation est de tirer profit du potentiel commercial du CO_2 en l'exploitant comme matière première. Il s'agit toujours de le capter pour l'extraire des fumées industrielles, mais au lieu de le stocker dans le sous-sol, le CO_2 est réutilisé dans de nouvelles applications chimiques, industrielles ou biologiques [3]. La valorisation ne se substitue pas au stockage du CO_2 , car selon les applications, il pourrait éventuellement retourner dans l'atmosphère après son utilisation. Tout l'intérêt de cette filière réside dans le fait qu'en se servant du CO_2 déjà capté, on évite ainsi de le produire spécifiquement pour les activités qui nécessitent son utilisation. La Figure 1.1 situe la valorisation du CO_2 par rapport aux processus de captage et stockage du dioxyde de carbone (*CCS : Carbon Capture and Storage* en anglais).

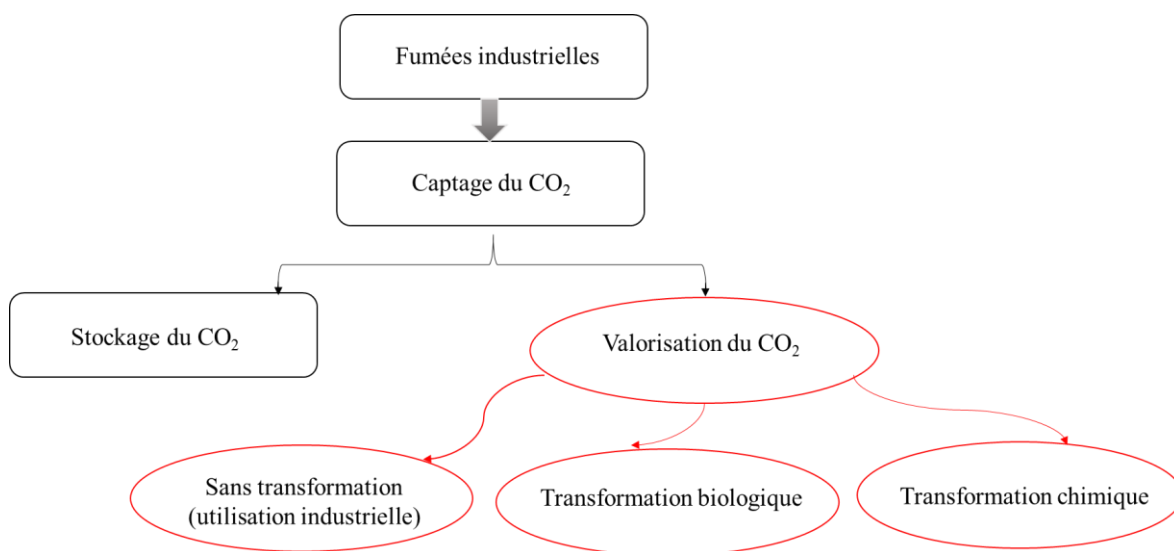


Figure 1.1 : Schéma de valorisation du CO_2 industriel.

La réduction des émissions de CO₂ est catégorisée sur trois niveaux. Le premier levier consiste à agir en amont en augmentant l'efficacité énergétique des procédés ou en substituant les combustibles par des combustibles moins carbonés. Le second levier consiste à agir en aval en captant le CO₂ des fumées de combustion puis en le stockant de manière pérenne. Le troisième levier consiste à capter le CO₂ et à le réutiliser, avec ou sans transformation. Cette réutilisation du CO₂, qui s'apparente au recyclage du carbone, est considérée comme une valorisation quand elle crée de la valeur ajoutée. Le dictionnaire Larousse définit la valorisation comme l'action de donner ou de faire prendre de la valeur à quelque chose. Ainsi, l'étude bibliographique porte sur ce dernier levier.

En 2010, douze voies de valorisation du CO₂ ont été identifiées par l'entreprise Alcimed, dont l'activité est à l'interface des sciences et du marketing. Ces douze voies sont classifiées selon trois catégories (cf. Figure 1.2) (sans transformation, avec transformation biologique, avec transformation chimique) [4].

La première catégorie utilise le CO₂ directement sans le transformer. Le CO₂ y est utilisé à l'échelle industrielle pour ses propriétés physico-chimiques, en tant que solvant réfrigérant par exemple.

La seconde catégorie transforme le CO₂ par des procédés biologiques. Par l'intermédiaire de la photosynthèse au sein d'organismes biologiques, tels que les algues, le CO₂ peut être utilisé pour synthétiser des produits d'intérêt (glucides, lipides et composés cellulosiques).

La dernière catégorie est vaste. Elle permet de transformer le CO₂ par des procédés chimiques. Par réaction chimique avec un autre composant fortement réactif, le CO₂ peut mener à la synthèse d'un produit chimique de base (le plus connu est l'urée) ou d'un produit à valeur énergétique (hydrocarbures, méthanol,...). Les produits à valeur énergétique sont obtenus par l'une des cinq voies de valorisation mentionnées sur la figure 1.2. Une attention particulière est consacrée à la voie « électrolyse ». Les autres voies sont un peu détaillées dans une mini revue : *Overview on CO₂ valorization : challenge of molten carbonates*, publié dans *Frontiers in Energy Research* en 2015 [69] à la fin de ce chapitre.

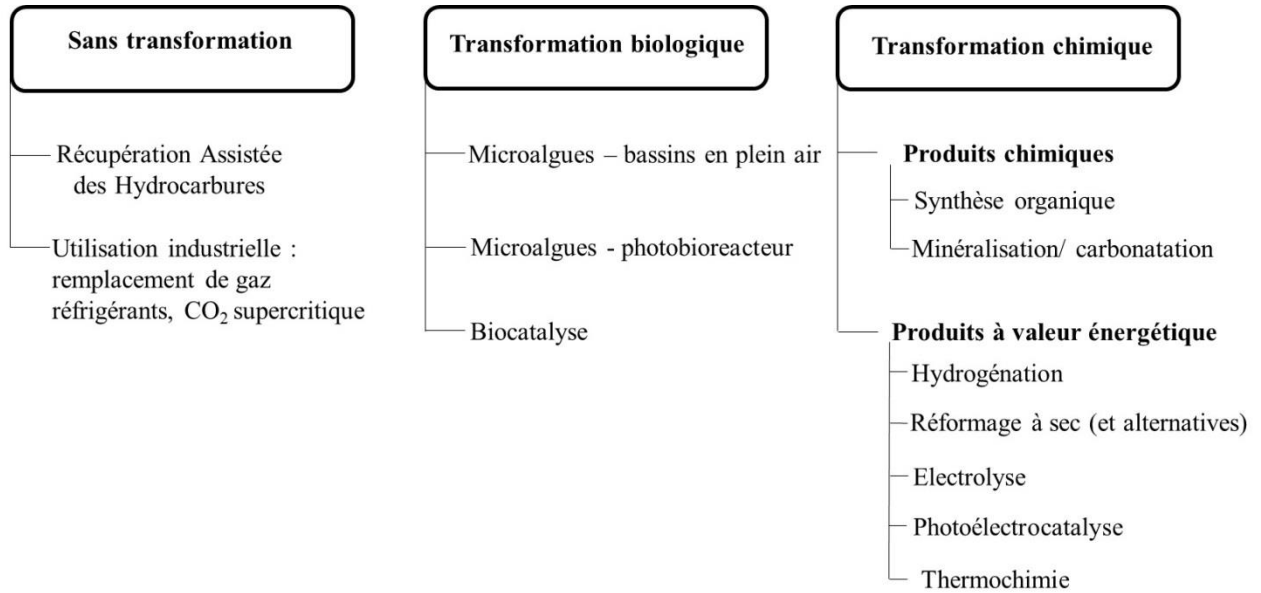


Figure 1.2 : Récapitulatif des douze voies de valorisation du CO₂, issu du rapport Alcimed [4].

L'électrolyse du CO₂ est la voie de valorisation qui permet la transformation du CO₂ par application d'un potentiel ou d'un courant entre deux électrodes afin de réaliser une réduction électrochimique [2], [5]. Elle utilise l'électricité comme source d'énergie. L'électricité peut être produite par une source qui ne crée pas elle-même de CO₂, à savoir les énergies renouvelables (solaire, éolien, géothermie, hydraulique, ...) [2], [6]. Ainsi, l'énergie créée de façon propre est capturée et convertie en électricité utilisable pour réaliser l'électrolyse.

L'électrolyse du CO₂ peut avoir lieu dans plusieurs milieux réactionnels et à température proche de l'ambiante ou à haute température. A basse température (20 à 60 °C), l'électrolyse peut avoir lieu en phase aqueuse, dans l'eau comme dans les liquides ioniques. A haute température (> 600 °C), l'électrolyse peut se réaliser au sein d'électrolytes solides ou bien d'électrolytes liquides tels que les sels fondus. Nous allons faire un bilan de ce qui existe dans ces différents milieux avant de détailler en particulier les cas des carbonates fondus.

I. La valorisation électrochimique à basse température (< 200°C)

I.1. Réduction électrochimique du CO₂ en solution aqueuse

Les premières études sur la réduction électrochimique du CO₂ en solution aqueuse datent de la fin du XIX^{ème} siècle et mettent en évidence la formation d'acide formique en utilisant des électrodes de zinc, amalgamé ou non [7]. Par la suite, il s'est avéré que les principaux produits de la réduction du CO₂ sont le méthane, l'éthylène, le formiate, le monoxyde de carbone et certains alcools (méthanol, éthanol, propanol). Ces produits sont formés en fonction des conditions expérimentales et notamment en fonction de la nature des électrodes. Ainsi, le cuivre est l'électrode la plus étudiée, capable de donner un large panel de produits (hydrocarbures, et d'autres produits tels que les alcools à haut rendement en courant) par comparaison à d'autres métaux. De manière générale, les métaux sont classés en quatre groupes pour la réduction électrochimique de CO₂ en phase aqueuse :

- Groupe 1 : les métaux favorisant la formation de l'ion méthanoate/acide méthanoïque par hydrogénation,
- Groupe 2 : les métaux favorisant la formation de monoxyde de carbone,
- Groupe 3 : les métaux favorisant la formation d'hydrocarbures et d'alcool,
- Groupe 4 : les métaux favorisant le dégagement de dihydrogène ou pas de réduction du CO₂.

Le groupe 1 (Hg, Pb, Bi, In, Sn, Cd, Tl) se lie à des intermédiaires de CO₂⁻ et donne du formiate (ou de l'acide formique) comme produit. Le groupe 2 (Au, Ag, Zn, Ga, Pd) conduit à la formation de CO comme produit principal. Le groupe 2 lie l'espèce intermédiaire CO₂⁻ à des degrés divers, mais ne peut pas le réduire en CO. Le cuivre lie l'intermédiaire CO₂⁻ et réduit le CO à de hauts produits de réduction tels que les hydrocarbures (méthane, éthylène, ...) et des alcools [8]–[10]. Le dernier groupe (Ni, Fe, Pt, Ti) ne réduit pas directement le CO₂, mais produit uniquement de l'hydrogène [11], [12]. Selon la nature de l'électrode, Hori [10], Jones [6] et Costentin [13] proposent différents mécanismes d'approche du CO₂ sur l'électrode de travail. Les conditions de l'électro-réduction affectent le type et la quantité de produits qui peuvent être obtenus. Si la production d'hydrocarbures à longue chaîne est possible sur des électrodes à base de cuivre, de fortes densités de courant à la cathode sont nécessaires pour optimiser la formation d'hydrocarbures. Il est à noter que la réduction du CO₂ en milieu aqueux

conduit majoritairement à l'acide formique sur des électrodes où il existe de fortes surtensions d'oxydation de l'hydrogène moléculaire, telles que le mercure, l'indium ou le plomb. Malgré cela la production d'hydrogène par réduction de l'eau est une réaction secondaire parasite presque toujours observable. Dans les solutions aqueuses, la réaction de dégagement d'hydrogène (électrolyse de l'eau) est en compétition avec la réaction de réduction du CO₂. La sélectivité pour les espèces du carbone en est diminuée. Réaliser la réduction du CO₂ dans des électrolytes fortement acides empêche la compétition de la réduction de H₂O en H₂ et de la réduction du CO₂ en espèces carbonées [2].

Nous allons nous intéresser principalement à la possibilité de former du monoxyde de carbone en milieu aqueux. Dans sa revue, Jones et *al.* [6] mentionnent que la formation du CO est favorisée sur des électrodes appartenant au groupe 2, et plus particulièrement sur l'argent. Schneider et *al.* ont démontré qu'il était possible de réduire sélectivement du CO₂ en CO avec un catalyseur à base macromolécules contenant de nickel (II). La réduction de l'eau étant aussi possible, il s'avère que la modification du pH de la solution peut modifier cette sélectivité et notamment celle-ci décroît si le pH est inférieur à 2 [14].

Le pH de la solution impacte la solubilité de CO₂ [15]. La sélection de l'électrolyte est également un paramètre très important pour la réduction électrochimique de dioxyde de carbone [9], [10], [16]. Plus le pH est acide, plus le CO₂ se dissout en solution et plus la réduction du CO₂ en CO fournit des densités de courant importantes. Cependant, la solubilité du CO₂ dans des solutions aqueuses est faible. Par exemple, dans des conditions standards de température et de pression, une eau saturée en CO₂ ne contient que 0,034 mol L⁻¹ de CO₂. Une des solutions consiste à augmenter la pression de CO₂ dans le système. En augmentant la pression de CO₂ dans le système, on augmente la concentration de CO₂ conformément à la loi de Henry. Ainsi, l'électrolyse du CO₂ à haute pression (jusqu'à 60 atm.) permet d'augmenter fortement les densités de courant de réduction du CO₂ [6]. Si l'on extrait les résultats par rapport à la formation de CO, on constate que sur électrode du groupe 2, la pression favorise la formation du monoxyde de carbone. Ainsi, à l'échelle laboratoire, dans des conditions de température et pression ambiante, la densité de courant est de 20 mA cm⁻²; à 20 atm, elle est 15 fois plus élevée, soit 300 mA cm⁻². L'électrolyse à haute pression pourrait être l'une des méthodes les plus appropriées pour la réalisation d'un procédé électrochimique commercial en solution aqueuse. La haute densité de courant et l'efficacité observée par cette technique sur les

différentes électrodes métalliques sont comparables à celles obtenues avec les électrolyseurs à haute température à oxyde solide.

Tableau 1.1 : Densités de courant à différentes pressions lors de la réduction du CO₂ en CO à la surface d'une électrode d'argent ou de Pd [6].

Electrode	Pression (atm)	Potentiel (V vs. ESH)	Densité de courant (mA cm ⁻²)
Ag	1	-1,30	20
Ag	1	-1,46	50
Ag	20	-1,02	300
Pd	20	-1.13	300

L'augmentation de la pression favorise donc la réaction d'électro-réduction du CO₂ en CO. Cependant, elle requiert des dispositions expérimentales spécifiques.

Olah et *al.* évoquent la possibilité de convertir le monoxyde de carbone et l'hydrogène formés en proportion (2 : 1) pour produire du méthanol [17], [18].

Une autre solution envisageable est d'augmenter la solubilité du CO₂ dans le milieu réactionnel aqueux. Partant de ce principe, les liquides ioniques possèdent cette propriété, mais une élévation modérée de la température est alors nécessaire. La température est un facteur important dans la réduction du CO₂ car elle favorise la cinétique de réduction du CO₂. La valorisation électrochimique du dioxyde de carbone dans les liquides ioniques est dès lors développée ci-après.

I.2. Réduction électrochimique du CO₂ dans les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des sels organiques possédant un point de fusion inférieur à 100 °C, et souvent proche de la température ambiante. Les plus courants sont constitués d'un cation organique volumineux (imidazolium, ammonium, pyrrolidinium ou pyridinium) et d'un contre-anion, organique (CH₃COO⁻, CH₃SO₃⁻...) ou inorganique (Cl⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, NTf₂⁻, DCA⁻...) [19], [20].

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques (faible volatilité, faible pression de vapeur, température de fusion proche de l'ambiante, solubilité du CO₂ élevée, stables thermiquement) les rendent attractifs pour la capture et le stockage du CO₂ [19]. La nature de l'anion influence la solubilité du CO₂ dans les LI : [NO₃]⁻ < [DCA]⁻ < [BF₄]⁻ < [PF₆]⁻ < [C₆F₃SO₃]⁻ < [TF₂N]⁻. Le CO₂ est plus soluble dans les liquides ioniques contenant du fluor, le

nombre croissant de fluor augmente les interactions coulombiennes et sont responsables de l'organisation du liquide ionique (le liquide ionique de reste ouvert ce qui facilite la dissolution du CO₂). A titre d'exemple, la solubilité du CO₂ à 46 °C et 56,6 atm est de 2,65 mol Kg⁻¹ dans [C₄mim] [PF₆] (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate), soit 3,6 mol L⁻¹ ($\rho = 1,37$ mol Kg⁻¹) [21], [6]. Donc le CO₂ est 100 fois plus soluble dans ce LI que dans l'eau. D'autres propriétés physiques telles que la capacité thermique, la densité et la tension de surface sont améliorées par rapport à des solvants organiques conventionnels. Ces propriétés diminuent l'énergie nécessaire pour régénérer ces solvants. Les LI sont donc plus faciles à recycler que les solvants organiques conventionnels [6].

CO₂ peut donc être capté par absorption dans les liquides ioniques et être transformé en une forme adaptée pour le stockage à long terme ou en produits utilisables.

Le stockage à long terme n'est pas parfait puisque l'absorption du CO₂ dans les LI est réversible. Cette réversibilité est due à la viscosité élevée des liquides ioniques (comme expliqué précédemment, une viscosité élevée restreint le taux d'absorption du CO₂). La transformation du CO₂ en produits utilisables est la voie à privilégier. Les liquides ioniques ont de larges domaines de stabilité électrochimique, compris suivants les LI entre 3 et 5,4 V.

L'électrode de travail conditionne le domaine. Ainsi une électrode de travail en carbone vitreux permet d'avoir un domaine plus élevé qu'une électrode d'or ou de platine [19]. Cependant, l'utilisation d'une électrode de carbone vitreux impose une forte surtension (diminution du taux de conversion). La transformation électrochimique du CO₂ est assurée par une électroréduction directe à la surface de métaux nobles, ou à la surface d'électrodes de carbone. Au cours de l'électroréduction il se forme un intermédiaire, l'anion radical de dioxyde de carbone (CO₂^{•-}). Puis cet anion radicalaire est dimérisé en C₂O₄²⁻ ou décomposé en CO et CO₃²⁻.



Puis,



Ou,



CO₂ peut être converti plus facilement en CO à la surface de métaux plus actifs. On peut citer les métaux de transition (Ni, Fe, Pd, Ru, Re, Rh) complexés avec des ligands (porphyrines, bipyridines ou phosphines). L'électroréduction à la surface de ces métaux mène

majoritairement au monoxyde de carbone et à des sous-produits tels que l'acide formique, l'acide oxalique, également le méthanol et le méthane. L'hydrogène est impliqué aux mêmes potentiels requis que pour la réduction du CO_2 , permettant ainsi la formation de sous-produits carbonés autres que le CO. Le matériau d'électrode n'est pas le seul paramètre influençant l'électroréduction du CO_2 . La nature des LI et les conditions de la réaction influencent les produits de réduction. Nous ne détaillerons pas ces deux paramètres. Optimiser la composition des liquides ioniques à température proche de l'ambiante et le matériau d'électrode, est nécessaire pour exalter l'absorption et la réduction du CO_2 [19]. Les différents produits issus de l'électroréduction du CO_2 dans les LI sont présentés en figure 1.3.

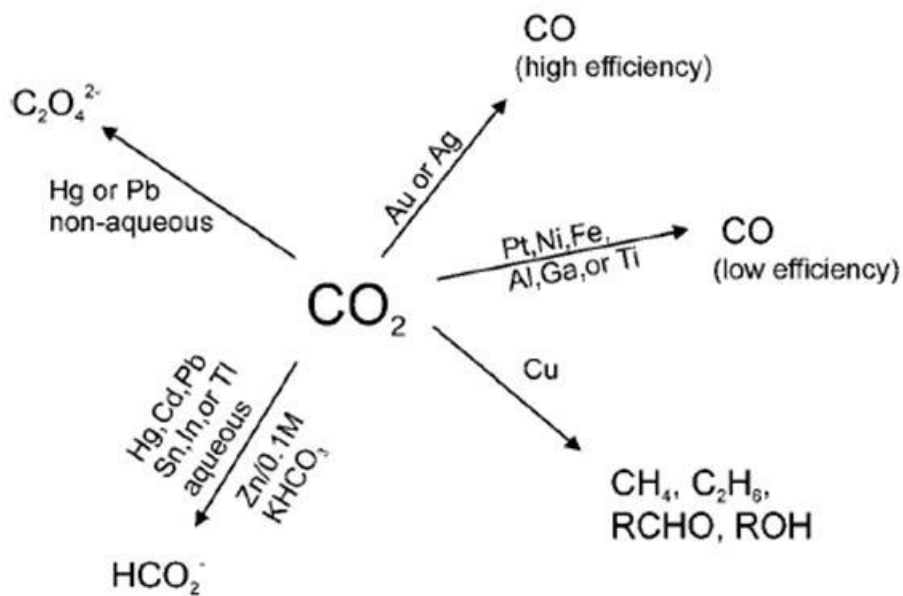


Figure 1.3 : Produits issus de l'électroréduction du CO_2 dans les liquides ioniques à la surface de différentes électrodes [22].

D'autres voies de valorisation du CO_2 sont envisageables, mais elles ont de plus faibles potentiels puisqu'elles impliquent le dioxyde de carbone dans des réductions électrochimiques indirectes. Un exemple est la réduction de l'oxygène en ion superoxyde. Les ions superoxyde réagissent par addition nucléophile avec le dioxyde de carbone pour former l'ion peroxodicarbonate $\text{C}_2\text{O}_6^{2-}$ dans les liquides ioniques à température ambiante. L'ion peroxodicarbonate est une matière première pour l'industrie du plastique (polymérisation).

Cependant, les LI ont une viscosité plus élevée que les solvants organiques communs. L'augmentation de la viscosité entraîne une diminution du taux de diffusion du CO_2 et donc la baisse de la cinétique d'absorption du CO_2 . De plus, l'utilisation des liquides ioniques à l'échelle industrielle présente des contraintes avant tout économiques. Leur recyclage ne diminue pas leur coût financier. La commercialisation à l'échelle industrielle des LI pour

réduire le dioxyde de carbone ne peut donc se faire avant leur optimisation à l'échelle laboratoire [22].

Si l'on résume, la réduction du CO_2 en CO nécessite que le CO_2 soit suffisamment soluble dans l'électrolyte et que les cinétiques soient rapides. Une première idée consiste donc à trouver des dispositifs permettant de réaliser l'électrolyse à haute température, comme les électrolyseurs à oxyde solide (*SOE*) qui fonctionnent aux alentours de 800°C . L'augmentation de la solubilité est quant à elle possible dans les sels fondus et plus particulièrement dans des carbonates fondus. Ces derniers milieux fonctionnant aussi à haute température ($500\text{-}700^\circ\text{C}$) seront décrits en détails.

II. La valorisation électrochimique du CO_2 à haute température

L'électrolyse à haute température nécessite moins d'énergie électrique, mais plus d'énergie thermique. Comme l'énergie thermique est moins chère, les procédés d'électrolyse sont favorisés à haute température [23]. Cette question est cruciale dans l'électrolyse de la vapeur d'eau, qui est étudiée dans les électrolyseurs à oxyde solide (*SOEC ou SOE : Solid Oxide Electrolysis Cells ou Solide Oxide Electrolyser*). Récemment, il a été montré que l'électrolyse de CO_2 est également possible dans des dispositifs à carbonates fondus [24].

Les électrolyseurs à oxyde solide permettent de réaliser l'électrolyse de la vapeur d'eau pour produire de l'hydrogène. Les molécules d'eau sont décomposées par passage de courant en hydrogène et en oxygène. Une cellule élémentaire d'électrolyse de la vapeur d'eau est constituée d'une électrode à oxygène (anode) et d'une électrode à hydrogène (cathode) séparées par une membrane conductrice ionique (barrière d'électrons). La Figure 1.4 illustre la composition d'une cellule de type *SOEC* qui est quasiment identique chimiquement à celle d'une cellule de type *SOFc* (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Dans une cellule élémentaire à oxyde solide, l'eau est introduite dans le compartiment cathodique. Elle est réduite pour former de l'hydrogène et des ions oxyde O^{2-} . Les ions oxyde traversent l'électrolyte avant d'être oxydés du côté anodique pour former de l'oxygène. Les

deux gaz produits peuvent être récupérés séparément pour être réinjectés dans une pile à combustible, par exemple [25], [26].

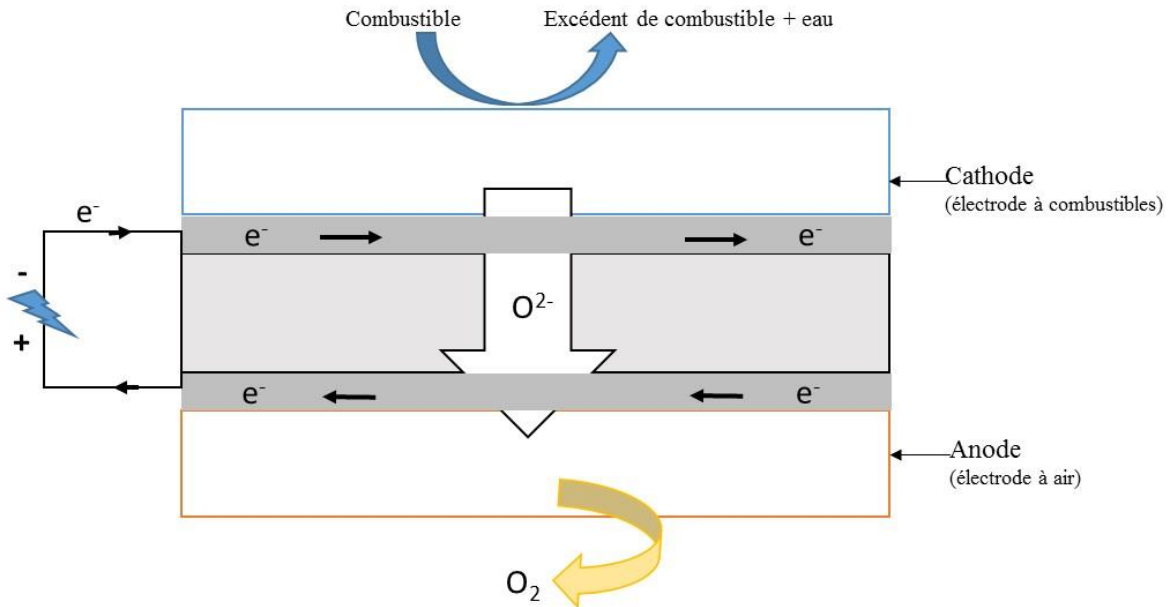


Figure 1.4 : Cellule élémentaire d'électrolyse à oxyde solide.

Les SOECs utilisent les mêmes matériaux que les SOFCs, constitués d'un électrolyte, d'une électrode au contact des combustibles, Ni-YSZ (YSZ = Yttrium Stabilized Zirconia) et d'une électrode au contact de l'air, LSM-YSZ (LSM = Lanthanum Strontium Manganite) qui sont au contact de l'air. Le matériel d'électrolyte le plus utilisé est YSZ qui est un bon conducteur anion oxygène (O^{2-}) et un isolant électronique. Il a été démontré qu'il était possible de produire du gaz de synthèse par réduction électrochimique du CO_2 et de l'eau à l'aide de catalyseurs à base de rhodium, iridium ou de nickel. Ce dispositif nécessite d'avoir suffisamment de CO ou de H_2 dans le mélange de gaz [27].

En mode de fonctionnement SOEC l'électrolyse de l'eau a lieu à la cathode, soit la dissociation électrochimique de la vapeur d'eau pour produire H_2 et O^{2-} (1. 4) :



Tandis que la recombinaison des ions oxygène en O_2 a lieu à l'anode (1. 5) :



Par analogie à la réaction (1. 4), la réduction de CO_2 peut aussi s'effectuer du côté de l'électrode en contact avec le CO_2 selon la réaction (1. 6) suivante :



Sous atmosphère CO-CO_2 , le système *SOEC* a une efficacité similaire à celle obtenue pour l'électrolyse de l'eau (impédance de cellule totale de $0,36 \Omega \text{ cm}^{-2}$ [27]). La faisabilité de ces processus dans les électrolyseurs en céramique a été étudiée dans le but d'explorer prochainement la planète Mars par la *NASA*. L'objectif est de convertir le dioxyde de carbone de l'atmosphère de Mars, en oxygène adapté à la vie et également, un carburant oxydant/propulseur [55]. Cependant, il subsiste des problèmes de surtensions (formations d'espèces oxygénées à l'interface électrode/électrolyte) et l'électrolyse du dioxyde de carbone en oxygène a été abandonnée en faveur de la formation de monoxyde de carbone ou de méthane (méthanation).

Différents matériaux ont été étudiés pour l'électrolyse du CO_2 en CO dans une cellule de type *SOEC*. Nous pouvons citer le nickel entre 650 et $750 \text{ }^\circ\text{C}$ [28], mais il favorise le dépôt de carbone (coke) à la cathode. Cependant, une électrode composée de *LSCM-YSZ* [27] (*LSCM* = Lanthanum Strontium Chromium Manganite) n'entraînerait pas la formation de coke, mais requiert des températures plus élevées ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ au minimum). Toujours à une température minimum de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, Huang et Chou [29] ont montré que le cuivre ajouté à la cathode *LSCF-GDC* (*LSCF* = Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite et *GDC* = Gadolinium Doped Ceria) permet d'obtenir une conversion électrochimique totale du CO_2 en CO entre 800 et $900 \text{ }^\circ\text{C}$ et sans coke à l'interface électrode/électrolyte. La conversion de CO_2 en CO augmente avec la température et la concentration en CO_2 . Ces auteurs obtiennent une énergie d'activation de la réduction de $11,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, plus faible que celles reportées dans la catalyse hétérogène. Le dépôt de carbone à l'interface électrode/électrolyte diminue à terme l'efficacité de la réduction du CO_2 .

La durabilité de ces types de dispositifs d'électrolyse est encore à l'étude. L'abaissement des températures éviterait la corrosion drastique des matériaux.

Une des façons d'abaisser les températures est d'avoir recours à des sels fondus comme électrolyte. En effet, les carbonates alcalins fondus ont des températures de fonctionnement avoisinant les $600-650 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus, le dioxyde de carbone est suffisamment soluble dans ces électrolytes fondus. Ce sont de bons candidats qui combinent les avantages de températures élevées et la réactivité du CO_2 dans un milieu liquide.

III. La valorisation électrochimique en phase carbonates fondus

Les sels fondus représentent une classe spéciale de liquides, constitués d'espèces chargées électrostatiquement. Ils sont constitués d'éléments abondants dans la nature et à coût modéré. Ils sont employés dans des domaines variés de la technologie industrielle. On peut citer la métallurgie, le traitement des verres et des céramiques, la pyrolyse des déchets, l'élimination du soufre dans les gaz issus du charbon, la régénération de l'oxygène dans les cabines spatiales, le domaine de l'énergie (piles, batteries, stockage énergétique, ...) [19].

Le domaine de l'énergie nous intéresse particulièrement. Les sels fondus peuvent être aussi considérés comme une classe particulière de solvants, à savoir, les solvants ionisés qui sont les solvants des hautes températures. Divers solutés peuvent-y-être dissous (d'autres sels, des composés gazeux, des métaux). La réalisation de réactions chimiques à plus haute température qu'en milieu aqueux, présentent plusieurs avantages, dont l'exaltation des cinétiques réactionnelles. De plus, au niveau électrochimique, la mobilité et la forte concentration des ions confèrent aux sels fondus une haute conductivité électrique (supérieure à $1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour les plus conducteurs [30]). Ceci en fait de bons électrolytes pour la réalisation de piles à combustible ou d'électrolyseurs à haute température.

Cette étude cible la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en milieu carbonates fondus. Ces derniers sont des électrolytes couramment utilisés dans les piles à combustible et, plus récemment, dans des systèmes de captage du carbone, en raison de leur capacité à dissoudre le CO_2 . Ils ont la capacité de piéger le dioxyde de carbone de par l'équilibre carbonates/dioxyde de carbone. Néanmoins, la nature et la composition de la masse fondue de carbonate doivent être optimisées de manière à améliorer la réactivité électrochimique du CO_2 et sa transformation en combustible à plus grande valeur ajoutée, tel que le CO. Une présentation générale des carbonates fondus est essentielle pour mieux comprendre les enjeux de cette étude. Elle sera suivie par une analyse de la littérature dédiée à la formation de monoxyde de carbone ou de carbone par réduction électrochimique du dioxyde de carbone dans les carbonates fondus. Nous exposerons ensuite notre approche méthodologique pour aborder cette problématique.

III.1. Présentation générale des carbonates fondus

III.1.1. Caractéristiques des carbonates alcalins

Les principaux carbonates alcalins fondus sont à base de lithium, sodium et de potassium. Utilisés seuls, ils fondent à des températures élevées, tandis que sous forme d'eutectiques leurs points de fusion sont abaissés. Les sels sont classés par température de fusion décroissante dans le tableau 1.2 qui regroupe également leur composition et masse molaire [31], [32].

Tableau 1.2 : Propriétés générales des principaux carbonates alcalins fondus et de leurs eutectiques.

Sel (s)	Composition (mol %)			Masse molaire (g)	Température de fusion (°C)
	Li ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃		
K ₂ CO ₃	0	0	100	138,2	899
Na ₂ CO ₃	0	100	0	106,0	858
Li ₂ CO ₃	100	0	0	73,90	726
Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	0	56,0	44,0	120,2	710
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃	52,0	48,0	0	82,90	501
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	42,7	0	57,3	110,7	498
Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	62,0	0	38,0	98,30	488
Li ₂ CO ₃ -Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	43,5	31,5	25,0	100,1	397

A partir de maintenant nous allégerons la notation des sels en retirant la composante « CO_3 ». Par exemple, l'eutectique $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (56:44 mol. %) est noté Na-K.

Les sels purs fondent à une température supérieure à 700 °C. Pour cette raison seul le carbonate de lithium dont la température de fusion est la plus basse, est utilisé alors que les carbonates de sodium et de potassium ne le sont pratiquement pas. Ces sels sont alors plus souvent utilisés sous forme de mélanges binaires ou ternaires sachant que les plus fréquemment utilisés sont Li-K ou Li-Na encore l'eutectique ternaire Li-Na-K.

Le principal attrait de ces sels fondus est leur capacité à solubiliser le dioxyde de carbone [23], [33], [34]. Les valeurs de solubilité sont très variables, car elles dépendent de la technique utilisée et des procédures expérimentales comme nous le verrons au Chapitre III. Néanmoins, le CO_2 est environ 100 fois plus soluble dans les carbonates fondus que dans les autres sels fondus et environ 10 fois plus soluble que dans l'eau. De plus sa solubilité augmente avec la

température dans les carbonates fondus. Une étude bibliographique approfondie sera présentée au chapitre II mais les principales conclusions sont les suivantes.

Peelen et *al.* [35] ont obtenu quelques données utiles sur le système redox CO_2/CO dans l'eutectique Li-K. Ils ont pu en déduire un transfert de charge simple, évalué le produit de la solubilité et de la racine carrée de la constante de diffusion, $S\sqrt{D}$, dans ce même eutectique [35]. Leurs résultats confirment ceux obtenus par Nishina et *al.* [36]. Claes et *al.* ont déterminé la solubilité de CO_2 . Lors de sa dissolution, ils supposent la formation d'une espèce intermédiaire, l'ion dicarbonate $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$. Cet ion augmenterait la solubilisation du CO_2 dans les carbonates fondus [33], [34]. D'autres auteurs ont détecté la réduction du CO_2 directement ou en tant qu'espèce limitant la vitesse de réduction de l'oxygène [37].

Les propriétés générales et physiques des carbonates fondus sont également présentées dans la littérature, notamment par Selman et Maru en 1981 [38]. Pourquoi les carbonates alcalins fondus facilitent le captage de CO_2 ? La réponse réside dans la définition de la notion d'oxoacidité.

III.1.2. Notion d'oxoacidité : constante d'autodissociation

En milieu aqueux, l'acidité est régie par le concept classique de Lowry-Brønsted, dans lequel un proton peut être libéré ou capté. Dans les sels fondus, le concept d'acidité est défini par le schéma de Lux-Flood [39]. Les réactions chimiques ou électrochimiques qui ont lieu dans les carbonates fondus sont dépendantes de l'acidité du système. Les carbonates alcalins fondus sont des liquides amphotères dont l'équilibre d'autodissociation s'écrit le plus souvent comme suit :



Avec M, l'ion alcalin (Li, Na, K) et (l), (s) et (g) représentent respectivement les phases liquide, solide et gazeuse. La constante associée à cet équilibre d'autodissociation est notée K^* . La dissociation ionique est très importante en milieu fondu, cet équilibre peut donc aussi s'exprimer sous forme ionique :



Donc l'anion O^{2-} peut s'associer à l'oxoacide CO_2 pour former l'oxobase CO_3^{2-} . L'équilibre d'autodissociation est caractérisé par une constante thermodynamique K^* qui s'exprime en fonction de l'activité des espèces selon:

$$K^* = \frac{a(M_2O) P(CO_2)}{a(M_2CO_3)} \quad (1.9)$$

Avec $a(M_2O)$ l'activité de l'oxyde, $a(M_2CO_3)$, l'activité du carbonate alcalin considéré et $P(CO_2)$ la pression partielle du dioxyde de carbone. Pour évaluer la valeur de la constante de dissociation d'un carbonate fondu pur, à partir des données thermodynamiques [40]–[43] les valeurs de l'énergie standard de Gibbs sont nécessaires pour toutes les espèces impliquées.

$$K^* = \exp\left(\frac{\Delta_f G^\circ(M_2CO_3(l)) - \Delta_f G^\circ(M_2O(s)) - \Delta_f G^\circ(CO_2(g))}{RT}\right) \quad (1.10)$$

Le niveau d'oxoacidité d'un carbonate fondu est défini par :

$$pO^{2-} = -\log[a(O^{2-})] \quad (1.11)$$

Ce domaine d'oxoacidité d'un sel est limité pour sa partie acide par la saturation de CO_2 (arbitrairement choisie à 1 bar). Il est limité pour la partie basique, par la précipitation de M_2O (s), l'oxyde le plus stable. Ainsi, l'acidité du milieu peut être fixée en fixant la pression partielle de CO_2 ou la concentration en ions oxyde.

III.1.2.a. Cas d'un carbonate pur

Les publications antérieures de notre équipe de recherche permettent d'affirmer que pour les carbonates alcalins fondus purs, à température fixe les valeurs des constantes K^* sont telles que:

$$pk^*(Li_2CO_3) < pk^*(Na_2CO_3) < pk^*(K_2CO_3) \quad (1.12)$$

Dans la plupart des cas, les carbonates ne sont pas utilisés sous leur forme pure à cause de leur température de fusion élevée. Ils sont alors utilisés sous forme de mélange de deux ou trois sels fondus pour former des eutectiques qui abaissent leur température de fusion.

III.1.2.b. Cas d'un mélange de carbonates

Dans un mélange de carbonates, l'équilibre d'autodissociation correspond à la formation de l'oxyde le moins soluble (qui fixe la limite basique du domaine d'oxoacidité).



Ainsi, pour les mélanges de carbonates fondus, l'expression de la constante d'autodissociation K^* est simplifiée en constante apparente K_d^* , l'activité du sel fondu en mélange n'étant plus égale à 1. Néanmoins, c'est une valeur constante pour chaque eutectique. Ainsi, la constante K_d^* dépend uniquement de la température, elle est définie comme suit :

$$K_d^* = a(\text{M}_2\text{O})P(\text{CO}_2) = K^* a(\text{M}_2\text{CO}_3) \quad (1.16)$$

$$pk_d^* = -\log k_d^* \quad (1.17)$$

L'agencement des pk_d^* (1.12) nous permet d'affirmer que la stabilité des oxydes pour les carbonates alcalins fondus les plus communs est la suivante : $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$. Ainsi, dans le cas des milieux Li-K, Li-Na et Li-Na-K, l'oxyde de lithium est le plus stable (donc le moins soluble). Tandis que pour le milieu Na-K c'est l'oxyde de sodium de qui précipitera en premier. Donc, la constante de dissociation dans un mélange doit être déterminée.

Prenons l'exemple du système Li-K, l'oxyde le plus stable est l'oxyde de lithium cf. (1.13). La constante de dissociation associée à cette réaction est définie comme :

$$K^* = \frac{a(\text{Li}_2\text{O}) P(\text{CO}_2)}{a(\text{Li}_2\text{CO}_3)} \quad (1.18)$$

L'activité de $a(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ n'est plus égale à 1 mais c'est une valeur constante pour chaque eutectique et qui peut être calculée si besoin à partir des fractions molaires et des coefficients d'activité. Il est à noter que le système Na-K est l'un des rares à former un mélange eutectique idéal. Ainsi, l'activité des carbonates de sodium et de potassium est égale à leur fraction molaire respective dans le mélange. Des études préalables ont montré que les eutectiques Li-K et Li-Na ne sont pas des mélanges idéaux. Les activités de Li_2CO_3 ou de Na_2CO_3 sont calculées en

considérant que le mélange de sel fondu est une solution régulière, en accord avec les données de la littérature [44]. Les activités des différents carbonates sont calculées à partir des coefficients d'activité γ données dans la littérature [40], [45]. Sans information supplémentaire, le mélange Li-Na-K est considéré comme idéal en première approximation.

Ainsi pour les mélanges la constante apparente K_d^* est définie comme suit, en prenant l'exemple de Li-K :

$$k_d^* = k^* a(Li_2CO_3) = a(Li_2O) P(CO_2) = a(O_{solv}^{2-}) P(CO_2) \quad (1.19)$$

Avec $a(X)$, l'activité des espèces X et $P(X)$, la pression partielle de l'espèce X dans la phase gazeuse. K_d est donc un paramètre délimitant le domaine d'oxoacidité dans un électrolyte à carbonates fondus, schématisé sur la Figure 1.5.



Figure 1.5 : Domaine d'oxoacidité dans les carbonates fondus.

III.2. Les piles à combustible à carbonates fondus

Ces carbonates fondus ont été largement utilisés pour la fabrication de piles à combustibles à carbonates fondus, notées *MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell*. Leur rendement électrique (50 à 60 %) est nettement supérieur à celui fourni par un moteur classique (< 40 %). Les piles fonctionnant à haute température permettent une cogénération d'électricité et de chaleur, ce qui augmente le rendement global jusqu'à plus de 80 %. Au lieu d'emmagasiner de l'énergie et de la restituer lorsque cela est nécessaire, ces piles fonctionnent en continu et tant que l'arrivée de combustible et de comburant est assurée, elles peuvent fournir de l'énergie. Un autre avantage est que les *MCFC*, sont peu polluantes ; en effet, même si dans la phase actuelle l'hydrogène provient essentiellement du reformage du gaz naturel ou d'autres hydrocarbures, l'émission de gaz à effet de serre est bien moindre de par les rendements que l'on peut atteindre. A l'avenir, l'association des *MCFCs* avec les énergies renouvelables devrait permettre d'obtenir à proprement parler un générateur d'énergie « propre ».

Les piles à carbonates fondus ont aujourd'hui atteint un stade avancé de maturité et une première étape vers l'entrée du marché commercial [46]. Au cours des trois dernières années, la puissance délivrée par les *MCFCs* a atteint de 70 à 100 MW par an. Cette puissance est plus importante que celle délivrée par les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (*PEMFC*), pourtant les plus en vue sur le plan commercial, qui sont utilisées pour le résidentiel et le transport, en particulier les véhicules électriques.

Une *MCFC* est constituée de deux électrodes (l'anode et la cathode) éventuellement recouvertes d'un catalyseur qui sont en contact avec un électrolyte. Une matrice en alumine permet de contenir l'électrolyte. Comme dans tous les systèmes de piles à combustible, le combustible et le comburant sont introduits séparément et les deux réactions d'oxydo-réduction sont dissociées. Ces réactions s'effectuent au niveau de deux électrodes, l'une pour l'anode, l'autre pour la cathode qui assurent le transport des électrons dans un circuit extérieur. La conduction ionique est assurée par la migration d'ions carbonates (CO_3^{2-}), de l'anode vers la cathode au travers de l'électrolyte constitué par des carbonates fondus (cf. Figure 1.6).

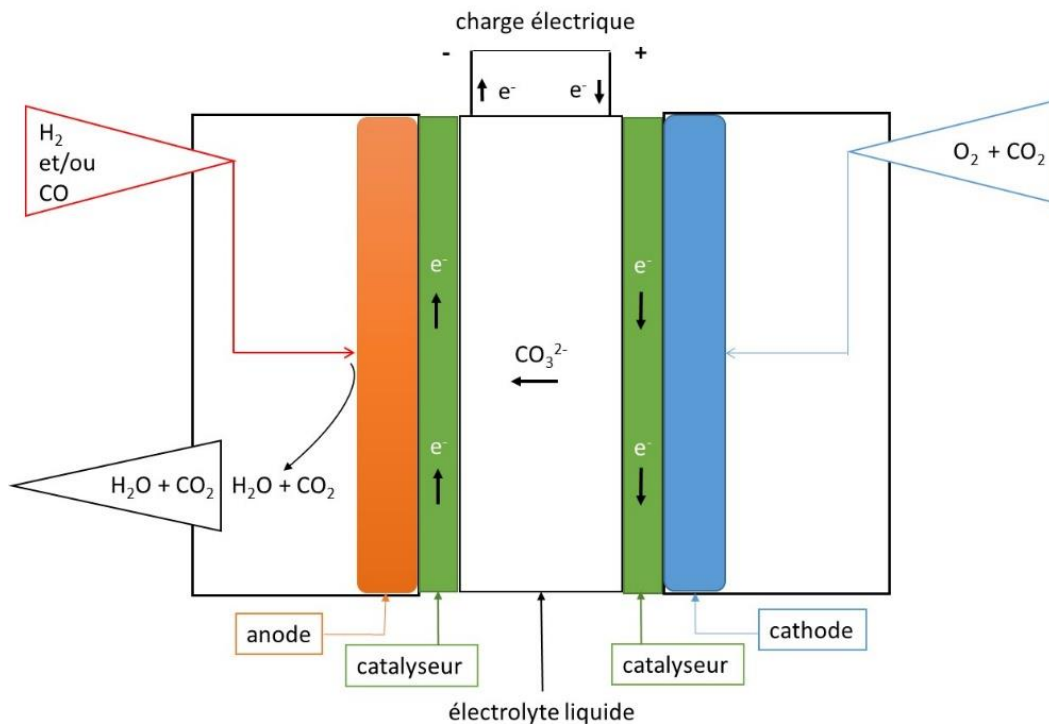
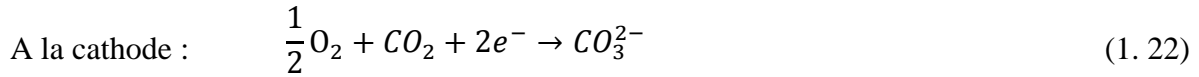
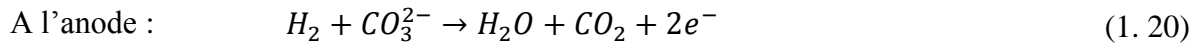


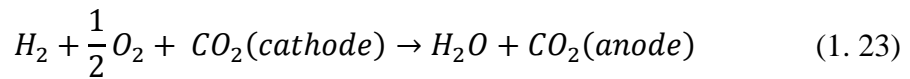
Figure 1.6 : Schéma de principe de la pile *MCFC* [47].

Alors que le monoxyde de carbone est considéré comme un poison pour les piles à basses températures, il peut être utilisé comme combustible dans une *MCFC*. Les réactions d'oxydation et de réduction ayant lieu à la surface des électrodes sont décrites ci-après. Il est à

noter que deux sortes de réactions électrochimiques peuvent avoir lieu à l'anode selon le combustible mis en jeu (H_2 ou CO) :



La réaction bilan est alors la suivante :



La réaction principale (1. 20) représente l'oxydation de l'hydrogène, alors que la réaction (1. 21) n'a lieu que si CO est présent dans le combustible (elle n'a donc pas lieu si la pile à combustible est alimentée en H_2 pur). Le CO_2 formé à l'anode est recyclé et consommé à la cathode. Le combustible introduit dans le compartiment anodique est H_2 , résultant de la conversion de gaz naturel par reformage. L'oxydant introduit à la cathode est constitué d'un mélange d'air et de CO_2 . Cette présence de CO_2 permet d'envisager sérieusement de faire fonctionner cette pile en mode électrolyseur pour le transformer [48]. L'électrolyseur peut permettre d'activer la réaction de réduction du CO_2 à la cathode, conjointement avec la réduction de l'eau. L'étude bibliographique se focalisera à la cathode, siège où peut avoir lieu la formation de monoxyde de carbone ou de carbone.

III.3. Réduction électrochimique du CO_2 dans les sels fondus

L'électroréduction du dioxyde de carbone en carbone a été mise en évidence dans des eutectiques d'halogénures dès les années 1960 [49].

III.3.1. Formation du monoxyde de carbone ou de carbone

Trois types de réactions de réduction sont en compétition dans les carbonates fondus (comme nous le verrons plus loin, il s'agit des limites de réduction qui dépendent de l'électrolyte et des conditions opératoires) :





La faisabilité de l'électroréduction de CO₂ dans les carbonates fondus en carbone ou en CO a été mise en évidence expérimentalement ces dernières années par plusieurs groupes de recherche. Cependant, les travaux présentés dans la littérature manquent d'une approche systématique, incluant des données thermodynamiques et mécanistiques. Kaplan *et al.* et Groult *et al.* ont été parmi les premiers à concevoir la conversion du CO₂ dans les carbonates fondus pour le stockage d'énergie. Ils ont obtenu des nanopoudres de carbone par électroréduction du CO₂ sur nickel ou sur carbone vitreux dans Li-Na-K à 450 °C. Le carbone amorphe obtenu possède une grande surface spécifique (450 à 850 m² g⁻¹) et a pu être testé pour l'intercalation de l'ion lithium en vue d'une application dans les batteries Li-ion. Dans le même électrolyte à 500 °C, Yin *et al.* ont capturé et converti le CO₂ en carbone sur électrode de nickel, avec une surface spécifique supérieure à 400 m² g⁻¹ (mesures BET). A l'anode de SnO₂ de l'oxygène a été produit [23], [49]–[54].

Tang *et al.* ont eux aussi obtenu de la poudre de carbone à 450 °C avec une faible consommation d'énergie de 35,6 kWh pour une efficacité de courant de 87,6 % et sous une tension de cellule de 3,5 V [55]. Ijije *et al.* se sont focalisés dans une revue assez exhaustive sur la réduction électrolytique du CO₂ en carbone dans les carbonates alcalins et les chlorures fondus entre 500 et 800 °C [49]. Dans des sels proches LiCl-Li₂CO₃ à 700 °C, Ge *et al.* ont suggéré l'utilisation d'une anode de platine inerte et d'une cathode de tungstène pour la réduction électrochimique du CO₂ en carbone amorphe et en oxygène [56].

Lorenz et Janz ont détecté du CO par chromatographie gazeuse à 870 °C en effectuant l'électrolyse du CO₂ dans Li-Na-K à une électrode de platine à -1,4 V par rapport à l'électrode à oxygène. L'électrode à oxygène est définie dans le chapitre IV (I.3. Electrodes) [57].

Ishihara *et al.* ont étudié la réduction électrochimique du CO₂ en CO et en C dans Li-K à une électrode de travail d'or sous 100 % de CO₂ (1 atm) à 700 °C en vue d'utiliser une pompe à chaleur. La production de CO est détectée par chromatographie gazeuse à un potentiel légèrement inférieur au potentiel thermodynamique, c'est-à-dire en dessous de -0,8 V par rapport à l'électrode à oxygène. Du carbone se forme à des potentiels inférieurs à -1,4 V [58].

A plus basse température, Peelen *et al.*, en étudiant la réduction du CO₂ en CO dans Li-K entre 575 et 700 °C sous 100 % de CO₂, ont obtenu de faibles densités de courant par

voltampérométrie linéaire (de l'ordre de -2 mA cm^{-2} à 600 mV s^{-1}). Bien que les densités de courant de réduction du CO_2 diminuent avec l'augmentation de la température, le pic de réduction est mieux défini à plus basse température, à savoir $575 \text{ }^\circ\text{C}$. Ils qualifient le système de réversible et n'observent pas de dépôt de carbone à la surface de l'électrode [35].

Le carbonate de lithium utilisé en mélange de sels de chlorure permet la formation de carbone. En revanche, le lithium pur est utilisé seul pour réduire préférentiellement le CO_2 en CO pour des températures proches de $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

III.3.2. Tests d'électrolyse du CO_2 à l'échelle pilote

Kaplan et ses co-auteurs forment du CO par électrolyse du CO_2 entre 800 et $900 \text{ }^\circ\text{C}$ dans le sel pur de lithium avec un rendement faradique supérieur à 97% . Le gaz formé à la cathode de titane est analysé par chromatographie gazeuse et identifié comme étant du CO. L'anode utilisée est du carbone graphite. Auparavant ils avaient testées l'électrolyse en milieu Li-Na-K entre 500 et $800 \text{ }^\circ\text{C}$ avec une anode de carbone graphite et une cathode de nickel. Mais celle-ci était instable et se recouvrait rapidement d'un précipité de carbone graphite. Maintenant, ils ont réussi à recouvrir de carbone une électrode de titane en vue d'améliorer leur procédé d'électrolyse du CO_2 en CO. Ils pourraient ainsi obtenir des densités de courant supérieures à celles actuelles (100 à 500 mA cm^{-2} à la cathode et 100 à 300 mA cm^{-2} à l'anode pour une électrolyse en continue pendant 120 h à $900 \text{ }^\circ\text{C}$). Dans une seconde étude la présence d'espèces soufrées pouvant provenir du CO_2 gazeux introduit dans la cellule électrochimique a été testée. Malgré ces impuretés, ils arrivent à obtenir une efficacité faradique de production du CO proche de 100% . Leur cellule d'électrolyse est compartimentée afin de récupérer séparément le CO produit à la cathode et O_2 produit à l'anode, ce qui est déjà une étape vers la pré-industrialisation [50], [59].

Cependant Kaplan et *al.* [59] choisissent le sel lithium comme électrolyte car la réduction de l'ion lithium en métal est plus difficile que celle des ions sodium ou potassium. Mais Li_2CO_3 requiert tout de même une température de travail élevée donc plus d'énergie pour faire fondre le sel.

Licht et ses co-auteurs [60]–[63] explorent le concept d'un développement à grande échelle d'électrolyseurs de CO_2 combinant la production de CO ou C avec de l'énergie solaire thermique. La preuve est donnée sur la faisabilité de la production de molécules à valeur ajoutée, telles que CO ou C. L'efficacité solaire atteint 50% en utilisant le procédé nommé

STEP (Solar Thermal Electrochemical Production). La Figure 1.7 montre le fonctionnement de trois électrolyseurs à carbonates fondus en série (Li_2CO_3) alimentés par une source solaire [60]. Selon la température d'électrolyse, soit le C ($T < 900^\circ\text{C}$) ou le CO ($T > 950^\circ\text{C}$) sont formés.

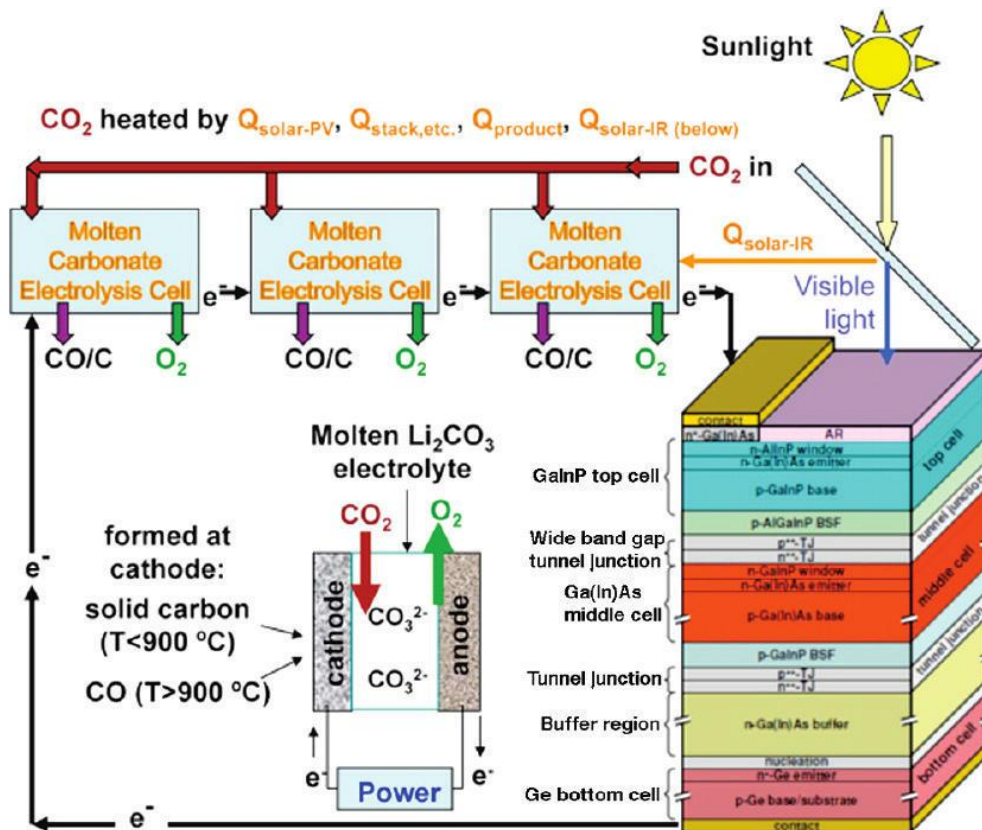


Figure 1.7: Capture de carbone STEP dans laquelle trois électrolyseurs à carbonates fondus en série sont entraînés par un concentrateur photovoltaïque. Le photopotential maximal du Spectrolab CPV est suffisant pour gérer le fonctionnement de trois cellules d'électrolyse de dioxyde de carbone dans Li_2CO_3 fondu en série à 950°C [60].

En plus de la réduction électrochimique du CO_2 , une autre application importante des carbonates fondus est l'électrolyse de l'eau, conduisant à la formation d'hydrogène et d'oxygène. Hu et *al.* ont très récemment prouvé la faisabilité de cette approche. La valorisation du CO_2 peut également être combinée avec la transformation de l'eau en H_2 par co-électrolyse de CO_2 et H_2O pour produire du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) [64]. Dans cette optique, le but peut être la production de méthane par des réactions de méthanisation ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

Parmi les différentes techniques utilisées pour la valorisation du dioxyde de carbone, la réduction électrochimique à travers les processus d'électrolyse est intéressante. C'est une technique de faible coût qui commence à être associée aux énergies renouvelables, par exemple

à l'énergie solaire. Elle peut mettre en jeu une gamme importante de milieux électrolytiques. L'électrolyse à haute température, soit avec des oxydes solides ou avec des sels fondus est intéressante de points de vue électrocatalytique et énergétique. Les carbonates fondus ont la capacité de dissoudre le dioxyde de carbone, ce qui permet son captage. Dans les piles à combustible à carbonates fondus, le CO_2 est impliqué à la fois à l'anode et à la cathode. Une utilisation rationnelle des carbonates fondus passe par l'optimisation du processus d'électrolyse. C'est-à-dire augmenter son efficacité et diminuer son coût. Cela implique une parfaite maîtrise des propriétés et la réactivité du CO_2 dans ces électrolytes.

La chimie et l'électrochimie des carbonates fondus est complexe et nécessite une compréhension approfondie afin d'optimiser les matériaux, allant de la nature et de la conductivité de l'électrolyte aux propriétés électrocatalytiques des électrodes, et les conditions de fonctionnement.

III.3.3. Espèces intermédiaires mises en jeu lors de la réduction

La réduction électrochimique du CO_2 en CO fait intervenir deux électrons quelles que soient les espèces intermédiaires mises en jeu. Pour l'instant, aucun intermédiaire n'a été mis détecté expérimentalement. Il est cependant certain que le CO se forme en plusieurs étapes à partir du CO_2 .

Dans un premier temps, il est supposé que le CO_2 se dissout dans les carbonates en se dimérisant, sous la forme d'ions dicarbonate. L'hypothèse de la réduction des ions dicarbonates en CO a été proposée [34], [65]. D'un autre côté, la réduction du CO_2 en CO pourrait avoir lieu directement à partir du CO_2 en faisant intervenir l'anion CO_2^- [35] ou encore à partir des ions carbonates [49]. Une fois CO produit, il pourrait être en équilibre avec les ions oxalates [66]–[68]. Cet aspect sera abordé à la fin du chapitre IV.

IV. Conclusions

L'objectif principal de ce travail est de déterminer les conditions opératoires les plus favorables à la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone dans les carbonates alcalins fondus.

La réduction électrochimique de CO_2 par électrolyse est une des voies possibles de valorisation du CO_2 . En effet, le dioxyde de carbone peut être simplement capturé de l'atmosphère et stocké, ou réutilisé. Sa réutilisation peut se faire directement sans transformation pour des applications industrielles, ou avec transformations biologique ou chimique. S'il est transformé en produit à valeur ajoutée, on dit qu'il est valorisé. De nombreuses techniques de valorisation chimiques existent, utilisant plusieurs sources d'énergie. L'une d'entre elles utilise l'électricité pour réduire le dioxyde de carbone par électrochimie avec ou sans électrolyse.

Les milieux électrolytiques sont variés. Cette voie est réalisable dans divers milieux, aqueux comme non aqueux. La réduction du CO_2 conduit à différents produits selon les conditions opératoires (nature de l'électrolyte, nature de l'électrode, acidité de l'électrolyte, solubilité du CO_2 , pression de CO_2 , température, potentiel d'électrolyse).

Parmi les milieux électrolytiques, le milieu aqueux est le plus abordable financièrement. Cependant, le dioxyde de carbone y est faiblement soluble et la réduction du CO_2 est en compétition avec la réduction de H_2O en H_2 . D'après la littérature, en milieu aqueux, une électrode d'or conduit à la formation de monoxyde de carbone. L'augmentation de la pression favorise la réaction de réduction du CO_2 en CO ; cependant elle requiert des dispositifs expérimentaux spécifiques et coûteux. Par ailleurs, les liquides ioniques permettent d'augmenter la solubilité du CO_2 par rapport à l'eau. La réduction électrochimique du CO_2 en CO est observée à la surface de métaux nobles dont l'électrode d'or. Mais les liquides ioniques sont trop onéreux pour être utilisés à l'échelle industrielle sans une parfaite optimisation à l'échelle du laboratoire. L'augmentation de la température favorise la réduction du CO_2 , ce qui est plus facile qu'augmenter la pression. Ainsi, l'électrolyse à haute température, soit avec des oxydes solides ou avec des sels fondus apparaît comme intéressante d'un point de vue électrocatalytique et énergétique.

Les carbonates fondus ont la capacité d'augmenter la solubilité du CO_2 plus que dans les liquides ioniques et sont déjà utilisés à l'échelle industrielle dans les piles à combustibles à carbonates fondus.

Tout comme les milieux aqueux, la nature de l'électrolyte, de l'électrode, la température et l'oxoacidité (pression de CO_2) ont une influence sur la réduction électrochimique du CO_2 dans les carbonates alcalins fondus tant sur les produits formés (CO ou C) que sur les rendements faradiques obtenus. Bien que le carbone est un nouveau moyen de stockage de l'énergie et peut être réutilisé dans les batteries sous forme de catalyseurs, le CO a l'avantage de pouvoir être réutilisé *in situ* dans une *MCFC* et donc de diminuer l'apport en combustible. La formation du carbone par réduction électrochimique du CO_2 a lieu à des potentiels thermodynamiques plus négatifs que pour CO .

Le choix du matériaux pour réaliser l'électroréduction du CO_2 en CO s'est porté sur l'or qui permet la formation de CO tant en milieu aqueux qu'en milieu non aqueux à haute température. Concernant le milieu électrolytique, sels les eutectiques alcalins de carbonates fondus (binaires et ternaire) sont envisagés, les sels purs présentant des températures de travail trop élevées. L'influence des conditions opératoires (électrolyte, température, pressions de CO_2 et de CO , ...) sera analysée d'un point de vu thermodynamique, avant leur mise en œuvre expérimentale. Comme décrit dans l'introduction, ce premier chapitre sera suivi par le chapitre II dédié à une approche thermodynamique prévisionnelle, le chapitre II où la solubilité du CO_2 dans les carbonates fondus est abordée par une analyse de la littérature et des mesures expérimentales. Finalement le chapitre IV développe systématiquement le comportement électrochimique du CO_2 essentiellement sur une électrode d'or et, dans une moindre mesure, une électrode de graphite.

Références bibliographiques

- [1] P. LE CLOIREC, "CO₂ (dioxyde de carbone)," *Tech. l'ingénieur Trait. l'air*, vol. base docum, no. ref. article : g1815, 2008.
- [2] B. Hu, C. Guild, and S. L. Suib, "Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products," *J. CO₂ Util.*, vol. 1, pp. 18–27, **2013**.
- [3] "Principes valorisation CO₂." [Consulté en ligne le 13 juin 2015]. Available: <http://www.captage-stockage-valorisation-co2.fr/principes-de-la-valorisation>.
- [4] Alcimed, N. Thybaud, and D. Lebain, "Panorama des voies de valorisation du CO₂ Coordination technique :," *Synthese*, **2010**.
- [5] ADEME, "Valorisation chimique du CO₂: état des lieux. Quantification des bénéfices énergétiques et environnementaux et évaluation économique des trois voies chimiques", ENA consulting, EReIE, Université de Strasbourg, **2014**.
- [6] J.-P. Jones, G. K. S. Prakash, and G. a. Olah, "Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends," *Isr. J. Chem.*, vol. 54, no. 10, pp. 1451–1466, **2014**.
- [7] M. E. Royer, *Comptes Rendus. Hebdomadaires. de L'Académie des Sciences.*, vol. 70, pp. 731–732, **1870**.
- [8] Y. Hori, A. Murata, and I. Shin-ya, "Enhanced evolution of CO and suppressed formation of hydrocarbons in electroreduction of CO₂ at a copper electrode modified with cadmium," *Chem. Soc. Japan*, pp. 1231–1234, **1990**.
- [9] M. Gattrell, N. Gupta, and a. Co, "Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas," *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, no. 4, pp. 1255–1265, **2007**.
- [10] Y. Hori, "Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes," in *Modern Aspects of Electrochemistry SE - 3*, vol. 42, C. Vayenas, R. White, and M. Gamboa-Aldeco, Eds. Springer New York, pp. 89–189, **2008**.
- [11] Y. Hori and A. Murata, "Electrochemical evidence of intermediate formation of adsorbed CO in cathodic reduction of CO₂ at a nickel electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 35, no. 11–12, pp. 1777–1780, **1990**.
- [12] S. Taguchi and A. Aramata, "Surface-structure sensitive reduced CO₂ formation on Pt single crystal electrodes in sulfuric acid solution," *Electrochim. Acta*, vol. 39, no. 17, pp. 2533–2537,

1994.

- [13] C. Costentin, M. Robert, and J.-M. Savéant, "Catalysis of the electrochemical reduction of carbon dioxide," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 6, pp. 2423–2436, **2013**.
- [14] J. Schneider, H. Jia, K. Kobihiro, D. E. Cabelli, J. T. Muckerman, and E. Fujita, "Nickel(ii) macrocycles: highly efficient electrocatalysts for the selective reduction of CO₂ to CO," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 9502–9510, **2012**.
- [15] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, and F. C. Krebs, "The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide," *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 43–81, **2010**.
- [16] C. Oloman and H. Li, "Electrochemical processing of carbon dioxide.," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 5, pp. 385–391, **2008**.
- [17] G. A. Olah, A. Goepfert, and G. K. S. Prakash, "Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons," *J. Org. Chem.*, vol. 74, no. 2, pp. 487–498, **2009**.
- [18] G. A. Olah and G. K. S. Prakash, "Electrolysis of carbon dioxide in aqueous media to carbon monoxide and hydrogen for production of methanol." Google Patents, **2012**.
- [19] G. Moutiers and I. Billard, "Spectrométrie de masse - Principe Les : des solvants pour l'industrie et appareillage Par : Les liquides ioniques : des solvants pour l'industrie," *Tech. l'ingénieur*, **2005**.
- [20] S. Chowdhury, R. S. Mohan, and J. L. Scott, "Reactivity of ionic liquids," *Tetrahedron*, vol. 63, no. 11, pp. 2363–2389, **2007**.
- [21] Z. ZHAO, H. DONG, and X. ZHANG, "The Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids," *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 120–129, **2012**.
- [22] N. V. Rees and R. G. Compton, "Electrochemical CO₂ sequestration in ionic liquids; a perspective," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 2, pp. 403–408, **2011**.
- [23] D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, "CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view," *Electrochim. Acta*, vol. 160, pp. 74–81, **2015**.
- [24] C. Lagergren, A. Lundblad, and B. Bergman, "Synthesis and Performance of LiCoO₂ Cathodes for the Molten Carbonate Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 11, pp. 2959–2966, Nov. **1994**.
- [25] A. Choudhury, H. Chandra, and A. Arora, "Application of solid oxide fuel cell technology for power generation—A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 20, pp. 430–442, **2013**.

- [26] F. Manenti, R. Pelosato, P. Vallevi, A. R. Leon-Garzon, G. Dotelli, A. Vita, M. Lo Faro, G. Maggio, L. Pino, and A. S. Aricò, "Biogas-fed solid oxide fuel cell (SOFC) coupled to tri-reforming process: Modelling and simulation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**.
- [27] F. Bidrawn, G. Kim, G. Corre, J. T. S. Irvine, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, "Efficient Reduction of CO₂ in a Solid Oxide Electrolyzer," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 11, no. 9, p. B167, **2008**.
- [28] Y. Shi, Y. Luo, N. Cai, J. Qian, S. Wang, W. Li, and H. Wang, "Experimental characterization and modeling of the electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells," *Electrochim. Acta*, vol. 88, pp. 644–653, **2013**.
- [29] T.-J. Huang and C.-L. Chou, "Electrochemical CO₂ reduction with power generation in SOFCs with Cu-added LSCF–GDC cathode," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 7, pp. 1464–1467, **2009**.
- [30] S. Tanase, Y. Miyazaki, M. Yanagida, K. Tanimoto, and T. Kodama, "Numerical formulation of electrical conductance data of molten alkali carbonates," in *Progress Batteries & Solar Cells*, 6th, A. Kozawa, H. Shimotake, and E. Voss, Eds. Cleveland: JEC Press, p. 195, **1987**.
- [31] G. Moutiers and M. (Directeur de thèse) Cassir, "Propriétés électrochimiques dans les carbonates alcalins fondus à 500-850 °C," Université Pierre et Marie Curie, **1992**.
- [32] G. J. Janz, *Molten Salts Handbook*. Elsevier, **1967**.
- [33] P. Claes, B. Thirion, and J. Glibert, "Solubility of CO₂ , in the molten Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol %) eutectic mixture at 800 ° C," *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 1, pp. 141–146, **1996**.
- [34] D. Peeters, D. Moyaux, and P. Claes, "Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten LiNaK Eutectic Mixture at 973 K Part II . Theoretical Part," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 589–592, **1999**.
- [35] W. H. A. Peelen, K. Hemmes, and J. H. W. de Wit, "CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 7, pp. 763–769, **1998**.
- [36] T. Nishina, I. Uchida, and J. R. Selman, "Gas electrode reactions in molten carbonate media. Part V. Electrochemical analysis of the oxygen reduction mechanism at a fully immersed gold electrode.," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 5, **1994**.
- [37] K. Yamada and T. Nishina, "Kinetic Study of Li₂CO₃-Na₂CO₃," *Science.*, vol. 40, no. 12, pp. 1927–1932, **1995**.
- [38] J. R. Selman and H. C. Maru, *Advances in molten salt chemistry vol 4*. New York: Plenum press,

1981.

- [39] B. Tremillon, (Thèse doctorale) “Réactions dans les sels fondus,” Paris, **1986**.
- [40] J. Lumsden, *Thermodynamics of molten salt mixtures [by] J. Lumsden*. London: Academic Press, **1966**.
- [41] M. W. Chase and N. I. of S. and T. (U.S.), *NIST-JANAF thermochemical tables*. [Washington, D.C.]; Woodbury, N.Y.: American Chemical Society; American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, **1998**.
- [42] I. Barin and F. Sauer, *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim, VCH, **1993**.
- [43] G. J. Janz, U. States., and N. B. of Standards., *Thermodynamic and transport properties for molten salts : correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data*. New York: Published by the American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, **1988**.
- [44] V. Chauvaut, M. Cassir, and Y. Denos, “Behavior of titanium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ under anodic and cathodic conditions. I – Thermodynamic predictions at 550–750°C,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 14–15, pp. 1991–2003, **1998**.
- [45] A. D. Pelton, C. W. Bale, and P. . Lin, “Calculation of thermodynamic equilibria in the carbonate fuel cell- Volume I,” Montreal, **1981**.
- [46] A. Basile, M. Cassir, B. Zhu, and A. Iulianelli, “Editorial,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 24, p. 19269, **2012**.
- [47] B. BLUNIER and A. MIRAOUI, *Piles à combustible Principes, modélisation, applications avec exercices et problèmes corrigés*. **2007**.
- [48] M. Cassir, S. W. Nam, C. Lagergren, and A. Basile, “Introductory words to the Special Issue IWMC2013, International Workshop of Molten Carbonates & Related Topics,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 23, pp. 12231–12232, Aug. **2014**.
- [49] H. V. Ijije, R. C. Lawrence, N. J. Siambun, S. M. Jeong, D. a. Jewell, D. Hu, and G. Z. Chen, “Electro-deposition and re-oxidation of carbon in carbonate-containing molten salts,” *Faraday Discuss.*, **2014**.
- [50] V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, and I. Lubomirsky, “Conversion of CO_2 to CO by electrolysis of molten lithium Carbonate,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. B552, **2010**.
- [51] D. Chery, V. Albin, V. Lair, and M. Cassir, “Thermodynamic and experimental approach of

- electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 23, pp. 12330–12339, **2014**.
- [52] H. Groult, B. Kaplan, F. Lantelme, S. Komaba, N. Kumagai, H. Yashiro, T. Nakajima, B. Simon, and a. Barhoun, “Preparation of carbon nanoparticles from electrolysis of molten carbonates and use as anode materials in lithium-ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 9–10, pp. 869–875, **2006**.
- [53] B. Kaplan, H. Groult, V. Gupta, T. Nakajima, N. Kumagai, U. Pierre, M. Curie, and L. Lic, “Characterization of electrodeposited carbon in molten carbonates and application to lithium batteries,” vol. 650, no. 1964, p. 2000, **2000**.
- [54] B. Kaplan, H. Groult, S. Komaba, N. Kumagai, and F. Lantelme, “Synthesis of Nanostructured Carbon Material by Electroreduction in Fused Alkali Carbonates.,” *Chem. Lett.*, no. 7, pp. 714–715, **2001**.
- [55] D. Tang, H. Yin, X. Mao, W. Xiao, and 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,” *Electrochim. Acta*, vol. 114, pp. 567–573, **2013**.
- [56] J. Ge, L. Hu, W. Wang, H. Jiao, and S. Jiao, “Electrochemical Conversion of CO₂ into Negative Electrode Materials for Li-Ion Batteries,” *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 2, pp. 224–230, **2015**.
- [57] P. K. Lorenz and G. J. Janz, “Electrolysis of molten carbonates: anodic and cathodic gas-evolving reactions,” *Electrochim. Acta*, vol. 15, no. 6, pp. 1025–1035, **1970**.
- [58] A. Ishihara, T. Fujimori, N. Motohira, K. Ota, and N. Kamiya, “High-Temperature Electrochemical Heat Pump Using a Water Gas Shift Reaction. Electrochemical Reduction of CO₂ to CO.,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 74, no. 8, pp. 1517–1523, **2001**.
- [59] V. Kaplan, E. Wachtel, and I. Lubomirsky, “Titanium Carbide Coating of Titanium by Cathodic Deposition from a Carbonate Melt,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 11, pp. E159–E161, **2012**.
- [60] S. Licht, “STEP (Solar Thermal Electrochemical Photo) Generation of Energetic Molecules: A Solar Chemical Process to End Anthropogenic Global Warming,” *J. Phys. Chem. - Part C*, vol. 113, no. 36, p. 16283, **2009**
- [61] S. Licht, B. Wang, and H. Wu, “STEP □ A Solar Chemical Process to End Anthropogenic Global Warming. II: Experimental Results,” *J. Phys. Chem. - Part C*, vol. 115, no. 23, p. 11803, **2011**.
- [62] S. Licht, H. Wu, Z. Zhang, and H. Ayub, “Chemical mechanism of the high solubility pathway for the carbon dioxide free production of ironElectronic supplementary information (ESI) available: Expanded experimental details, Li₂CO₃/ CO₂equilibrium, lithiated ferric oxides, and description of...,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 11, p. 3081, **2011**.

- [63] S. Licht, B. Cui, and B. Wang, "STEP carbon capture - The barium advantage," *J. CO₂ Util.*, vol. 2, pp. 58–63, **2013**.
- [64] L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, and C. Lagergren, "Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 23, pp. 12323–12329, Aug. **2014**.
- [65] Y. Kanai, K. I. Fukunaga, K. Terasaka, and S. Fujioka, "Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 100, pp. 153–159, **2013**.
- [66] A. Borucka and A. J. Appleby, "Kinetics and mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide in molten carbonates. Confirmation of the existence of the CO ion," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 73, pp. 1420–1435, **1977**.
- [67] A. Borucka, "Evidence for the existence of stable CO₂²⁻ ion and response time of gas electrodes in molten alkali carbonates," *J. Electrochem. Soc Electrochem. Soc*, vol. 124, p. 972, **1977**.
- [68] R. Weewer, R. C. Makkus, K. Hemmes, and J. H. W. de Wit, "Impedance Analysis of the Hydrogen Oxidation Reaction in Molten Li/K Carbonate at Nickel Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 10, pp. 3156–3157, **1990**.
- [69] D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, "Overview on CO₂ valorization: challenge of molten carbonates," *Front. Energy Res.*, vol. 3, no. October, pp. 1–10, **2015**.



Overview on CO₂ valorization: challenge of molten carbonates

Déborah Chery, Virginie Lair and Michel Cassir*

Chimie ParisTech, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, PSL Research University, Paris, France

OPEN ACCESS

Edited by:

Reginaldo Muccillo,
Energy and Nuclear Research
Institute, Brazil

Reviewed by:

Sofoklis Makridis,
University of Bolton, UK
Hajime Kayanne,
The University of Tokyo, Japan

*Correspondence:

Michel Cassir,
Chimie ParisTech, CNRS, Institut de
Recherche de Chimie Paris,
PSL Research University,
11 rue Pierre et Marie Curie,
Paris 75005, France
michel.cassir@chimie-paristech.fr

Specialty section:

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

Received: 26 May 2015

Accepted: 07 September 2015

Published: 02 October 2015

Citation:

Chery D, Lair V and Cassir M (2015)
Overview on CO₂ valorization:
challenge of molten carbonates.
Front. Energy Res. 3:43.
doi: 10.3389/fenrg.2015.00043

The capture and utilization of CO₂ is becoming progressively one of the significant challenges in the field of energetic resources. Whatever the energetic device, it is impossible to avoid completely the production of greenhouse gas, even parting from renewable energies. Transforming CO₂ into a valuable fuel, such as alcohols, CO, or even C, could constitute a conceptual revolution in the energetic bouquet offering a huge application domain. Although several routes have been tested for this purpose, on which a general panorama will be given here, molten carbonates are attracting a renewed interest aiming at dissolving and reducing carbon dioxide in such melts. Because of their unique properties, molten carbonates are already used as electrolytes in molten carbonate fuel cells; they can also provoke a breakthrough in a new economy considering CO₂ as an energetic source rather than a waste. Molten carbonates' science and technology is becoming a strategic field of research for energy and environmental issues. Our aim in this review is to put in evidence the benefits of molten carbonates to valorize CO₂ and to show that it is one of the most interesting routes for such application.

Keywords: CO₂ valorization, electrolysis, molten carbonates, carbon monoxide, carbon

The Problematic of CO₂ and Its Valorization

Global warming due to rising levels of greenhouse effect gases, such as atmospheric carbon dioxide, and energy consumption are the major challenges in the energetic field. Decreasing carbon dioxide emissions is a key issue but not the only one; thus, it is becoming compulsory to capture and reuse this gas in an efficient mode as a new source of fuels. There are different approaches to this stimulating problem.

Some Facts

Carbon dioxide is in the heart of fundamental processes over millions of years on Earth. It allows stocking solar energy through synthesis, and it is a key molecule for producing fossil fuels and, thus, it is an indicator of the consumption of energy from fossil fuels. Of course, the negative effect of CO₂ in the atmosphere is dramatic and contributes to a significant increase in the temperature of our planet, which is becoming alarming. Concentration of this gas is nowadays increasing by more than 2 ppm per year, reaching 400 ppm against 280 ppm in the preindustrial era. The challenge is to store and to transform the CO₂ into valuable chemicals and fuels along with a better understanding of the physicochemical properties and behavior of CO₂. This would be an extraordinary input in the development of sustainable energy.

Key Molecule in a New Energetic Economy

Carbon capture and storage (Sequestration) (CCS) is a potential method to allow the continued use of fossil-fueled power stations while preventing emissions of CO₂ from reaching the atmosphere.

Gas and coal (and biomass)-fired power stations can respond to changes in demand more readily than many other sources of electricity production, hence the importance of retaining them as an option in the energy mix (Boot-Handford et al., 2014).

Various technologies for the capture of CO₂ from fossil fuel-fired power plants are available. The four different capture methods are post-combustion, pre-combustion, oxy-combustion, and chemical looping combustion. Each technology has its own advantages and disadvantages and is at different stages of development (Spigarelli and Komar Kawatra, 2013). Recently, molten carbonates are emerging as challenging electrolytes for CO₂ capture (Cassir et al., 2012). In effect, molten carbonate fuel cells (MCFCs) can be used as CO₂ separator and concentrator while producing electricity from hydrocarbons fuels. According to calculations and some tests, using MCFC for carbon capture, the resulting SPECCA (Specific, Primary Energy Consumption for CO₂ avoided), is about 0.5 MJ kg⁻¹ CO₂, which is well below the value obtained with conventional post-combustion removal based on amines (Suguiira et al., 2003; Cassir et al., 2012).

A Large Panel of Transformation Media

In 2010, 12 carbon dioxide valorization recovery methods were identified by the Alcedim Company, whose activity lies at the interface of science and marketing (Figure 1).

CO₂ can be valorized with three main routes. The “No transformation” route will not be described in this review as it is out of the scope of this article. With a “Chemical CO₂ conversion” route, it is technically possible to use CO₂ as a carbon source for the synthesis of commodity products, from simple CO to liquid fuels and high-molecular-weight polymers (Hu et al., 2013). The electrochemical deposition route will be more detailed being our principal focus.

Biologic Transformation

Microalgae

Microalgae, due to their photosynthetic activity, could be used to capture and valorize the CO₂. Microalgae have the ability of fixing CO₂ directly from waste streams such as flue gas as well as

using nitrogen from the gas as a nutrient. Before microalgae can be converted into fuels, the biomass content has to be harvested and dried. The conversion can be carried out through thermochemical or biochemical conversion. The products synthesized depend on the algae or bacteria variety chosen and also on the operating conditions. Pharmaceutical industry already uses this route to produce food supplements (spirulina, β-carotene, etc.). Biofuels (biodiesel precursors, ethanol) are emerging. The US start-up SOLIX¹ has initiated commercialization of biofuel from CO₂ proceeding from combustion smokes.

Biocatalysis

It is the use of biochemical agents, as enzymes, to stimulate a chemical reaction and, thus, obtain products by using less drastic operating conditions than in heterogeneous or homogeneous catalysis. Inspired by nature, a large body of research has been devoted to new materials catalyzing CO₂ functionalization in either electrochemical or chemical ways. In 2009, the US start-up Carbon Science² has produced liquid fuels thanks to a prototype. The demonstration prototype uses Carbon Science innovative biocatalytic process to break down CO₂ and water and then combines carbon and hydrogen to form methanol, a liquid fuel. Enzymes from microorganisms transform CO₂ and H₂O to methane, methanol, and butanol. CO₂ can be captured by a biologic agent and then electroconverted to bicarbonate and formate (Karthikeyan et al., 2014).

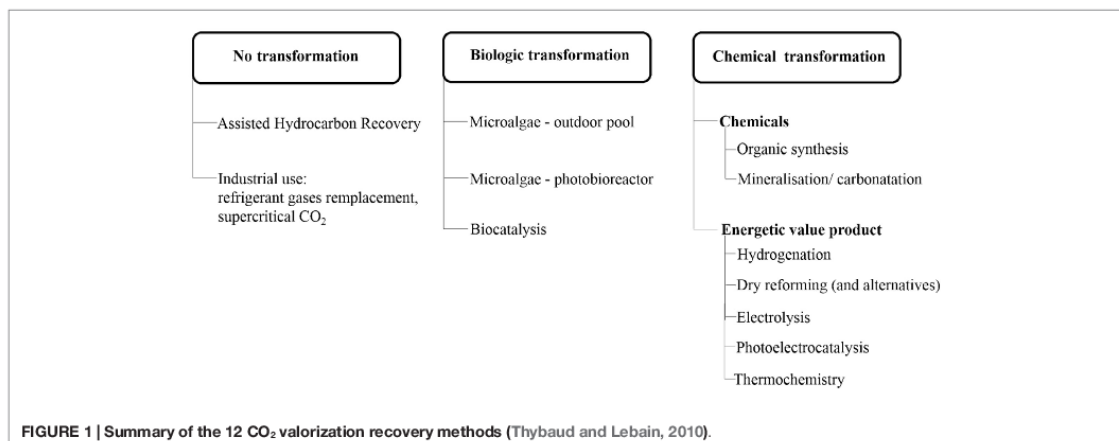
Chemical Transformation Energetic Value Product

Photonic energetic power source route

In the photonic energetic power source route, carbon dioxide reacts with photogenerated electrons in order to create an anion radical as intermediate species (Hu et al., 2013). Photoelectrochemical reduction of CO₂ requires photoelectrocatalysts combining a

¹ <http://www.solixbiosystems.com/>

² http://www.carbonsciences.com/view_news.php?id=41



semiconductor and a molecular catalyst. Lim et al. reported the use of four types of semiconductors: p-Si, p-GaAs, p-InP, and p-GaP. Metallic molecular catalysts used are mostly based on nickel, cobalt, ruthenium, and rhenium, whereas enzymes (dehydrogenase and pyridine) are the non-metallic molecular catalysts (Lim et al., 2014). CO₂ photoelectrocatalysis is feasible in gaseous phase or in aqueous solvent. In gaseous phase, the photocatalysts directly react on carbon dioxide and steam to produce synthetic or oxygenated hydrocarbons. Water dissociation and carbon dioxide reduction are realized at the same time. On the contrary, in the other system, water dissociation is physically separated from CO₂ reduction because the photocatalysts are integrated in a photoelectrochemical reactor. CO₂ and steam direct photocatalysis produces hydrocarbons and alcohols such as methanol, methane, carbon monoxide, and other compounds of alkene type or paraffin. Different photocatalytic CO₂ reduction systems exist, one of them is the photoactive metal-organic frameworks (MOFs) (Wang et al., 2015). MOFs' porosity facilitates CO₂ adsorption and, thus, increases the photocatalytic efficiency. Different photocatalysts have been investigated for their performance in photocatalytic CO₂ reduction (TiO₂, BiVO₄, BiWO₆, Zn₂GeO₄). Present investigations are developing less toxic catalysts. The challenge is to develop efficient photocatalysts that can reduce CO₂ under visible light, because currently most of them are only active in the UV region, and to design an efficient harnessing solar radiation reactor (optical fiber, monolith photoreactors, etc.) (Das and Wan Daud, 2014).

In atmospheric conditions, in a dielectric barrier discharge, syngas is produced, either by the conversion of a mixture of CO₂ and CH₄ or by CO₂ reduction in water (Ozkan et al., 2015).

Solar energy could be stored as formic acid which is electrochemically generated from CO₂; it is a viable solar fuel pathway. White et al. accomplished this transformation by semi-optimized indium-based electrolyser stack powered by a photovoltaic panel. They separated light absorption and CO₂ reduction through the use of a commercial solar panel (White et al., 2014).

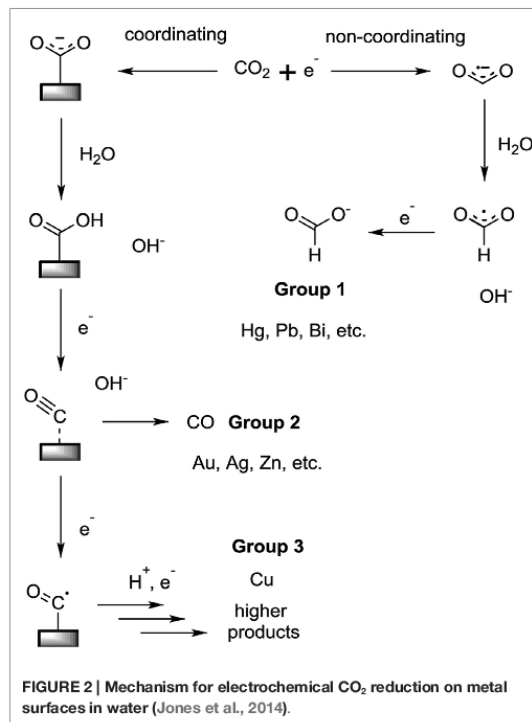
Another route to valorize the CO₂ is the use of plasma. Plasma permits to reform CO₂ by methane, providing a highly efficient fuel compared to thermocatalytic methods. But it is not commercially viable due to the higher energy plasma input. Carbon nanofibers along with syngas (H₂ + CO), traces of methanol, and some hydrocarbons (C₂H₂, allene) were produced by CO₂ reduction by plasma-assisted *in situ* decomposition of water. Mahammadunnisa et al. reported, for the first time, the simultaneous activation of carbon dioxide and water in a catalytic non-thermal plasma dielectric barrier discharge reactor operated under ambient conditions. Three different conditions were applied (plasma alone without catalyst, plasma with NiO/ γ -Al₂O₃, or plasma with Ni/ γ -Al₂O₃). The higher CO₂ conversion was due to synergy between plasma excitation of CO₂ molecule and catalytic action of NiO catalyst. Nickel-based catalysts are promising for H₂ and syngas production. Plasma alone is good for syngas formation. But for the reduction of CO to methane, NiO catalyst facilitates the conversion of CO into methane (Mahammadunnisa et al., 2013).

Ionic Liquids

Ionic liquids' (ILs) physicochemical properties make them very attractive for the CCS. Once separated from the atmosphere or exhaust flue, there are two options for the carbon dioxide: chemical transformation into useful products or into a form suitable for long-term storage. Long-term CO₂ storage is not perfect because the CO₂ absorption in ILs is reversible (increase in the viscosity leading to CO₂ and absorption rate diffusion restriction). Electrochemical transformation of carbon dioxide is achieved by direct electroreduction at noble metals, or at carbon electrodes (with a substantial overpotential for the last one); thus, yielding carbon dioxide radical anion (CO₂^{•-}), which then typically dimerizes in C₂O₄²⁻ or disproportionates in CO and CO₃²⁻. Also electroreduction could be achieved in more active metals, such as transition-based metal centers (Ni, Fe, Pd, Ru, Re, Rh) complexed with various ligands such as porphyrins, bipyridines, or phosphines; thus, yielding a variety of reduction products, most commonly carbon monoxide and onward products such as formic and oxalic acid but also extending to methanol and methane (hydrogen evolves at the same potentials required for CO₂ reduction). CO₂ electroreduction in RTILs (room temperature ionic liquids) allows long-term storage and produces valuable useful chemicals. The choice of RTILs and reaction conditions greatly influences the reduction products. Also, lower potential routes are available for CCS, which are indirect electrochemical reduction routes. The formation of peroxodicarbonate C₂O₆²⁻ by oxygen reduction to superoxide in RTILs is an example. Among hydrogen, nitrogen, and carbon monoxide, carbon dioxide and water have the highest solubility in an ionic liquid (C₄C₁-iPF₆) at 25°C. CO₂ is the most soluble in fluorinated IL. CO₂ can be collected from the ILs by pressure decreasing. Optimizing the design of the appropriate RTILs, as well as the electrode material, is compulsory to enhance the absorption and the reduction of CO₂ (Rees and Compton, 2011).

CO₂ Electrochemical Reduction in Aqueous Solutions

This process has been studied since the late 90s on metallic electrodes in aqueous solutions. It is depicted in **Figure 2**. The main products of CO₂ reduction are methane, ethylene, formate, carbon monoxide, and some alcohols (methanol, ethanol, and propanol). Copper is the most studied electrode, able to give a large panel of products (hydrocarbons and other products such as alcohols at a high current efficiency) when compared with other metals. Indeed, metals are divided into four groups for the CO₂ aqueous electrochemical reduction. Group 1 (Hg, Pb, Bi, In, Sn, Cd, Tl) binds the CO₂^{•-} intermediates and gives formate (or formic acid) as a product. Group 2 (Au, Ag, Zn, Ga, Pd) yields CO as the major product. Group 2 binds the CO₂^{•-} intermediate to varying degrees, but cannot reduce CO. Copper is the only commonly studied (for the CO₂ reduction) metal that falls into group 3. Copper binds the CO₂^{•-} intermediate and reduces the CO to higher reduction products such as hydrocarbons (methane, ethylene, etc.) and alcohols. The last group (Ni, Fe, Pt, and Ti) does not reduce CO₂ directly, strongly binding hydrogen to produce hydrogen only.



The pH of the solution impacts the CO₂ solubility as well as the first CO₂ reduction competition reaction, the hydrogen evolution reaction. The selection of the electrolyte is also a very important parameter for electrochemical reduction of carbon dioxide (Gatrell et al., 2007; Hori, 2008; Oloman and Li, 2008). Many researchers found that lower temperatures suppress hydrogen evolution and increase CO₂ reduction efficiency (Lote, 2014). High-pressure CO₂ electrolysis (till 60 atm) could be the most feasible method for achieving a commercial electrochemical process. The high current density and efficiency observed in this case on different electrodes are comparable with those obtained with high-temperature solid oxide electrolyzers.

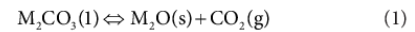
Molten Carbonates: Strategic Electrolytes

Physicochemical Properties

The interest of molten carbonates proceeds from their unique chemical and physical properties described by many authors (Yuh et al., 1995; Janz and Lorenz, 1961; Ward and Janz, 1965; Kojima et al., 2008; Lair et al., 2012). First of all, they cover a large domain of temperatures according to their nature and combinations, roughly from 450°C to more than 1,000°C. They are constituted either by single alkali carbonates, such as Li₂CO₃, Na₂CO₃, and K₂CO₃, with melting points of 730, 901, and 858°C, respectively, or more commonly by eutectic mixtures, Li₂CO₃-K₂CO₃ (62–38 mol%

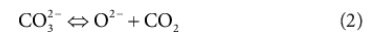
and 42.8–57.2 mol%), Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52–48 mol%), Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ (43.5–31.5–25 mol%), or Na₂CO₃-K₂CO₃ (58–42 mol%) with lower melting points, respectively, 488, 499, 501, 397, and 710°C (Janz and Lorenz, 1961; Sangster and Pelton, 1987). Their conductivities are another major feature depending on the nature of the alkali cation, knowing that smaller ions imply higher conductivity: for Li₂CO₃, Na₂CO₃, and K₂CO₃, the values are, respectively, 5.4, 2.8, and 2 S cm⁻¹ at 900°C (Tanase et al., 1987).

The self-ionization constant of a molten carbonate is characterized by the equilibrium:



With (l), (s), and (g) as the liquid, solid, and gas phase, respectively.

This equilibrium can be simplified in terms of a simple ionic form, and considering a molten carbonate as a strong electrolyte, the equilibrium can be given in an ionic form:



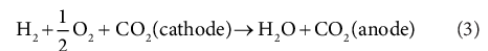
The oxoacidic concept derives from this equilibrium, where O²⁻ is an electron pair donor which is associated with an oxoacid CO₂ and forms an oxobase CO₃²⁻ (Flood and Forland, 1947; Yamada and Uchida, 1994). The oxoacidity can be fixed by imposing a carbon dioxide partial pressure or by adding oxides in the melt. High partial pressures of CO₂ represent, for instance, highly oxoacidic media.

Present Applications

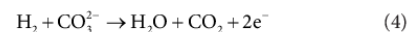
Fuel Cells

Molten Carbonate Fuel Cells

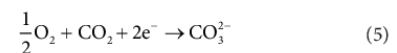
If molten carbonate media have gained their reputation, it is surely due to their use in MCFCs that have nowadays reached an advanced state of maturity and a first step toward commercial market entry (Cassir et al., 2012). In the last 3 years, more power has been produced by MCFCs, between 70 and 100 MW/year, than with any other fuel cells, including polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs), used for transport and, in particular, electric vehicles. The global cell reaction in an MCFC is the following:



CO₂ formed at the anode is recycled and consumed at the cathode. The fuel introduced in the anode compartment is H₂, resulting from natural gas conversion usually by reforming. The anode reaction is:



The oxidant introduced at the cathode side is constituted by a mixture of air and CO₂. The cathode reaction is:



Hybrid Direct Carbon Fuel Cell

Direct oxidation of carbon in a fuel cell is an old dream of the industrial revolution where cities were polluted by CO₂ emission. Nevertheless, due to advances in electrochemical kinetics, it is only in the recent years that impressive progress has been realized in direct carbon fuel cells (DCFCs), which is an important issue the important resources in carbon spread all over the world. In a DCFC, a carbon fuel (pyrolysis of biofuels, farming products, etc.) is oxidized at the anode with an energy produced per unit volume four times higher than with methane (Zecevic et al., 2004). In such devices, molten carbonates may have two roles, either directly as the electrolyte or as a carrier of carbon fuel, acting also as an electrochemical mediator for the oxidation process, in the anode reservoir of a hybrid direct carbon fuel cell (HDFC), with a solid oxide electrolyte (Irvine et al., 2006; Pointon et al., 2006; Nabae et al., 2008).

Hybrid Fuel Cells (MCFC/SOFC)

Another kind of hybrid fuel cells presenting a growing interest is constituted by an electrolyte combining solid oxides with molten carbonates (Benamira et al., 2011, 2012). Oxide ions are mostly responsible for the conductivity in the oxide phase and carbonates in the carbonate phase. These composites form highly disordered interfacial regions between the oxide phase and the carbonate phase (Zhu et al., 2010).

Carbon, Capture and Storage, CCS in Molten Carbonates

The molten carbonate fuel cell system can be considered as a CO₂ separator and concentrator because CO₂ can be transferred from the cathode to the anode stream while producing electricity from fuels at the anode side. CO₂ can be extracted from the flue gas of a combined cycle power plant while generating electricity, avoiding loss in plant efficiency and consequent increase in primary energy consumption. It is clear that MCFC is an interesting device for CCS, but its effectiveness still has to be proven against the other present technologies for CO₂ emission mitigation (Spigarelli and Komar Kawatra, 2013). Theoretically, MCFCs can reach 90% CO₂ separation efficiency while producing electricity at high generation efficiency. In fact, some systems are under investigation and seem to have interesting features (Sugaira et al., 2003; Wade et al., 2007). Small power plants of 10–20 Mton CO₂ per year are feasible and can find more immediate implementation. Nevertheless, although the potential market is enormous, the present capacity for producing MCFCs at the level of larger power plants of more than 100 Mton CO₂ per year is not yet possible.

High-Temperature CO₂ Electrolysis

General Features

It is well known that high-temperature electrolysis requires less electrical energy but higher thermal energy; however, as thermal energy is cheaper, electrolysis processes are favored at high temperature (Chery et al., 2015). This question is crucial in water steam electrolysis, which is thoroughly investigated in solid oxide electrolyzers (Bradley et al. 2004). Recently, it has been shown

that CO₂ electrolysis is also feasible in such devices. Bidrawn et al. have shown that an SOE system operating under CO–CO₂ atmosphere exhibited a total cell impedance of 0.36 Ω cm², its efficiency is similar to that of water electrolysis (Bidrawn et al., 2008). The feasibility of such processes in ceramic electrolyzers has been investigated in view of NASA's future exploration of Mars, aiming at converting CO₂ from the Mars atmosphere into life-supporting oxygen and oxidant/propellant fuel (Washman, 2003). The reduction of CO₂ into CO, at typically 800–900°C, can be associated to water electrolysis into H₂ in a so-called co-electrolysis process producing syngas: H₂ + CO. The durability of these types of electrolysis devices is still under study. In any case, it would be interesting to explore the same electrochemical approach at lower temperatures to avoid the drastic corrosion of the materials. Molten carbonates with lower operation temperatures, from 600 to 650°C, and allowing a high solubility of CO₂ within the molten electrolyte, are very interesting candidates to combine the benefits of high temperature, but not too high, with the reactivity of CO₂ in a liquid medium.

Electrolysis in Molten Carbonates

Before introducing molten carbonates, it should be outlined that electroreduction of CO₂ into C has been evidenced in molten chlorides, i.e., NaCl–KCl eutectic; the reduction mechanism has been studied by cyclic voltammetry at a gold electrode, showing a three-step reaction, the first one involving a radical intermediary species, CO₂^{•-}; the second formation of CO; and the third elemental carbon (Novoselova et al., 2007, 2008; Ijije et al., 2014). The production of C by electroreduction of CO₂ in LiCl–Li₂O or CaCl₂–CaO has also been depicted by other authors (Otake et al., 2013).

In the last decade, there is a growing and significant attention on electrolysis processes in molten carbonates with different goals, from water electrolytic transformation into hydrogen, which can also be extended to water and CO₂ coelectrolysis yielding syngas, to CO₂ electroreduction into C or CO in view of producing CH₄ as a second step. The main attractiveness of such melts is their capability of solubilizing carbon dioxide, from single alkali molten carbonates to a variety of carbonate eutectics (Claes et al., 1996, 1999; Chery et al., 2014). **Table 1** shows some solubility data extracted from the literature, showing a relatively high solubility. Nevertheless, it is clear that the values obtained depend on the technique used and on the experimental procedure. In view of the important applications of CO₂ in molten media (capture and valorization), a new set of reliable data is urgently required.

CO₂ properties in molten carbonates have been analyzed early in the literature. Peelen et al. have given some useful characteristics on the CO₂/CO redox system in Li–K carbonate eutectic, finding a simple charge transfer and evaluating the square root of the diffusion constant and the solubility $S\sqrt{D}$ (Peelen et al., 1997). Claes et al. have found by a manometric technique that CO₂ solubility was higher than predicted, attributing this fact to the production of C₂O₄²⁻ by the reaction of CO₂ with the carbonate melt (Claes et al., 1996, 1999). Other authors have also detected the reduction of CO₂ directly or as a rate-limiting species in oxygen reduction (Yamada et al., 1995). Nevertheless,

TABLE 1 | Solubility of CO₂ in molten carbonates.

Determination technique	Molten carbonate eutectics	T (°C)	Solubility × 10 ⁻² (mol l ⁻¹ atm ⁻¹)	Reference
Elution	Li-K	806	21.2	Kanai et al. (2013)
Manometry	Na-K	800	18.3	Claes et al. (1996)
Elution	Li-Na-K	701	20.2	Kanai et al. (2013)
Potentiometric titration	Li-Na-K	700	9.5	Claes et al. (1999)
Impedance spectroscopy	Li-Na-K	700	12	Broers (1969)

processing this molecule into valuable fuels by electrolysis is a more recent challenge. The literature pointing out the feasibility and interest of electroreduction of CO₂ in molten carbonates into elemental C or CO is recent and significant, but is lacking a systematic approach and rigorous data (Groult et al., 2003, 2006; Kaplan et al., 2002, 2010; Le Van et al. 2009; Yin et al., 2013; Chery et al., 2014, 2015; Ijije et al., 2014). Kaplan et al. and Groult et al. were the first in conceiving the conversion of CO₂ in molten carbonates into energy-storage materials (Groult et al., 2003; Kaplan et al., 2002). These authors obtained carbon nanopowders by electrochemical reduction of CO₂ in Li-Na-K carbonates at 450°C, a relatively low temperature, on nickel and glassy carbon. The amorphous carbon obtained had a high specific surface area (450–850 m² g⁻¹) and was tested for lithium-ion intercalation in view of its application in batteries (Groult et al., 2006). Ge et al. used an inert platinum anode and a tungsten cathode CO₂ into amorphous carbon and oxygen in molten LiCl–Li₂CO₃ salt at 700°C (Ge et al., 2015). Yin et al. also used the ternary carbonate eutectic at 500°C, with a Ni cathode and a SnO₂ anode, captured and converted carbon dioxide into a carbon material, exhibiting high BET surface areas of more than 400 m² g⁻¹; SnO₂ anode was found efficient for oxygen production (Yin et al., 2013). In similar conditions, but optimizing the electrolysis cell voltage and over a temperature range of 450–650°C, Tang et al. obtained carbon powder at 450°C with a low energy consumption of 35.6 kWh, a current efficiency of 87.86%, and under a cell voltage of 3.5 V (Tang et al., 2013). Over the production of carbon in molten salts, Ijije et al. developed a review including electrolysis in molten chlorides and molten carbonates (Ijije et al., 2014).

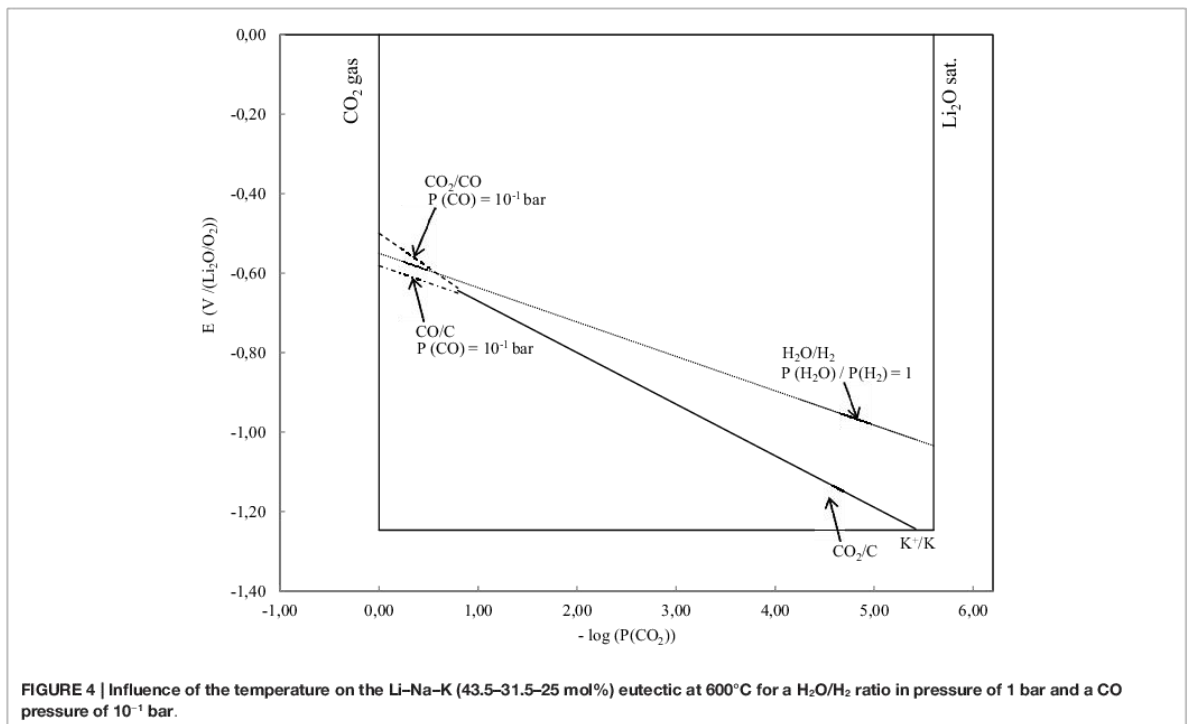
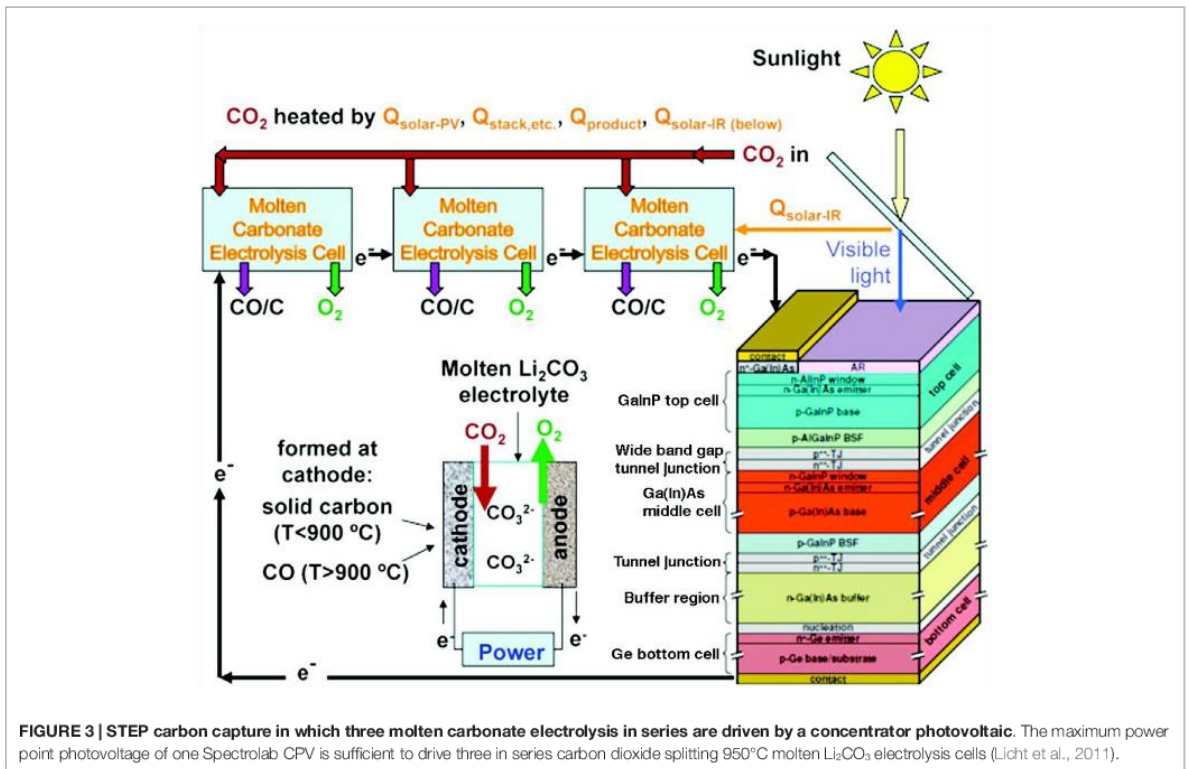
Another route was tested by Kaplan et al. focusing on the conversion of carbon dioxide into carbon monoxide by continuous electrolysis in Li₂CO₃ at 900°C using a titanium cathode and graphite anode; these authors obtained current densities superior to 100 mA cm⁻² (Kaplan et al., 2010). Licht and his coworkers (Licht, 2009, 2011; Licht et al., 2011, 2013) explored the concept of a large-scale development of CO₂ electrolyzers combining the production of CO or C with solar thermal energy. Evidence was given on the feasibility of producing valuable molecules, such as CO and C, with a solar efficiency reaching 50% using the so-called STEP (Solar Thermal Electrochemical Production) process. **Figure 3** shows the capability of driving three in series molten carbonate electrolysis (Li₂CO₃) with only the maximum power point photovoltage of one Spectrolab CPV (Licht et al., 2011). According to the electrolysis temperature, either C ($T < 900^\circ\text{C}$) or CO ($T > 950^\circ\text{C}$) is formed.

Apart from CO₂ electrochemical reduction, another important rising application of molten carbonates is water

electrolysis yielding hydrogen and oxygen. Hu et al. have very recently given the proof of concept of such approach. CO₂ valorization can also be combined with water transformation into H₂ through coelectrolysis of CO₂ and CO in order to produce syngas (Hu et al., 2014). Another possible goal with a significant importance in the present energetic field would also be the production of CH₄ through methanation reactions (CO₂ + 4H₂ → CH₄ + 2H₂O; CO + 3H₂ → CH₄ + H₂O). High-temperature electrolysis of CO₂ is probably one of the very promising routes for valorizing this molecule into CO. This benefit could be enhanced by water electrolysis leading to the combination between CO and H₂. The possibility of producing graphite, used also as a fuel in the direct carbon fuel cell (DCFC), is then possible as well.

Although the proof of concept of high-temperature electrolysis processes in molten carbonates has been proven up to a certain level, chemistry and electrochemistry of molten carbonates is complex and requires a deeper understanding, scarcely existing in the present literature, in order to optimize the materials and operation conditions, from the nature and conductivity of the electrolyte to the electrocatalytic properties of the electrodes. Thus, it is compulsory to select the carbonate melt and the precise running conditions according to the required process. For example, succeeding in preparing CO or C, at lower potentials and temperatures (avoiding deterioration of the materials and the cell), is beneficial from an energetic point of view and requires a thorough comparison of the main molten carbonate eutectics. In this sense, we have focused our efforts in two recent articles on a thorough analysis of the electrochemical behavior of CO₂ in different molten carbonate eutectics, from a thermodynamic predictive approach and an experimental one (Chery et al., 2014, 2015). Some significant results concerning this approach will be given.

Figure 4 depicts a potential oxoacidity diagram of the ternary molten carbonate eutectic at two temperatures. The full comprehension of such diagrams with an explanation of all the selected conditions can be found in the literature (Chery et al., 2015). All the potentials are referred to Li₂O/O₂ system. The oxoacidity domain is limited on the oxoacidic side by a P(CO₂) pressure, arbitrarily taken as 1 atm. (higher pressures can be also selected) and on the oxobasic side by the precipitation of the less soluble oxide among the three alkali cations of the melt: Li₂O. The oxidation limit of the diagram is always due to the oxidation of oxide ions into molecular oxygen in this specific case (or other species such as peroxide or superoxide ions under different melts and conditions). The direct reduction of CO₂ into elemental carbon may occur only at relatively oxobasic media, with P(CO₂) < 10⁻³ atm, which is not realistic under



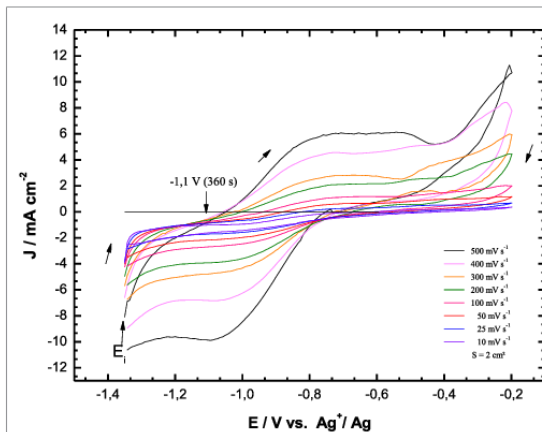


FIGURE 5 | Cyclic voltammograms of CO₂ reduction at a gold electrode in Li-Na-K at 600°C after a short pre-electrolysis of 360 s at -1.1 V vs. Ag⁺/Ag under 100% CO₂. Surface area of 2 cm².

high partial pressures of CO₂ required for the desired application. At higher values of P(CO₂), thermodynamically the most favorable phenomenon is the electroreduction of CO₂ into CO, this tendency being increased at P(CO₂) = 1 atm. The second reduction step, occurring at lower potentials, is the reduction of CO into C. This is only one example of how thermodynamic diagrams allow predicting the conditions in which the electrochemical processes might occur. Of course, useful in high-temperature electrochemistry (where reactions are favored thermodynamically), this vision does not take into account kinetics, which can be analyzed through cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy. **Figure 5** shows cyclic voltammograms relative to CO₂ in the same ternary eutectic at a gold flag electrode at 600°C, under P(CO₂) = 1 atm. The three-electrode setup associating the gold working electrode with a gold auxiliary electrode and an Ag⁺/Ag reference was fully described in the literature (Chery et al., 2014). A slight pre-electrolysis, carried out during 360 s at -1.1 V vs. Ag⁺/Ag, was found to be important for conditioning the working gold electrode. The potential scan was initiated from the pre-electrolysis potential up to -0.2 V vs. Ag⁺/Ag and then reverses until reaching -1.35 V vs. Ag⁺/Ag. The reduction peak around -1.1 V vs. Ag⁺/Ag depicts the global reduction of CO₂ into CO (2CO₂+2 e⁻ = CO + CO₃²⁻). This peak is at least a combination

References

- Benamira, M., Ringuedé, A., Albin, V., Vannier, R.-N., Hildebrandt, L., Lagergren, C., et al. (2011). Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: I - a thermal, structural and morphological insight. *J. Power Sources* 196, 5546–5554. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.02.004
- Benamira, M., Ringuedé, A., Albin, V., Vannier, R.-N., Hildebrandt, L., Lagergren, C., et al. (2012). Gadolinia-doped ceria mixed with alkali carbonates for SOFC applications: II - an electrochemical insight. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 19371–19379. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.062

of two reactions: the first forming an unstable species which is up to now undetermined: CO₂⁻: 2 CO₂+ 2 e⁻ = 2 CO₂⁻ (Peelen et al., 1997), CO₂²⁻ (Novoselova et al., 2008), C₂O₃²⁻ (Sangster and Pelton, 1987), or C₂O₄²⁻? The second step is the reduction of the unstable species into CO, i.e., 2 CO₂⁻ = CO + CO₃²⁻. The oxidation roughly shows a peak around -0.8 V vs. Ag⁺/Ag, which is probably the reoxidation of CO, and another around -0.5 V vs. Ag⁺/Ag, which might be attributed to the reoxidation of adsorbed CO. More insight is given in the literature (Chery et al., 2014), but no sharp conclusion can be given on the mechanistic process. According to the evolution of the CO₂ peak with the scan rate, the reduction potential is slightly moved toward negative potentials, showing a rapid to quasi-rapid system. It should be noted that the same system when using another electrolyte, for instance Li-K, appears slower (Chery et al., 2014). Thus, the properties of the system depend on the nature of the electrolyte and, of course, the electrocatalytic properties of the electrode. Analysis of the reduction peak also shows that it is diffusion-limited.

Conclusion

Among the different techniques used for the valorization of carbon dioxide, electrochemical reduction through electrolysis processes has an important position because it is a relatively low-cost technique that is beginning to be associated with renewable energies, such as solar. Moreover, the variety of electrolytic media plays in favor of this approach. High-temperature electrolysis, either with solid oxides or molten salts, appears as interesting from an electrocatalytic and energetic viewpoint. As the MCFCs electrolytes state of art, molten carbonates are able to capture and dissolve CO₂; thus, they are very favourable media for transforming this greenhouse effect gas into valuable chemicals and/or fuels. A rational use of molten carbonates requires a perfect control of the properties and reactivity on CO₂ in such melts, in order to optimize the electrolysis process, making it more efficient and less expensive. This field is very attractive from both scientific and technological sides. It is one of the significant challenges in the energetic and environmental field.

Acknowledgments

The authors acknowledge the French Program “Défi ENRS – Projets Exploratoires Émergence CO₂” for financial support. This work was also supported by the French program PLENEX ANR-11-EQPX-0-01.

- Bidrawn, F., Kim, G., Gorre, G., Irvine, J. T. S., Vohs, J. M., and Gorte, R. J. (2008). Efficient reduction of CO₂ in a solid oxide electrolyser. *Electrochem. Solid-State Lett.* 11, B167–B170. doi:10.1149/1.2943664
- Boot-Handford, M. E., Abanades, J. C., Anthon, E. J., Blunt, M. J., Brandani, S., Mac Dowell, N., et al. (2014). Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.* 7, 130. doi:10.1039/C3EE42350F
- Bradley, J., Irvine, J. T. S., and Lakeman, J. B. (2004). Electricity producing fuel cell or battery device. *Brit. Patent Appl.* GB0426879.3, WO2006061639.
- Broers, G. H. J. (1969). *Survey of Basic Research on Fuel Cells with Fused Carbonate Electrolytes*. Appeldoorn: Central Technisch Instituut TNO.

- Cassir, M., McPhail, S., 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 Energy* 37, 19345. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.006
- Chery, D., Albin, V., Lair, L., and Cassir, M. (2014). Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 12330. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.113
- Chery, D., Lair, V., and Cassir, M. (2015). CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view. *Electrochim. Acta* 160, 74–81. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.216
- Claes, P., Moyaux, D., and Peeter, D. (1999). Solubility and solvation of carbon dioxide in the molten Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ (43.5:31.5:25.0 mol-%) eutectic mixture at 973 K I. Experimental part. *Eur. J. Inorg. Chem.* 4, 583–588. doi:10.1002/(SICI)1099-0682(199904)1999:4<583::AID-EJIC583>3.3.CO;2-P
- Claes, P., Thirion, B., and Gilbert, J. (1996). Solubility of CO₂ in the molten carbonate Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol%) eutectic mixture at 800°C. *Electrochim. Acta* 41, 141. doi:10.1016/0013-4686(95)00278-M
- Das, S., and Wan Daud, W. M. A. (2014). Photocatalytic CO₂ transformation into fuel: a review on advances in photocatalyst and photoreactor. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39, 765–805. doi:10.1016/j.rser.2014.07.046
- Flood, H., and Forland, T. (1947). The acid and basic properties of oxides. *Acta Chem. Scand.* 1, 592–604. doi:10.3891/acta.chem.scand.01-0781
- Gattrell, M., Gupta, N., and Co, A. (2007). Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas. *Energy Convers Manag.* 48, 1255–1265. doi:10.1016/j.enconman.2006.09.019
- Ge, J., Hu, L., Wang, W., Jiao, H., and Jiao, S. (2015). Electrochemical conversion of CO₂ into negative electrode materials for Li-ion batteries. *ChemElectroChem.* 2, 224–230. doi:10.1002/celec.201402297
- Groult, H., Kaplan, B., Komaba, S., Kumagai, N., Gupta, V., Nakajima, T., et al. (2003). Lithium insertion into carbonaceous anode materials prepared by electrolysis of molten Li-K-Na carbonates. *J. Electrochem. Soc.* 150, G67–G75. doi:10.1149/1.1531490
- Groult, H., Kaplan, B., Lantelme, F., Komaba, S., Kumagai, N., Yashiro, H., et al. (2006). Preparation of carbon nanoparticles from electrolysis of molten carbonates and use as anode materials in lithium-ion batteries. *Solid State Ionics.* 177, 869–875. doi:10.1016/j.ssi.2006.01.051
- Hori, Y. (2008). "Electrochemical CO₂ reduction on metal electrode," in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 42, eds C. G. Vayenas, R. E. White, and M. E. Gamboa-Aldeco (New York: Springer), 89.
- Hu, B., Guild, C., and Suib, S. L. (2013). Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products (review). *J. CO₂ Utilization.* 1, 18–27. doi:10.1016/j.jcou.2013.03.004
- Hu, L., Rexed, I., Lindbergh, G., and Lagergren, C. (2014). Electrochemical performance of reversible molten carbonate fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* 39, 12323–12329. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.144
- Ijije, H. V., Lawrence, R. C., and Chen, G. Z. (2014). Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications. *RSC Adv.* 4, 35808–35817. doi:10.1039/C4RA04629C
- Irvine, J. T. S., Bradley, J. L., Lakeman, J. B. (2006). A fuel cell, WO2006061639-A2.
- Janz, G. J., and Lorenz, M. R. (1961). Electrical conductance cell assembly for precise measurements with carbonates, oxides, and fluorides up to 1000°C. *Rev. Sci. Instrum.* 32, 130–133. doi:10.1063/1.17172
- Jones, J. P., Surya Prakash, G. K., and Olah, G. A. (2014). Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends. *Int. J. Chem.* 54, 1451–1466. doi:10.1002/ijch.201400081
- Kanai, Y., Fukunaga, K.-I., Terasaka, K., and Fujioka, S. (2013). Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column. *Chem. Engineering Sc.* 100, 153–159. doi:10.1016/j.ces.2012.11.029
- Kaplan, B., Groult, H., Barhoun, A., Lantelme, F., Nakajima, T., Gupta, V., et al. (2002). Synthesis and structural characterization of carbon power by electrolytic reduction of molten Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃. *J. Electrochem. Soc.* 149, D72–D78. doi:10.1149/1.146464884
- Kaplan, V., Wachtel, E., Gartsman, K., Feldman, Y., and Lubomirsky, I. (2010). Conversion of CO₂ to CO by electrolysis of molten lithium carbonate. *J. Electrochem. Soc.* 157, B552–B556. doi:10.1149/1.3308596
- Karthikeyan, C., Rajeswari, S., Maruthamuthu, S., Subramanian, K., and Rajagopal, G. (2014). Biogenic ammonia for CO₂ capturing and electrochemical conversion into bicarbonate and formate. *J. CO₂ Utilization.* 6, 53–61. doi:10.1016/j.jcou.2014.03.004
- Kojima, T., Miyazaki, Y., Nomura, K., and Tanimoto Density, K. (2008). Surface tension, and electrical conductivity of ternary molten carbonate system Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ and methods for their estimation. *J. Electrochem. Soc.* 155, F150–F156. doi:10.1149/1.2917212
- Lair, V., Albin, V., Ringuedé, A., and Cassir, M. (2012). Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten Li₂CO₃-K₂CO₃ modified by additives. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 19357–19364. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.153
- Le Van, K., Groult, H., Lantelme, F., Dubois, M., Avignant, D., Tressaud, A., et al. (2009). Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates. *Electrochim. Acta* 54, 4566–4573. doi:10.1016/j.electacta.2009.03.049
- Licht, S. (2009). STEP (solar thermal electrochemical photo) generation of energetic molecules: a solar chemical process to end anthropogenic global warming. *J. Phys. Chem. C* 113, 16283–16292. doi:10.1021/jp9044644
- Licht, S. (2011). Efficient solar-driven synthesis, carbon capture, and desalination, STEP: solar thermal electrochemical production of fuels, metals, bleach. *Adv. Mater.* 23, 5592–5612. doi:10.1002/adma.201103198
- Licht, S., Cui, B., and Wang, B. (2013). STEP carbon capture – the barium advantage. *J. CO₂ Utilization.* 2, 58–63. doi:10.1016/j.jcou.2013.03.006
- Licht, S., Wang, B., and Wu, H. (2011). STEP—a solar chemical process to end anthropogenic global warming. II: experimental results. *J. Phys. Chem. C* 115, 11803–11821. doi:10.1021/jp111781a
- Lim, R. J., Xie, M., Sk, M. A., Lee, J.-M., Fisher, A., Wang, X., et al. (2014). A review on the electrochemical reduction of CO₂ in fuel cells, metal electrodes and molecular catalysts. *Catal. Today.* 233, 169–180. doi:10.1016/j.cattod.2013.11.037
- Lote, D. A. (2014). Literature Survey on Electrochemical Reduction of CO₂. *Int. J. Electronic Electrical Eng.* 7, 341–346. International Research Publication House.
- Mahammadunnisa, S., Reddy, E. L., Ray, D., Subrahmanyam, C., and Whitehead, J. C. (2013). CO₂ reduction to syngas and carbon nanofibers by plasma assisted in situ decomposition of water. *Int. J. Green Gas Controm.* 16, 361–363. doi:10.1016/j.jggc.2013.04.008
- Nabae, Y., Pointon, K. D., and Irvine, J. T. S. (2008). Electrochemical oxidation of solid carbon in hybrid DFC with solid oxide and molten carbonate binary electrolyte. *Energy Environ. Sci.* 1, 148–155. doi:10.1039/B804785E
- Novoselova, I. A., Oliynyk, N. F., and Volkov, S. V. (2007). "Electrolytic production of carbon nano-tubes in chloride-oxide melts under carbon dioxide pressure," in: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials SE*, eds T. N. Veziroglu, S. Zaginaichenko, D. Schur, B. Baranowski, A. Shpak, V. Skorokhod, et al. (Springer), 459–465. [Internet]. doi:10.1007/978-1-4020-5514-0_57
- Novoselova, I. A., Oliynyk, N. F., Voronina, A. B., and Volkov, S. V. (2008). Electrolytic generation of nano-scale carbon phases with framework structures in molten salts on metal cathodes. *Z. Naturforsch A Phys. Sci.* 63, 467–474. doi:10.1515/zna-2008-7-814
- Oloman, C., and Li, H. (2008). Electrochemical processing of carbon dioxide. *ChemSusChem* 1, 385. doi:10.1002/cssc.200800015
- Otake, K., Kinoshita, H., Kikuchi, T., and Suzuki, R. O. (2013). CO₂ gas decomposition to carbon by electro-reduction in molten salts. *Electrochim. Acta* 100, 293–299. doi:10.1016/j.electacta.2013.02.076
- Ozkan, A., Dufour, T., Arnould, G., De Keyser, P., Bogaerts, A., and Reniers, F. (2015). CO₂-CH₄ conversion and syngas formation at atmospheric pressure using a multi-electrode dielectric barrier discharge. *J. CO₂ Utilization.* 9, 74–81. doi:10.1016/j.jcou.2015.01.002
- Peelen, W. H., Hemmes, K., and de Wit, J. H. (1997). CO₂ reduction in molten 62/38 mol% Li/K carbonate mixture. *Electrochim. Acta* 43, 763–769. doi:10.1016/S0013-4686(97)00141-2
- Pointon, K. D., Lakeman, B., Irvine, J. T. S., Bradley, J., and Jain, S. (2006). The development of a carbon air semi fuel cell. *J. Power Sources* 162, 750–756. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.07.023
- Rees, N. V., and Compton, R. G. (2011). Electrochemical CO₂ sequestration in ionic liquids; a perspective (minireview). *Energy Environ. Sci.* 4, 403–408. doi:10.1039/C0EE00580K
- Sangster, J. M., and Pelton, A. D. (1987). "Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salts Systems," in *Special Report to the Phase Equilibria Program* (Westerville, OH: American Ceramic Society), 4–231.

- Spigarelli, P. B., and Komar Kawatra, S. (2013). Opportunities and challenges in carbon dioxide capture (review). *J. CO₂ Utilization*. 1, 69–87. doi:10.1016/j.jcou.2013.03.002
- Sugira, K., Takei, K., Tanimoto, K., and Miyazaki, Y. (2003). The carbon dioxide concentrator by using MCFC. *J. Power Sources* 118, 218–227. doi:10.1016/S0378-7753(03)00084-3
- Tanase, S., Miyazaki, Y., Yanagida, M., Tanimoto, K., and Kodama, T. (1987). "Numerical formulation of electrical conductance data of molten alkali carbonates", in *Progress Batteries & Solar Cells*, 6th Edn, eds A. Kozawa, H. Shimotake, and E. Voss (Cleveland, OH: JEC Press), 195.
- Tang, D., Yin, H., Mao, X., Xiao, W., and Wang D. H. (2013). Effects of applied voltage and temperature on the electrochemical production of carbon powders from CO₂ in molten salt with an inert anode. *Electrochim Acta*. 114, 567–73. doi:10.1016/j.electacta.2013.10.109
- Thybaud, N., and Lebain, D. (2010). *Panorama des voies de valorisation du CO₂. Report of the French Agency. ALCIMED, ADEME "Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie"*. http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/72052_rapport_ademe_version_finale.pdf
- Wade, J. L., Lackner, K. S., and West, A. C. (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, C.-C., Zhang, Y.-Q., Li, J., and Wang, P. (2015). Photocatalytic CO₂ reduction in metal-organic frameworks: a mini review. *J. Mol. Struct.* 1083, 127–136. doi:10.1016/j.molstruc.2014.11.036
- Ward, A. T., and Janz, G. J. (1965). Molten carbonate electrolytes: electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures. *Electrochim. Acta* 10, 849–857. doi:10.1016/0013-4686(65)80048-2
- Washman, E. D. (2003). *Electrolytic Reduction of CO₂ to O₂ and CO for ISRU with High Conductivity Solid Oxide Electrolytes*. NASA Report Contract No. NAG 10-303.
- White, J. L., Herb, T. J., Kaczur, J. J., Majsztrik, W. P., and Bocarsly, A. B. (2014). Photons to formate: efficient electrochemical solar energy conversion via reduction of carbon dioxide. *J. CO₂ Utilization*. 7, 1–5. doi:10.1016/j.jcou.2014.05.002
- Yamada, K., Nishina, T., and Uchida, I. (1995). Kinetic study of oxygen reduction in molten Li₂CO₃-Na₂CO₃ under pressurized conditions. *Electrochim. Acta* 12, 1927–1932. doi:10.1016/0013-4686(94)00328-X
- Yamada, K., and Uchida, I. (1994). In-situ formation process of LiCoO₂ in the molten lithium-potassium carbonate eutectic at 923 K. *Chem. Lett.* 2, 299–302. doi:10.1246/cl.1994.299
- Yin, H., Mao, X., Tang, D., Xiao, W., Xing, L., Zhu, H., et al. (2013). Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis. *Energy Environ. Sci.* 6, 1538–1545. doi:10.1039/C3EE24132G
- Yuh, C., Johnsen, R., Farooque, M., and Maru, H. (1995). Status of carbonate fuel cell materials. *J. Power Sources* 56, 1–12. doi:10.1016/0378-7753(95)80001-W
- Zecevic, S., Patton, E. M., and Parhami, P. (2004). Carbone air fuel without a reforming process. *Carbon N. Y.* 42, 1983–1993. doi:10.1016/j.carbon.2004.03.036
- Zhu, L., Wang, Y., Fang, Z., Sun, Y., and Huang Q. (2010). An effective heat dissipation method for densely packed solar cells under high concentrations. *Solar Energy Mater Solar Cells*. 94, 133–140. doi:10.1016/j.solmat.2009.08.014

Conflict of Interest Statement: 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 © 2015 Chery, 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) or licensor 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.

Chapitre II :

Etude

thermodynamique prévisionnelle

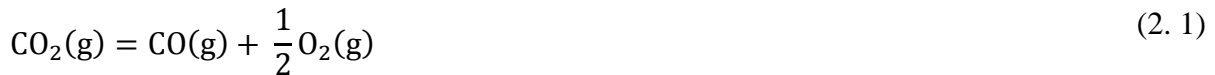
Les carbonates alcalins fondus sont déjà utilisés par plusieurs équipes de recherche [1]–[6] pour réduire le dioxyde de carbone en carbone. Certains chercheurs [7]–[13] se sont aussi intéressés à la réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone dans les carbonates alcalins fondus.

La question qui se pose à ce stade est en quoi la réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone est-elle plus intéressante, plus rentable et potentiellement plus efficace dans les carbonates fondus ? Avant d'étudier expérimentalement la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en carbone ou en monoxyde de carbone, il est nécessaire de s'assurer de sa faisabilité d'un point de vue thermodynamique. C'est cet aspect que nous développons dans ce chapitre. L'objectif principal est de mettre en évidence l'influence de paramètres intensifs sur cette réduction afin de prévoir les conditions expérimentales les plus favorables à la formation du CO tout en évitant la formation de carbone, par réduction électrochimique du CO₂. Nous présentons dans ce chapitre la méthodologie suivie pour l'établissement des diagrammes potentiel-oxoacidité dans des carbonates fondus purs ou en mélange. Puis, une comparaison systématique des diagrammes obtenus pour plusieurs eutectiques de carbonates selon différentes conditions expérimentales, notamment de température ou de pression, est menée afin d'apporter des éléments de réponse à la problématique de la réduction du dioxyde de carbone dans ces carbonates alcalins fondus. La variation de paramètres intensifs (pression, température, composition) permet d'appréhender la stabilité des espèces provenant de la réduction de CO₂ (limitées à CO et C pour notre étude) et de sélectionner l'eutectique le plus adéquat pour produire l'une ou l'autre des espèces carbonées [8], [13]–[16]. Nous nous intéressons aussi dans ce travail prévisionnel à la réduction de l'eau en hydrogène et à la possibilité de réaliser une co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone.

I. Intérêt de l'électrolyse à haute température

Le développement de moyens durables, propres et compétitifs de valorisation du dioxyde de carbone par réduction est envisageable pour répondre à l'accumulation du dioxyde de carbone dans l'atmosphère. La transformation du dioxyde de carbone par électrolyse à température élevée apparaît comme une solution intéressante d'un point de vue énergétique et environnemental.

La réduction du dioxyde de carbone peut être schématisée par les réactions suivantes :



Nous pouvons aussi envisager la réduction du dioxyde de carbone directement en carbone graphite selon la réaction :



Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons, principalement, à la possibilité de former du monoxyde de carbone CO. L'objectif est de pouvoir utiliser ce gaz par la suite comme combustible dans une pile à combustible fonctionnant à haute température par exemple. Pour cette raison, nous allons étudier les grandeurs thermodynamiques relatives à l'équation (2.1) en fonction de la température afin d'évaluer la possibilité de réaliser cette réaction.

L'énergie nécessaire à la dissociation des molécules de $\text{CO}_2(\text{g})$ correspond à la variation d'enthalpie de la réaction, $(\Delta_r H_T^\circ)$. Cette énergie peut être apportée de deux façons : sous forme électrique, elle correspond à la variation d'enthalpie libre de la réaction $(\Delta_r G_T^\circ)$, et sous forme thermique, elle correspond au produit de la température T et de la variation d'entropie, $T\Delta_r S_T^\circ$. L'expression de l'enthalpie libre standard associée à la réaction de réduction (2.1) est la suivante :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ \quad (2.4)$$

Si l'on souhaite effectuer une électrolyse, il est nécessaire d'apporter une énergie importante pour réaliser la réaction non spontanée. L'énergie totale $(\Delta_r H^\circ)$, l'énergie électrique nécessaire $(\Delta_r G^\circ)$ ainsi que la demande énergétique $(T\Delta_r S^\circ)$ ont été calculées et représentées en fonction de la température sur la Figure 2.1 (courbes rouges), à partir des données du Barin [17].

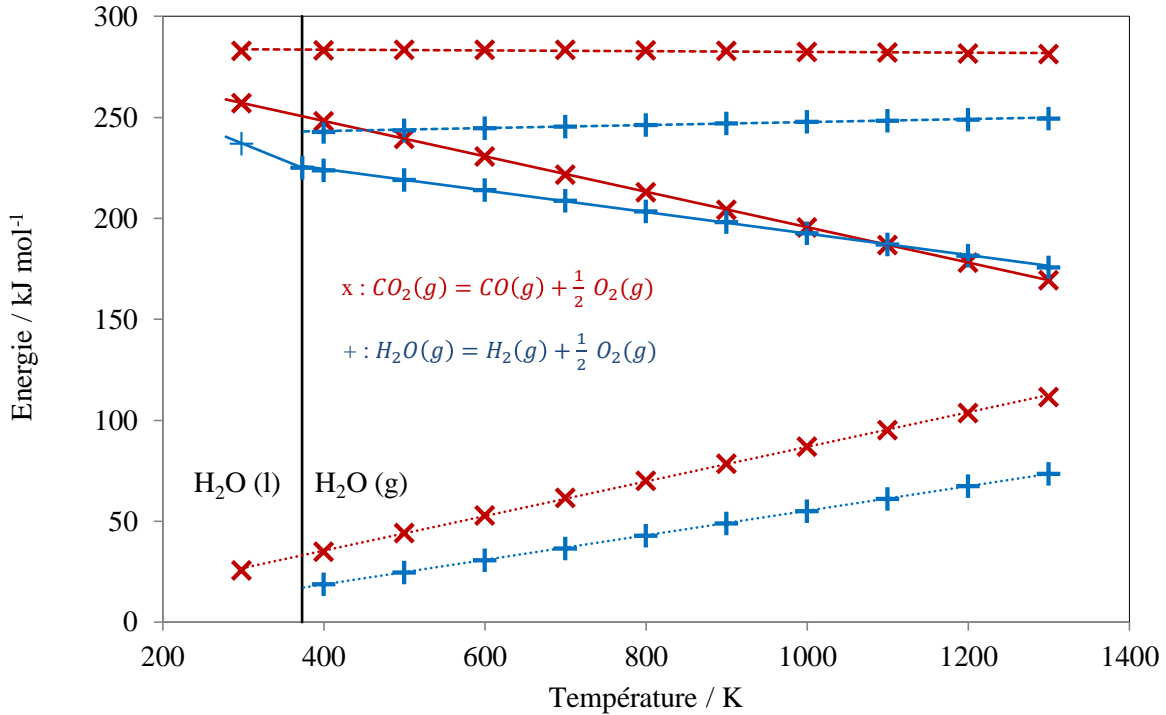


Figure 2.1 : Demande d'énergie pour l'électrolyse du CO_2 (x) et de la vapeur d'eau (+), en fonction de la température dans les conditions standards, avec (tirets) : ΔH , demande totale d'énergie, (ligne continue) : ΔG , demande en énergie électrique et (pointillés) : $Q = T\Delta S$, demande de chaleur [16].

Cette représentation montre que l'énergie totale ($\Delta_r H_T^\circ$) est quasiment constante pour l'électrolyse du CO_2 dans la gamme de température [400-1300K]. Concomitamment, l'énergie électrique nécessaire diminue alors que la demande thermique augmente. Il paraît donc intéressant de travailler à haute température, car l'énergie sous forme de chaleur revient financièrement moins chère que l'électricité.

L'intérêt de faire de l'électrolyse à haute température a été largement démontré et étudié dans le cas de l'eau. Ainsi, la formation de H_2 est énergétiquement plus intéressante à haute température qu'à basse température [18]. Par soucis de comparaison, nous avons réalisé le même type de calculs pour la réaction de réduction de l'eau :



Les courbes de l'électrolyse de l'eau sont représentées en bleu sur la Figure 1. Contrairement au CO_2 , l'énergie totale ($\Delta_r H^\circ$) augmente légèrement avec la température pour l'électrolyse de la vapeur d'eau. De la même façon que pour le CO_2 , l'énergie électrique nécessaire diminue alors que la demande énergétique augmente avec l'augmentation de la température. On note cependant que le gain énergétique est plus important dans le cas de la vapeur d'eau du fait des

valeurs des grandeurs thermodynamiques. D'un point de vue purement électrique, on constate que l'électrolyse de $\text{CO}_2(g)$ consomme plus d'énergie ($\Delta_r G^\circ$) que celle de la vapeur d'eau jusqu'à la température de 1093K. Dans la gamme de température 1000-1200K, les enthalpies libres des deux réactions deviennent comparables même si le ratio des énergies et donc le gain de la haute température reste favorable à l'électrolyse de l'eau.

Comme nous l'avons évoqué plus tôt, la réduction du CO_2 peut conduire à deux espèces carbonées simples, le CO et le C. La figure 2.2 montre des enthalpies libres de ces systèmes du carbone en fonction de la température.

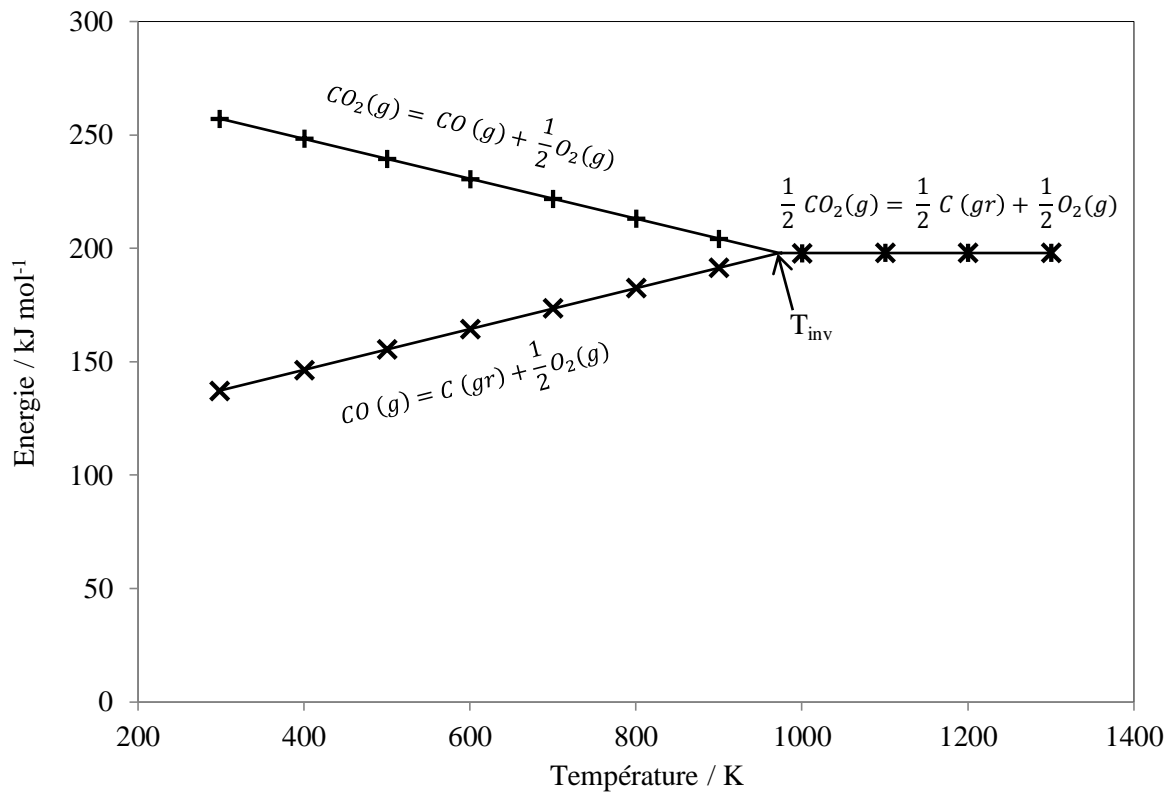


Figure 2.2 : Enthalpies libres en fonction de la température pour les systèmes de réduction du CO_2 [16].

Par comparaison aux diagrammes d'Ellingham des oxydes, on note une température d'inversion (T_{inv}) située aux alentours de 971K (698 °C). En fonction de la température, on peut donc envisager une réduction en une ou deux étapes conduisant à la formation de CO ou de C. La production du CO sera favorable à des températures allant jusqu'à T_{inv} , alors que la formation directe de carbone pourrait être la réaction prédominante à des températures plus élevées que T_{inv} . Toutes ces considérations ne prennent pas en compte d'autres composants du carbone tels que le méthane ou des dérivés par souci de simplification des calculs.

Ces résultats confirment l'intérêt du travail à haute température pour l'électrolyse de CO_2 . L'électrolyse de la vapeur d'eau est aussi plus avantageuse à haute température. Les valeurs des énergies nécessaires obtenues pour ces deux électrolyses sont comparables. Cela permet d'envisager sérieusement la possibilité de faire par la suite la co-électrolyse de H_2O et de CO_2 . Théoriquement, il est envisageable de former du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) même si ce n'est pas le but principal de cette étude. Le gaz de synthèse est utilisé pour produire des hydrocarbures synthétiques grâce au procédé industriel dit de Fischer-Tropsch.

Dans les conditions expérimentales de cette étude, la réduction du CO_2 devrait être possible dans les électrolyseurs à carbonates fondus d'autant que les piles à combustibles à carbonates fondus (*MCFC*) fonctionnent déjà en présence de CO_2 dans des gammes de températures comprises entre 450 et 700°C. Il est donc envisageable de produire du carbone ou du CO . Il faut tout de même garder à l'esprit que nous nous sommes limités à ces deux composés réduits sans prendre en compte la réaction de Boudouard ($\text{C}(s) + \text{CO}_2(g) = 2 \text{CO}(g)$), ni la formation de composés carbonés hydrogénés ou plus complexes.

Pour finir, les carbonates alcalins fondus présentent un intérêt certain pour la réalisation des réactions de réduction de H_2O et de CO_2 car ces espèces y sont solubles [19]–[22] et peuvent-y être réduites comme montré dans le chapitre I. Il est donc nécessaire d'étudier de manière approfondie les propriétés de ces sels fondus, purs ou en mélanges, et notamment de s'intéresser aux diagrammes de stabilité électrochimique des espèces (ou diagrammes potentiel-oxoacidité).

II. Stabilité électrochimique dans les carbonates fondus

II.1. Domaine d'oxoacidité des carbonates alcalins fondus

II.1.1. Cas des sels purs

La constante associée à l'équilibre d'autodissociation des carbonates fondus a été définie au chapitre I (III.1.2 : Notion d'oxoacidité : constante d'autodissociation). Pour rappel, elle est associée à l'équilibre d'autodissociation suivant :



La constante K^* se calcule aisément grâce aux enthalpies de formation des espèces selon :

$$K^* = \exp\left(\frac{\Delta_f G^\circ(M_2CO_3(l)) - \Delta_f G^\circ(M_2O(s)) - \Delta_f G^\circ(CO_2(g))}{RT}\right) \quad (1.11)$$

Elle s'exprime aussi en fonction des activités des espèces sachant que dans un sel pur, l'activité des ions carbonate, $a(M_2CO_3)$ est égale à l'unité.

$$K^* = a(M_2O)P(CO_2)/a(M_2CO_3) \quad (1.12)$$

Les valeurs de ces constantes vont nous donner une indication sur l'étendue du domaine d'oxoacidité de chaque sel, en fonction de la température. La connaissance du domaine d'oxoacidité permet par la suite, à travers l'établissement de diagrammes potentiel-oxoacidité, de déterminer les domaines de potentiels dans lesquels les réductions de CO_2 ou de CO sont possibles. Les valeurs calculées des pK^* des trois principaux sels purs sont présentées dans le Tableau 2. et sont comparables à celles retrouvées dans la littérature [23], [24].

Tableau 2.1 : Valeurs calculées des $pK^* = -\log(K^*)$ à différentes températures dans les trois carbonates alcalins fondus purs. Les limites du domaine correspondent au bain saturé d'oxyde alcalin (limite basique) et à la saturation en espèce acide fixée à $P(CO_2) = 1\text{bar}$.

T (°C)	$pK^*(Li_2CO_3)$	$pK^*(Na_2CO_3)$	$pK^*(K_2CO_3)$
750	3,04 3,54 [24]		
900	2,35	6,99	11,99
927	2,30 2,34 [23]	6,69 6,73 [23]	9,14 9,30 [23]

Pour un même sel, lorsque la température augmente, la constante d'autodissociation diminue. Cela signifie que le domaine d'oxoacidité est réduit, comme le montre la figure 2.3.

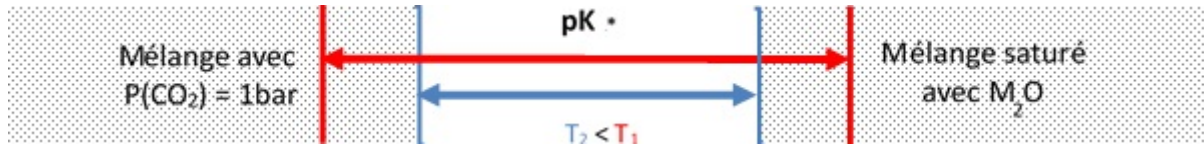


Figure 2.3 : Représentation du pK_d^* en fonction de la température

Chaque sel a son propre domaine d'oxoacidité à une température donnée. Parmi les trois sels purs étudiés, le carbonate de lithium fond à la plus basse température et a le plus petit domaine d'oxoacidité. L'étendue du domaine d'oxoacidité du carbonate de sodium est intermédiaire. Le carbonate de potassium a le plus grand domaine d'oxoacidité. A 900 °C, il est cinq fois supérieur à celui du carbonate de lithium et plus d'une fois et demi supérieur à celui du carbonate de sodium. Malgré son large domaine d'oxoacidité, son point de fusion reste trop élevé pour pouvoir l'utiliser pur. Les températures de fusion des sels purs étant élevées, il est plus intéressant d'un point de vue économique et de risque de dégradation des matériaux d'électrode, de travailler à température plus basse.

Utilisés sous forme de mélanges, les carbonates alcalins forment des eutectiques dont la température de fusion est abaissée par rapport à celle des sels purs. Intéressons-nous alors aux constantes d'autodissociation des eutectiques binaires et de l'eutectique ternaire.

II.1.2. Cas des eutectiques

Dans le cas des mélanges eutectiques, nous avons calculé les constantes d'acidité conditionnelles $K_d^* = a(M_2CO_3) \cdot K^*$, l'activité du mélange n'étant plus égale à l'unité mais fixée (voir chapitre I).

Comme le montre le Tableau 2.2, l'étendue du domaine d'oxoacidité est nettement diminuée par l'effet de la température. La température de base qui permette de comparer tous les eutectiques est 750 °C. A cette température, l'eutectique présentant le plus grand domaine d'oxoacidité est Na-K. (9,14). C'est la même valeur que pour K_2CO_3 pur à 927 °C. Le mélange de sels est donc bénéfique du point de vue de la chaleur demandée pour la fusion. Les autres eutectiques (binaires ou ternaire) ont tous une constante d'autodissociation proche de 3,5 à 750 °C. Ces valeurs sont supérieures à celles de Li_2CO_3 qui est de 2,30 à 927 °C, ou encore de 3,04 à 750 °C. Les eutectiques binaires qui sont à base de lithium ont effectivement un domaine accessible restreint mais il augmente rapidement quand la température diminue jusqu'à la température optimale, voisine de la température de fusion. L'eutectique ternaire permettant de réduire considérablement la température de travail et possède un domaine d'oxoacidité étendu

(8,26 à 450 °C) comme celui de Na-K à 750 °C (9,14). Plusieurs auteurs [1], [14], [19], [25]–[29] ont utilisé cet eutectique ternaire.

Tableau 2.2 : Domaine d'oxoacidité accessible (pK_d^*) pour des eutectiques de carbonates fondus entre 450 et 750°C.

T (°C)	Li-Na-K (45,5:31,5:25 mol. %)	Li-K (62:38 mol. %)	Li-K (42,7:57,3 mol. %)	Li-Na (52:48 mol. %)	Na-K (56:44 mol. %)
450	8,26				
500	7,25	7,25	7,60		
550	6,37	6,36	6,70	6,37	
600	5,6	5,58	5,91	5,59	
650	4,92	4,89	5,22	4,91	
700	4,31	4,28	4,59	4,30	
750	3,41	3,37	3,67	3,39	9,14

CO₂ est un oxoacide dans les carbonates alcalins fondus. Un domaine d'oxoacidité restreint rapproche la borne de précipitation de l'oxyde le plus stable (limite basique) de la borne acide (pression de CO₂ fixée). Il convient pour l'étude de la réduction électrochimique du CO₂ d'avoir une étendue d'oxoacidité la plus grande possible afin d'obtenir des domaines d'existence d'espèces suffisamment larges pour espérer les observer expérimentalement. La température optimale des mélanges de carbonates sera proche de leur température de fusion (en général, environ 50 °C au-dessus).

II.2. Diagrammes potentiel-oxoacidité

Nous avons démontré que d'un point de vue thermodynamique, la réduction du CO₂ en CO était envisageable et économiquement intéressante à haute température, au moins jusqu'à 700 °C, au-delà la réduction conduirait préférentiellement à la formation de carbone. Les carbonates fondus apparaissent comme des milieux privilégiés pour ce type d'étude car ils fondent à des températures élevées (dans des gammes de 700 à 900 °C) et leur équilibre d'autodissociation met en jeu du CO₂. En effet, quelques auteurs [14], [30] ont réalisé la réduction électrochimique du CO₂ dans un sel de carbonate de lithium pur à température élevée pour obtenir du CO à 900 °C [13] ou du carbone à 840 °C [30]. Néanmoins, ces hautes températures ont une incidence sur le coût des matériaux utilisés et leur durée de vie. Ainsi, les eutectiques de carbonates alcalins fondus apparaissent plus intéressants pour l'application

recherchée car présentent des températures de fusion abaissées ($400 < T < 700^{\circ}\text{C}$). Afin de prévoir le comportement électrochimique des systèmes du carbone dans les carbonates alcalins fondus, nous allons calculer et tracer des diagrammes potentiel-oxoacidité pour différents milieux.

II.2.1. Définition

Dans l'eau, l'étude des réactions d'oxydo-réduction et de la stabilité des espèces formées est thermodynamiquement prévisible à l'aide des diagrammes potentiel-pH. Dans les carbonates fondus, l'équivalent de ces diagrammes est le diagramme potentiel-oxoacidité. Ces diagrammes potentiel-oxoacidité représentent la variation des potentiels d'équilibre de différents systèmes redox, par rapport à l'oxoacidité de l'électrolyte, soient les courbes $E = f(\text{pO}^{2-})$. Or comme nous l'avons vu au chapitre I, à partir de l'équilibre de dissociation, l'activité des ions oxydes est simplement liée à la pression partielle de CO_2 dans le milieu (2. 6). Cette variable est plus pertinente pour notre étude et facilement accessible expérimentalement c'est pourquoi les diagrammes potentiel-oxoacidité seront représentés comme la variation du potentiel en fonction de l'inverse du logarithme de la pression partielle de CO_2 , soit $E = f(-\log P(\text{CO}_2))$.

$$a_{\text{O}^{2-}} = \frac{K_d^*}{P_{\text{CO}_2}} \quad (2. 6)$$

Par conséquent, les limites de l'axe des abscisses sont fixées. D'un côté on trouve la limite oxoacide où $P(\text{CO}_2)$ est arbitrairement fixée à 1 bar, de l'autre on trouve la limite oxobasique qui fait intervenir l'oxyde alcalin le plus stable thermodynamiquement et qui précipite donc en premier. Les largeurs en abscisses correspondent donc au pK_d^* . Dans les carbonates alcalins fondus, les espèces les plus oxydantes sont celles mettant en jeu les systèmes de l'oxygène et en particulier les ions oxyde (O^{2-}), superoxyde (O_2^-) en milieu neutre, ou peroxyde O_2^{2-} en milieu oxobasique, et qui sont mises en jeu dans les couples : $\text{M}_2\text{O}/\text{O}_2$ (-II/0), $\text{M}_2\text{O}/\text{MO}_2$ (-II/-I/2) et $\text{M}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}_2$ (-II/-I). Les espèces les plus réductrices sont les métaux alcalins et les systèmes du carbone tels que (CO_2/CO , CO_2/C , CO/C) selon le niveau d'oxoacidité. La figure 2.4 présente un schéma général d'un diagramme potentiel-oxoacidité dans le cas des carbonates fondus.

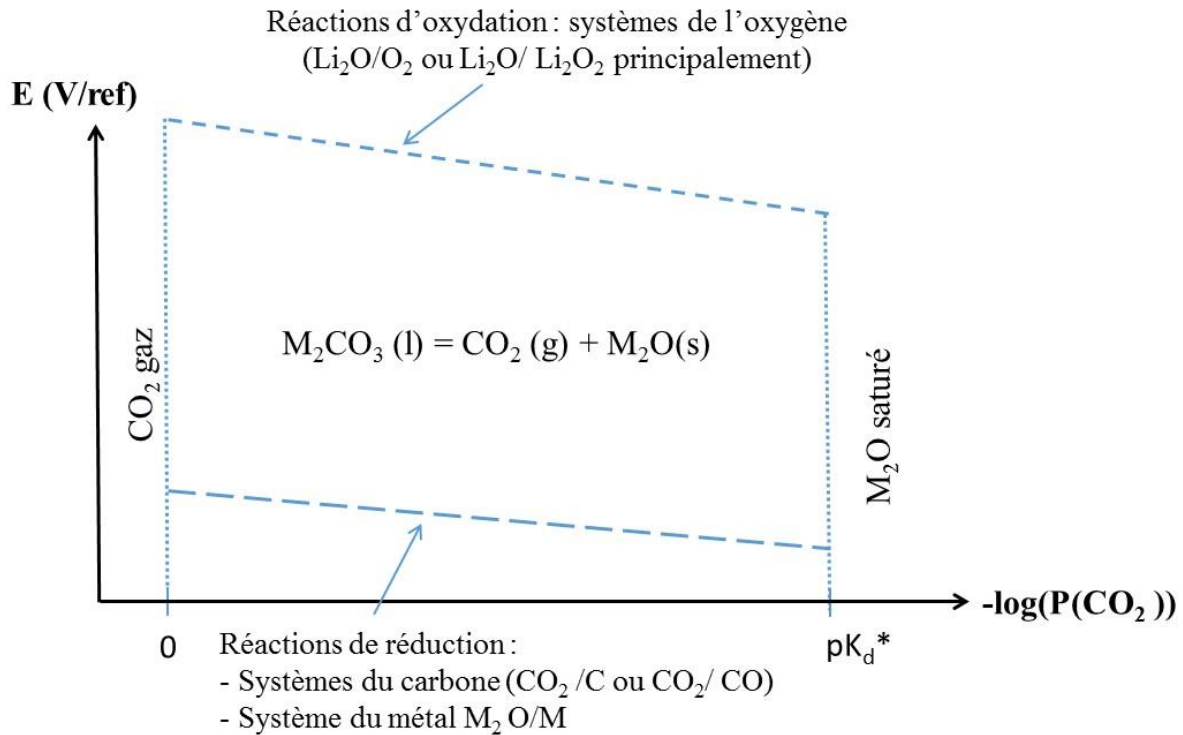


Figure 2.4 : Diagramme potentiel-oxoacidité pour les carbonates fondus.

L'enjeu de l'établissement de ces diagrammes est le choix d'une électrode de référence afin d'effectuer les calculs thermodynamiques. Nous avons choisi de référer tous les potentiels à une électrode mettant en jeu le système O₂/O²⁻ :



L'expression du potentiel du couple redox considéré est la suivante :

$$E_{O_2/O^{2-}} = E_{O_2/O^{2-}}^\circ + \frac{2,3 RT}{2F} \log \left[\frac{(P_{O_2})^{1/2}}{a_{O^{2-}}} \right] \quad (2.8)$$

Nous choisissons de considérer arbitrairement que ce potentiel de référence est nul.

L'inconvénient de ce choix est que chaque sel aura une référence propre puisque les ions oxydes sont en fait liés à la forme M₂O avec M le métal alcalin. Par conséquent, il ne sera pas possible de comparer les potentiels les uns par rapport aux autres dans différents carbonates fondus dans la majorité des cas.

Afin d'évaluer la stabilité thermodynamique des espèces du carbone susceptibles d'être présentes dans divers carbonates fondus (*i.e.* C (0), CO (II), CO₂ (IV)), il est nécessaire d'établir les réactions redox envisageables et d'en calculer les potentiels à l'équilibre. Dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur la partie réduction (essentiellement des espèces du carbone), la partie oxydation ayant été largement décrites dans la littérature [24], [31]–[34].

II.2.2. Réactions de réduction dans les carbonates

Cette étude se focalise sur les réactions de réduction possibles, en particulier sur la réduction du dioxyde de carbone, de l'ion alcalin M^+ et éventuellement d'autres espèces pouvant se trouver dans le milieu comme l'eau. Nous allons détailler les réactions de réduction mises en jeu. En particulier, la réduction du CO_2 en CO :



L'équation du potentiel de Nernst est la suivante :

$$E_{CO_2/CO} = E_{CO_2/CO}^\circ - \frac{2,3 RT}{2 F} \log(P_{CO}) + \frac{2,3 RT}{2 F} pK_a^* + \frac{2,3 RT}{F} \log(P_{CO_2}) \quad (2.10)$$

Le potentiel standard du couple CO_2/CO peut aisément être calculé à partir des enthalpies libres de formation des espèces. Toutes les expressions des potentiels de Nernst sont décrites dans nos deux articles, *Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates*, publié dans *International Journal of Hydrogen Energy* en 2014 [35] et *CO_2 electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view*, publié en 2015 dans *Electrochimica Acta* [16] situés respectivement en fin de chapitre IV et en fin de ce chapitre.

II.2.3. Description d'un diagramme potentiel-oxoacidité

Les expressions des potentiels de Nernst sont des fonctions linéaires de $-\log(P(CO_2))$. Seules leurs pentes diffèrent et dépendent de la température. De plus, les ordonnées à l'origine peuvent dépendre de plusieurs paramètres (la température, le pK_a^* ou la pression partielle des autres gaz présents). Par conséquent, les droites peuvent être sécantes en certains points et ainsi former des domaines d'existence des espèces. En conséquence, les domaines d'existence ou de prédominance des espèces (C , CO , CO_2 , H_2 , H_2O) seront plus ou moins étendus. L'allure générale du diagramme obtenu à l'aide de ces équations, est représentée sur la figure 2.5.

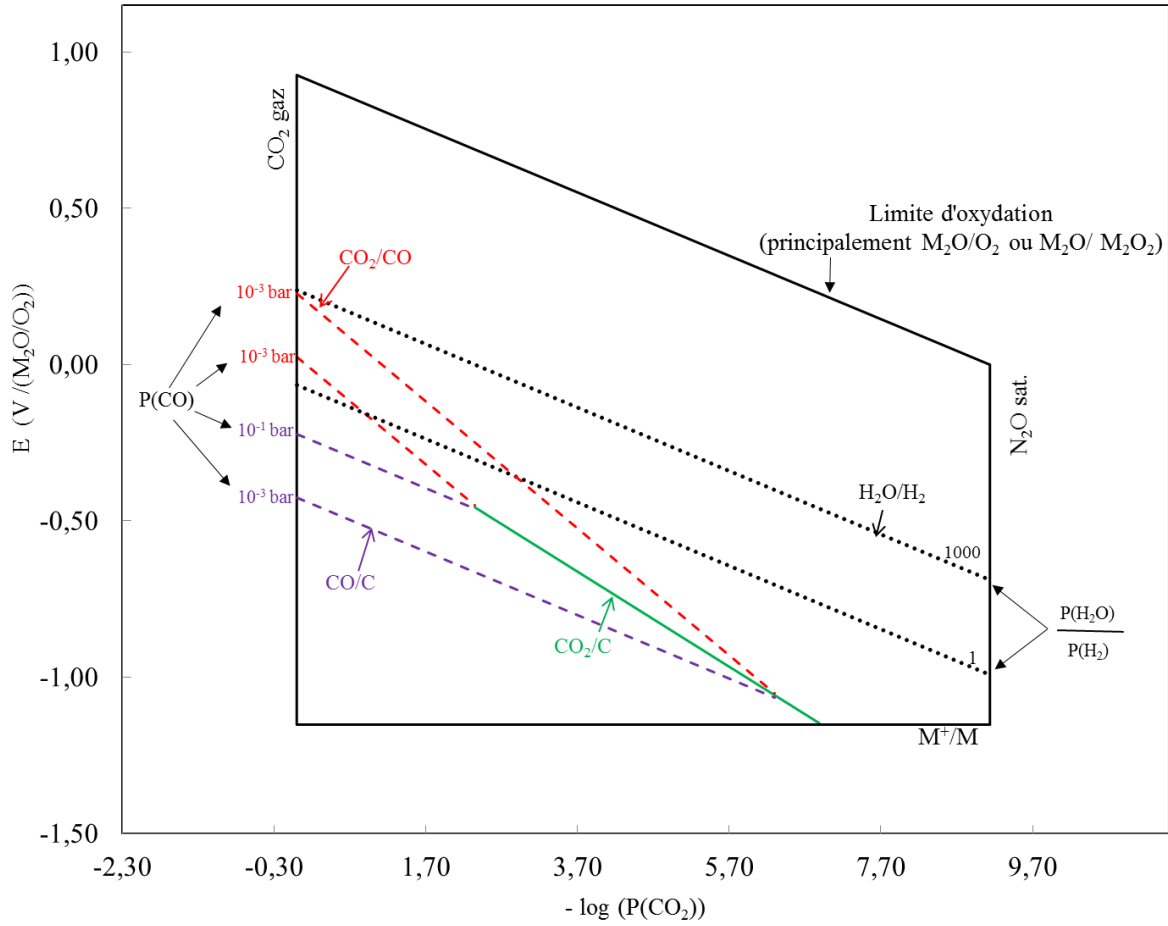


Figure 2.5 : Allure générale d'un diagramme potentiel-oxoacidité dans un carbonate alcalin fondu.

A l'aide de quelques exemples, nous avons choisi d'étudier en détails l'influence des paramètres intensifs (T , P_i , x_i) sur les domaines d'existence des espèces du carbone et nous attacherons une attention particulière au domaine d'existence du CO.

III. Etude thermodynamique de la réduction du CO₂ et de H₂O

Les différents paramètres influençant les diagrammes potentiel-oxoacidité sont présentés tout d'abord dans les carbonates alcalins purs avant leurs mélanges eutectiques.

III.1. Cas des sels purs

Le premier article *Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates*, que nous avons publié dans *International Journal of Hydrogen Energy* en 2014 [35] est focalisé sur la détermination des diagrammes thermodynamiques des carbonates purs. Nous faisons ressortir ici les principales conclusions.

III.1.1. Influence de la nature du sel

Nous allons présenter les trois principaux carbonates alcalins que sont le carbonate de lithium, Li₂CO₃, le carbonate de sodium, Na₂CO₃, et le carbonate de potassium, K₂CO₃. Ces sels, ayant des températures de fusion différentes, nous avons choisi de les comparer à une température commune, à laquelle ils sont tous fondus soit 927°C (1200 K) même si cette température ne sera jamais une température de travail adéquate. A cette température, le carbonate de potassium présente la plus grande oxoacidité suivi du carbonate de sodium et enfin du carbonate de lithium (cf. II.1.1. Cas des sels purs). Ceci est dû au fait que l'oxyde Li₂O est l'oxyde le plus stable et K₂O le moins stable. La figure 2.6 présente une superposition des diagrammes potentiel-oxoacidité des trois sels purs à 927 °C, dans la zone de réduction du CO₂ et de l'ion métallique M⁺ pour une pression partielle de CO de 0,1 bar. Il est à rappeler que le choix de l'électrode de référence impose que les potentiels ne sont pas comparables. Mais l'allure générale nous permet de comparer les domaines d'existence de CO et de C.

Tout d'abord, nous constatons que la formation de CO est possible dans tout le domaine oxoacide/oxobasique du carbonate de lithium alors qu'elle ne sera possible qu'en milieu oxoacide et neutre dans le carbonate de sodium et uniquement en milieu oxoacide dans le carbonate de potassium. Le potentiel de réduction du Li⁺ en Li étant très bas, il n'est donc pas représenté sur cette figure.

L'étendue du domaine d'oxoacidité ne semble donc pas être un critère permettant de favoriser radicalement la formation de CO dans les sels purs mais la figure 2.6 met en évidence la

nécessité de travailler à pressions partielles de CO_2 élevées (qui tendent vers 1 bar dans nos conditions d'études) pour former du CO. Nous constatons que la formation du carbone, C, est possible dans tous les sels purs. Néanmoins, elle n'est pas possible en une seule étape de réduction du CO_2 dans le carbonate de lithium alors qu'elle le sera dans les milieux oxobasique pour K_2CO_3 et neutre à oxobasique pour Na_2CO_3 .

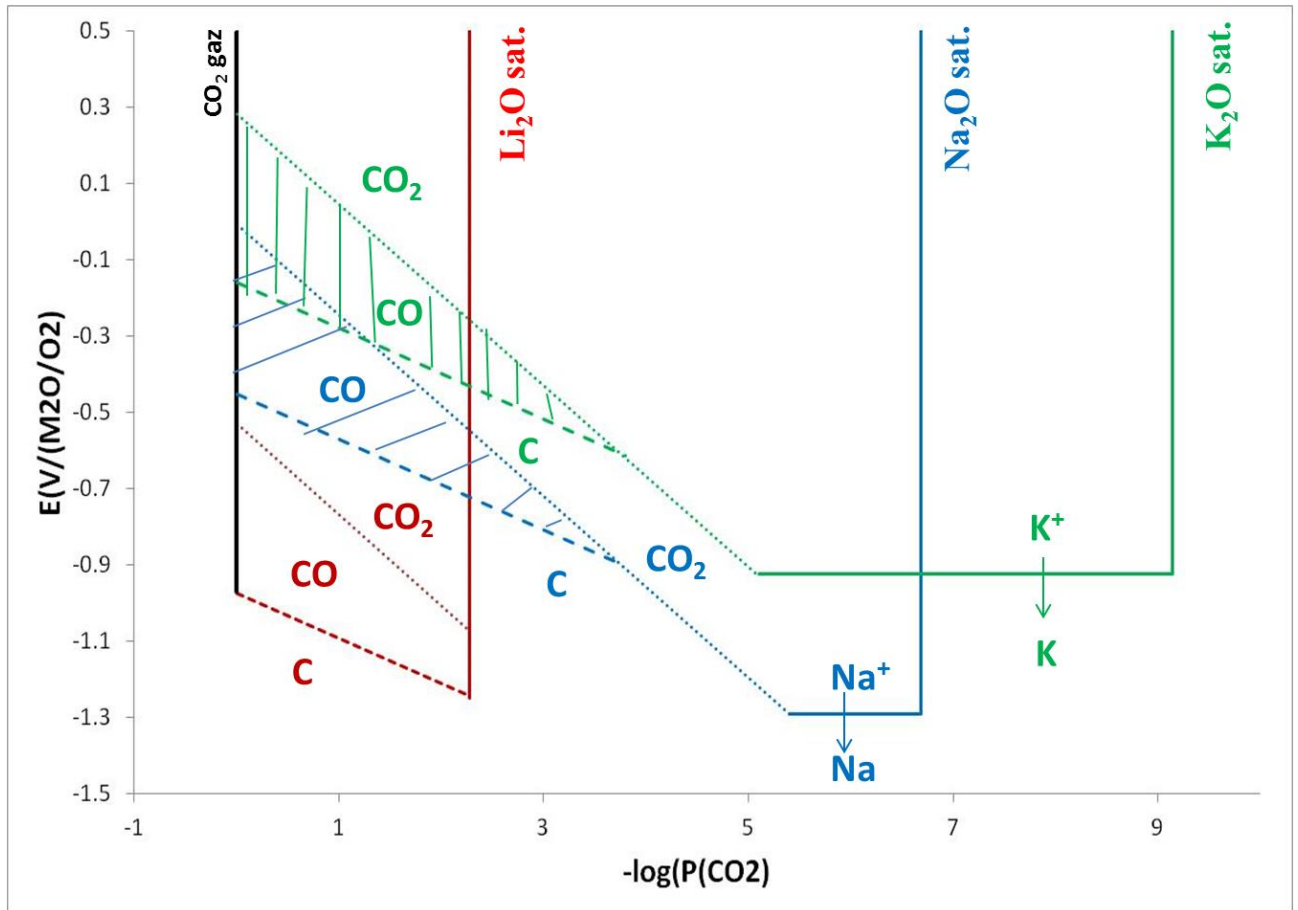


Figure 2.6 : Comparaison schématique de l'oxoacidité des trois sels purs à 927 °C pour $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$ et $P(\text{CO}) = 0,1$ bar.

Comme nous l'avons évoqué, les droites du diagramme potentiel-oxoacidité sont dépendantes de la température ainsi que des pressions partielles des gaz, ce que nous allons étudier en détails dans les sous-sections suivantes.

III.1.2. Influence des pressions

Etudions maintenant l'influence de la pression partielle de CO sur les droites du diagramme, ainsi que l'influence de l'eau, qui dans les conditions de température, sera sous forme vapeur et réductible en dihydrogène. Nous commencerons par fixer une pression partielle de CO et

feront varier le rapport $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ puis nous ferons l'inverse afin d'étudier les pressions séparément.

III.1.2.a. Pressions partielles de la vapeur d'eau H_2O et de H_2

La vapeur d'eau pouvant être présente dans notre système pour différentes raisons nous avons choisi d'étudier le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ dans le diagramme potentiel-oxoacidité. Ainsi, la figure 2.7 représente l'effet des pressions de vapeur d'eau et de dihydrogène sur le carbonate de potassium à 927 °C, pour une pression de CO fixée à 0,1 bar. La réaction de réduction est la suivante :



Le couple est représenté dans le diagramme par une droite de pente décroissante et de coefficient directeur $-2,3RT/2F$ d'après l'équation du potentiel de Nernst :

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^\circ + \frac{2,3 RT}{2F} \log\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right) + \frac{2,3 RT}{2F} pk_d^* + \frac{2,3 RT}{2F} \log(P_{\text{CO}_2}) \quad (2.12)$$

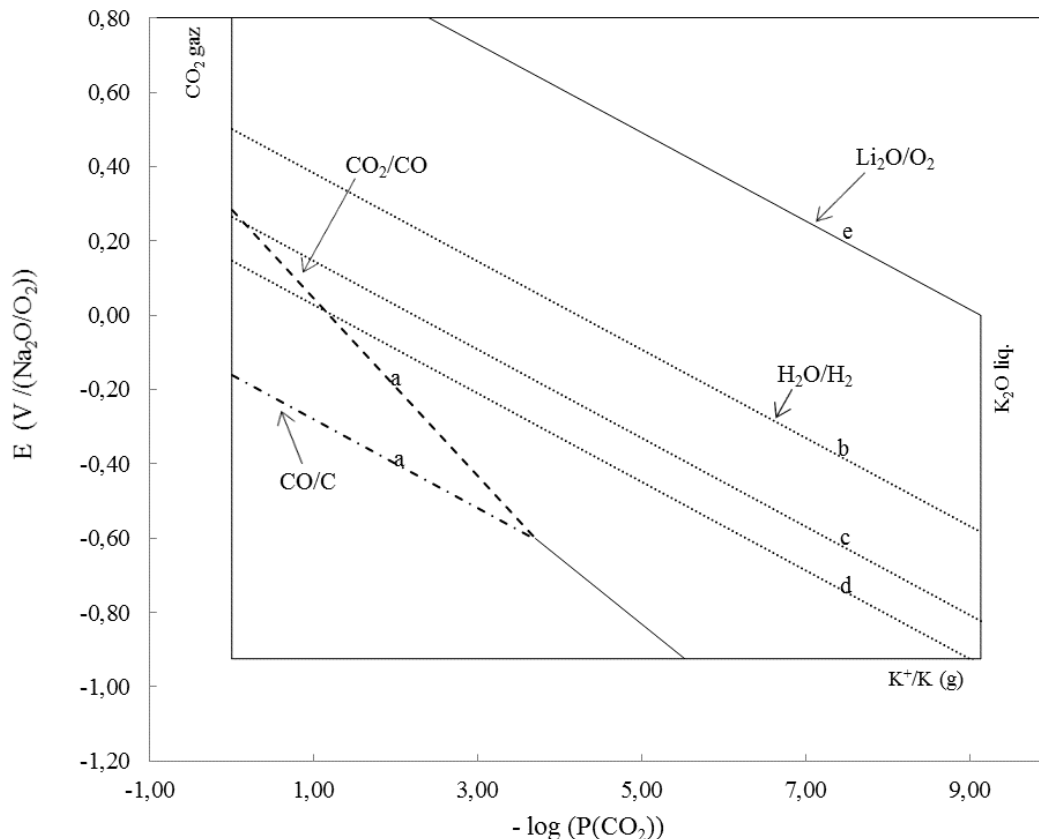


Figure 2.7 : Effet des pressions de H_2O et de H_2 sur K_2CO_3 pour (a) $P(\text{CO}) = 10^{-1}$ bar, (e) $P(\text{O}_2) = 1$ bar, (b) $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1000$, (c) $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 10$ et (d) $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$ à 927 °C.

Il est possible de jouer sur le ratio $P(H_2O/H_2)$. On constate que la vapeur d'eau se réduit en hydrogène à des potentiels plus positifs pour un rapport $P(H_2O/H_2)$ de 1000, que pour un rapport $P(H_2O/H_2)$ de 1. Donc le domaine de stabilité de l'hydrogène sera d'autant plus grand que le ratio $P(H_2O/H_2)$ est élevé. Ainsi, la coexistence de H_2 et de CO formé par réduction du CO_2 peut s'avérer facilitée et donc cela devrait théoriquement permettre de former du gaz de synthèse ($CO + H_2$).

III.1.2.b. Pression partielle du monoxyde de carbone, CO

L'effet de la pression partielle du monoxyde de carbone est présenté sur le diagramme potentiel-oxoacidité du carbonate de lithium à $927\text{ }^\circ\text{C}$ sur la figure 2.8. Le rapport des pressions H_2O/H_2 est fixé à 1 puisqu'il convient d'étudier séparément l'effet des pressions partielles.

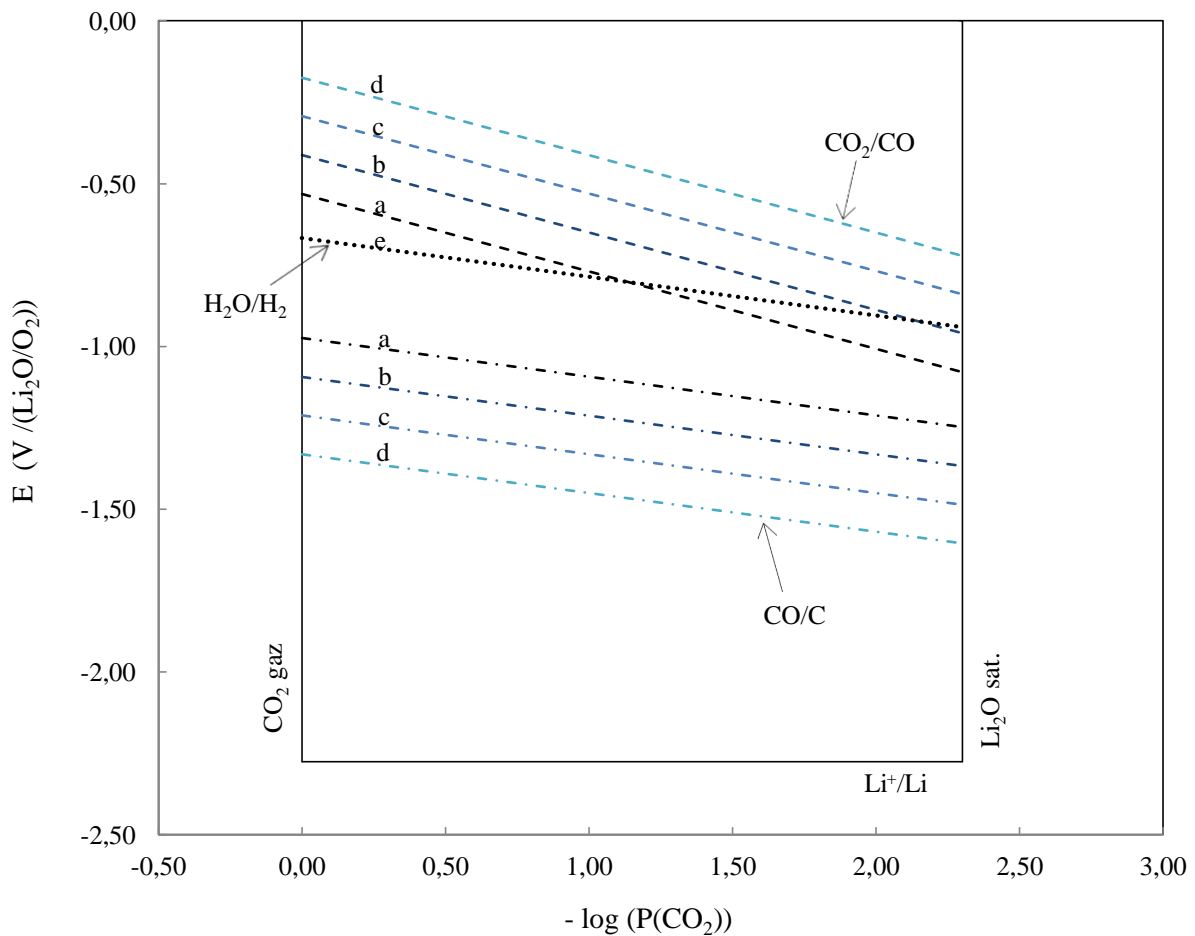


Figure 2.8 : Effet de la pression de CO sur Li_2CO_3 pour (a) $P(CO) = 10^{-1}$ bar, (b) $P(CO) = 10^{-2}$ bar, (c) $P(CO) = 10^{-3}$ bar, (d) $P(CO) = 10^{-4}$ bar et (e) $P(H_2O/H_2) = 1$ à $927\text{ }^\circ\text{C}$.

On constate que lorsque la pression de CO diminue, le domaine d'existence de CO augmente car les droites des deux couples CO_2/CO et CO/C s'écartent. Les ordonnées à l'origine des potentiels redox du couple CO_2/CO deviennent plus positives, alors que celles du couple CO/C deviennent plus négatives. D'un point de vue purement thermodynamique, dans Li_2CO_3 , la réduction électrochimique du CO_2 en CO est facilitée à basse pression de CO. En revanche, la réduction de CO en C requiert un plus grand apport d'énergie à basse pression de CO qu'à pression plus élevée. Augmenter la surface du domaine de CO revient à augmenter la probabilité de former du CO et diminue la probabilité de former du C. Nous cherchons ces conditions favorables à la formation du CO. Contrairement aux deux autres sels purs, le carbonate de lithium est théoriquement intéressant car il ne conduit pas à la réduction directe de dioxyde de carbone en carbone graphite à 927 °C même pour une pression de CO de 10^{-1} bar (cf. II.1.1. Cas des sels purs). En effet, les autres sels nécessitent une pression inférieure à 10^{-2} bar en CO pour inhiber cette réduction directe à 927 °C.

De plus, dans l'objectif de faire de la co-électrolyse, on constate que les zones de formation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone coexistent en petite partie pour $P(\text{CO}) = 10^{-2}$ bar, et plus largement pour $P(\text{CO}) = 10^{-1}$ bar. Donc cette zone indique que la formation du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est thermodynamiquement possible dans ces conditions de température et de pression, reste à savoir si ces pressions sont expérimentalement possibles et peuvent conduire quantitativement au gaz de synthèse.

Augmenter l'étendue du domaine de CO revient à augmenter la probabilité de former du CO et diminue la probabilité de former du C. La diminution de la pression de CO agit en ce sens. Néanmoins il faudra s'assurer que cette pression est compatible avec une production massive de CO tout en tenant compte de sa solubilité en milieu carbonate.

III.1.3. Influence de la température

Comme nous l'avons déjà évoqué, les constantes d'autodissociation des sels dépendent de la température ; or, ces grandeurs interviennent dans l'expression des potentiels. De plus, la température a un effet sur la pente des droites dans le diagramme d'après les équations des potentiels. La figure 2.9 représente la superposition de diagrammes potentiel-oxoacidité de Li_2CO_3 pour trois températures, 927 °C, 800 °C et 750 °C, pour $P(\text{CO}) = 10^{-1}$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1000$. Lorsque la température augmente, les potentiels de réduction sont déplacés vers des potentiels plus positifs pour les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et CO_2/CO et vers les potentiels plus

négatifs pour le couple CO/C. L'augmentation de la température entraîne le même sens de variation sur les potentiels que la diminution de pression de CO. La diminution du domaine d'oxoacidité accessible avec l'augmentation de la température, implique que la formation du carbone ne puisse se faire directement par le CO₂ mais nécessite la formation de l'intermédiaire CO. Le carbone a tendance à se former du côté oxobasique. Donc, plus le domaine d'oxoacidité est élargi, plus le carbone aura tendance à se former par réduction directe du CO₂.

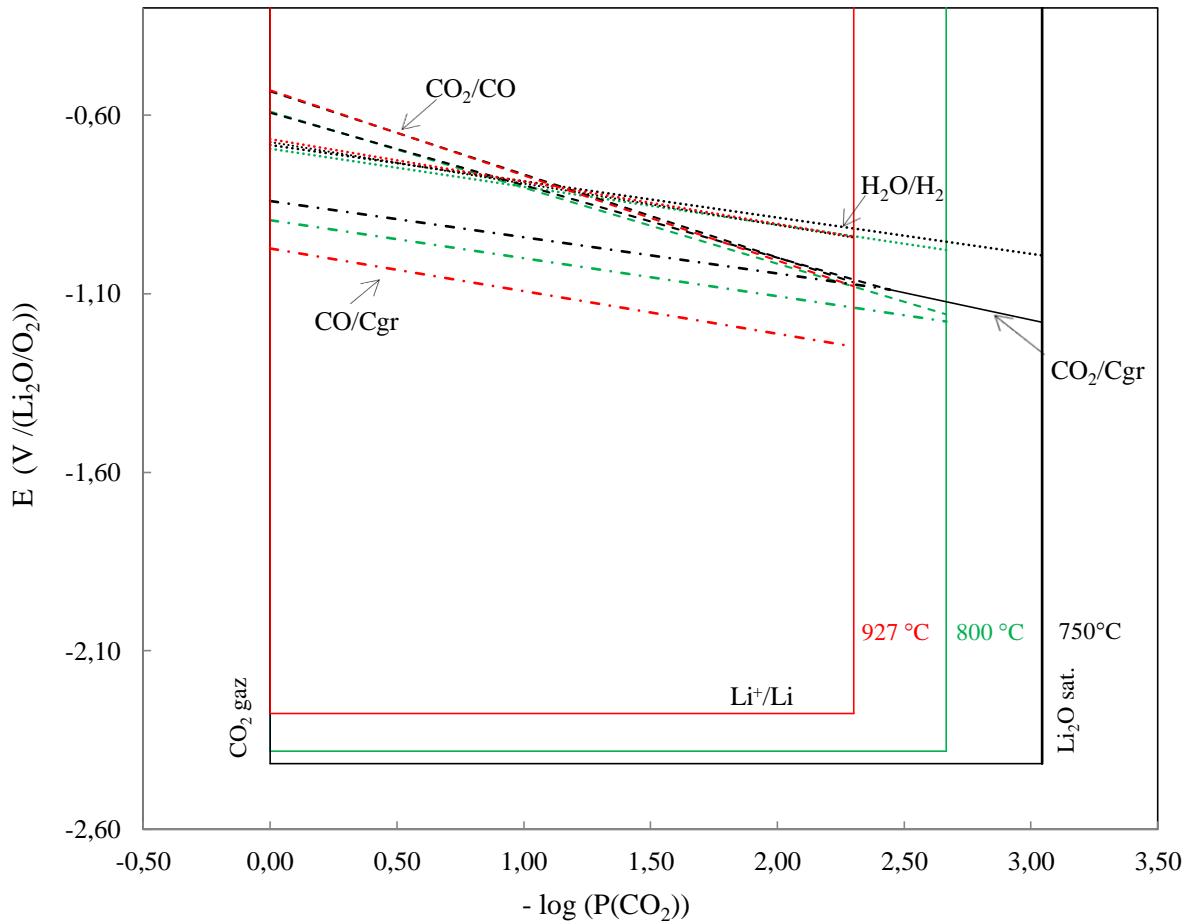


Figure 2.9 : Effet de la température (750 °C, 800 °C et 927 °C) sur Li₂CO₃ pour $P(\text{CO}) = 10^{-1}$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$ et $P(\text{O}_2) = 1$ bar.

III.2. Cas des eutectiques

Un plus grand nombre d'auteurs utilise les sels fondus sous la forme de mélanges plutôt que sous leur forme pure, en raison de leur température de fonctionnement qui est plus accessible. L'économie énergétique est-elle la seule raison ? Les paramètres analysés dans les sels purs

sont les mêmes que ceux que nous allons analyser dans les mélanges d'eutectiques : la nature des eutectiques, les pressions et la température.

Le second article *CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view* [16] est focalisé sur les diagrammes thermodynamiques de carbonates sous forme d'eutectiques. Les principales conclusions de cet article sont résumées ci-après et quelques diagrammes supplémentaires sont tracés et décrits.

III.2.1. Influence de la nature du sel

Afin d'étudier l'influence de la nature du sel, nous fixons deux paramètres. A savoir, la pression de CO (10^{-2} bar) et la température.

Une pression supérieure à 10^{-2} bar est écartée car dans ces conditions, le domaine de CO n'y est pas observable pour tous les sels (exemple : Li-Na-K à 450 °C). La température est fixée à 750 °C, valeur la plus basse permettant de comparer tous les eutectiques sous leur forme fondue. Comme nous l'avons mentionné, les valeurs absolues des potentiels ne sont pas comparables nous avons donc choisi de comparer les sels en regardant l'étendue du domaine d'existence du CO. Nous constatons que le domaine d'existence du CO présente toujours la même superficie quel que soit le mélange binaire ou ternaire. Néanmoins, les domaines entiers étant liés au pK_d^* de chaque mélange (valeurs Tableau 2.2), on peut conclure qu'à une même température, la proportion de CO dans tout le domaine est d'autant plus grande que le mélange contient du lithium, soit :

$$\% \text{ CO} : \text{Li}_{62}\text{K} > \text{Li}_{52}\text{Na} > \text{Li}_{45,5}\text{NaK} > \text{Li}_{42,7}\text{K}$$

La plus petite proportion est celle dans le mélange ne contenant pas du tout de lithium, soit Na-K. Dans tous les cas, l'obtention de CO sera d'autant plus aisée que l'on travaille en milieu oxoacide.

Si l'on trace les diagrammes potentiels-oxoacidité pour la température la plus basse ou la plus classiquement utilisée, de chacun des eutectiques, nous constatons que pour une pression fixée de CO à 0,01 bar, la formation de CO dans Li-Na-K n'est possible qu'en milieu très acide (les 10 premiers pourcents) à 450°C alors que pour Li-Na et les deux eutectiques Li-K (550 °C) la formation peut se produire dans les 30% les plus oxoacides du domaine et pour Na-K (750 °C) la formation de CO est possible jusqu'à la neutralité. Bien évidemment, ces domaines augmentent quand la température augmente mais on s'éloigne des températures optimales des mélanges.

III.2.2. Influence des pressions partielles

Poursuivons le raisonnement par l'étude de l'influence des pressions partielles de CO et du rapport $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ dans les eutectiques.

III.2.2.a. Pression partielle du monoxyde de carbone, CO

Afin de compléter les figures de l'article, l'effet de la pression partielle de CO est présenté ici pour $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $750\text{ }^\circ\text{C}$ sur la Figure 2.10. Le rapport des pressions de vapeur d'eau/hydrogène est fixé à 1000 (e) afin de pouvoir observer plus clairement l'influence de la pression de CO. Les valeurs des pressions partielles de CO ont été variées mathématiquement de 10^{-1} à 10^{-4} bar (droites de a à d) afin de mettre en évidence les phénomènes. Cependant, de trop faibles pressions de CO ne seraient pas intéressantes pour la formation de CO d'un point de vue expérimental.

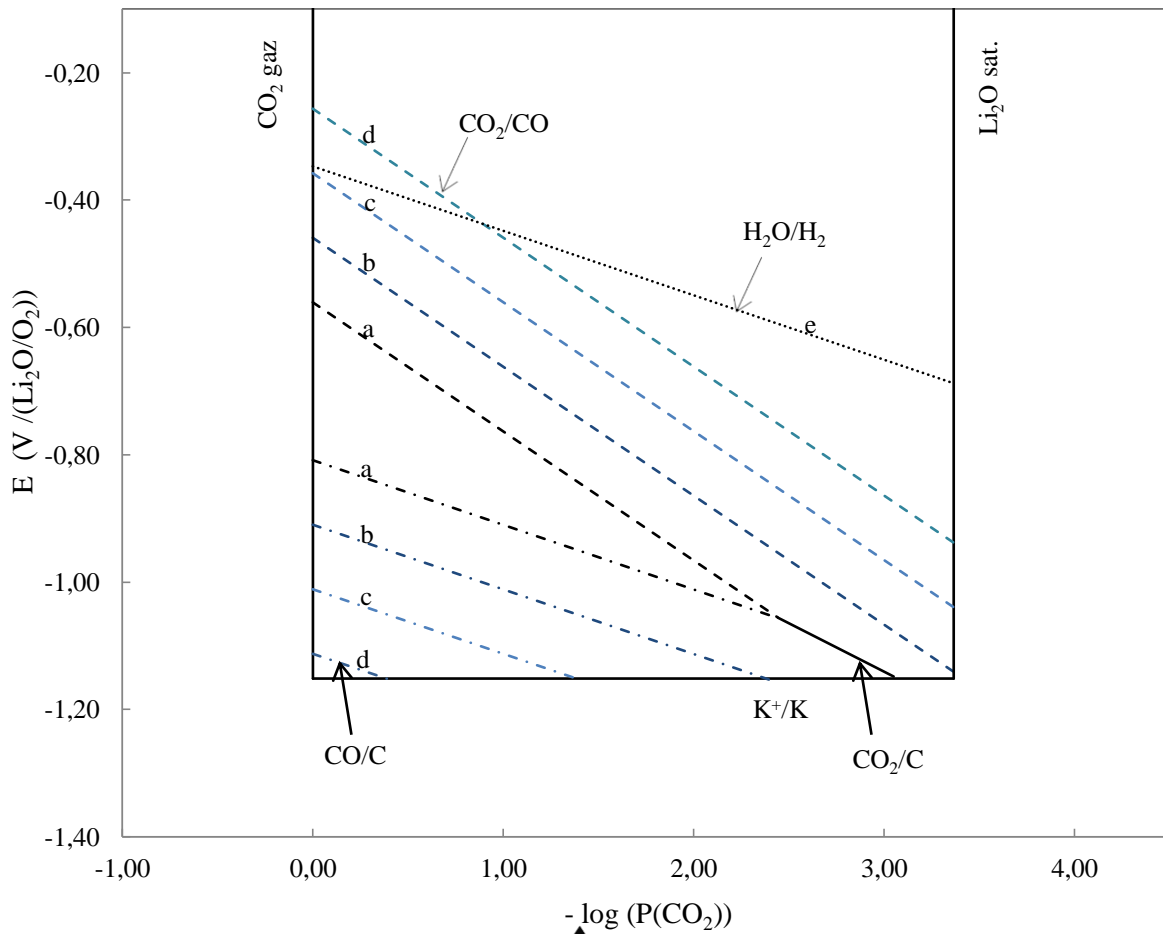


Figure 2.10 : Influence de la pression de CO dans le cas de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol. %) à $750\text{ }^\circ\text{C}$ pour des pressions de CO de (a) 10^{-1} bar, (b) 10^{-2} bar, (c) 10^{-3} bar, (d) 10^{-4} bar et (e) un rapport de pression $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ de 1000.

Lorsque la pression de CO diminue, le domaine de CO s'agrandit. En effet, pour le couple CO_2/CO , la diminution de $P(\text{CO})$ conduit au décalage des potentiels de réduction vers les valeurs positives, tandis que pour le couple CO/C , les potentiels de réduction sont décalés vers les valeurs les plus négatives. Par exemple, la réduction du CO_2 en CO est facilitée à basse pression de CO. Elle commence à $-0,26 \text{ V vs. Li}_2\text{O}/\text{O}_2$ ($P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$) pour une $P(\text{CO}) = 10^{-4} \text{ bar}$ comparé à $-0,56 \text{ V vs. Li}_2\text{O}/\text{O}_2$ pour une $P(\text{CO}) = 10^{-1} \text{ bar}$.

A l'opposé, la réduction du CO en C est facilitée pour les hautes pressions de CO, elle commence à $-0,81 \text{ V vs. Li}_2\text{O}/\text{O}_2$ ($P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$) pour une $P(\text{CO}) = 10^{-1} \text{ bar}$ comparé à $-1,1 \text{ V vs. Li}_2\text{O}/\text{O}_2$ pour une $P(\text{CO}) = 10^{-4} \text{ bar}$. Lorsque le domaine de CO s'agrandit sous l'influence de la diminution de la pression de CO, le domaine du carbone se réduit. La réduction directe de CO_2 en carbone graphite est facilitée aux plus hautes pressions de CO puisque le domaine d'existence de CO est de faible extension. La réduction directe du CO_2 en C a lieu en milieu oxobasique et est vite limitée par la réduction de l'ion métallique.

Dans les autres mélanges binaires contenant du lithium, ce comportement est identique. Seul le comportement dans Na-K est un peu différent car la réduction directe de CO_2 en C est possible dès le milieu oxoacide à $P(\text{CO}) = 0,1 \text{ bar}$, en milieu neutre et oxobasique pour $P(\text{CO}) = 0,01 \text{ bar}$ et en milieu oxobasique pour les pressions plus faibles. Pour le mélange ternaire, la réduction directe est possible dès le milieu oxoacide pour $P(\text{CO}) = 0,01 \text{ bar}$, dès le milieu neutre pour $P(\text{CO}) = 0,001 \text{ bar}$ en milieu oxobasique pour les valeurs plus faibles.

A rapport $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ de 1000, plus le domaine de CO est étendu, plus la probabilité de former du gaz de synthèse est grande cependant nous avons vu que le domaine d'existence de CO est d'autant plus grand que la pression est faible. Il faudra donc vérifier que la formation peut être quantitative dans ces conditions.

III.2.2.b. Rapport $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$

L'effet du rapport de pressions $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ est présenté dans l'article pour Li-Na à 550 °C pour une pression partielle de CO fixée à 10^{-2} bar et des rapports de $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)$ de (a) 1000, (b) 10 et (c) 1.

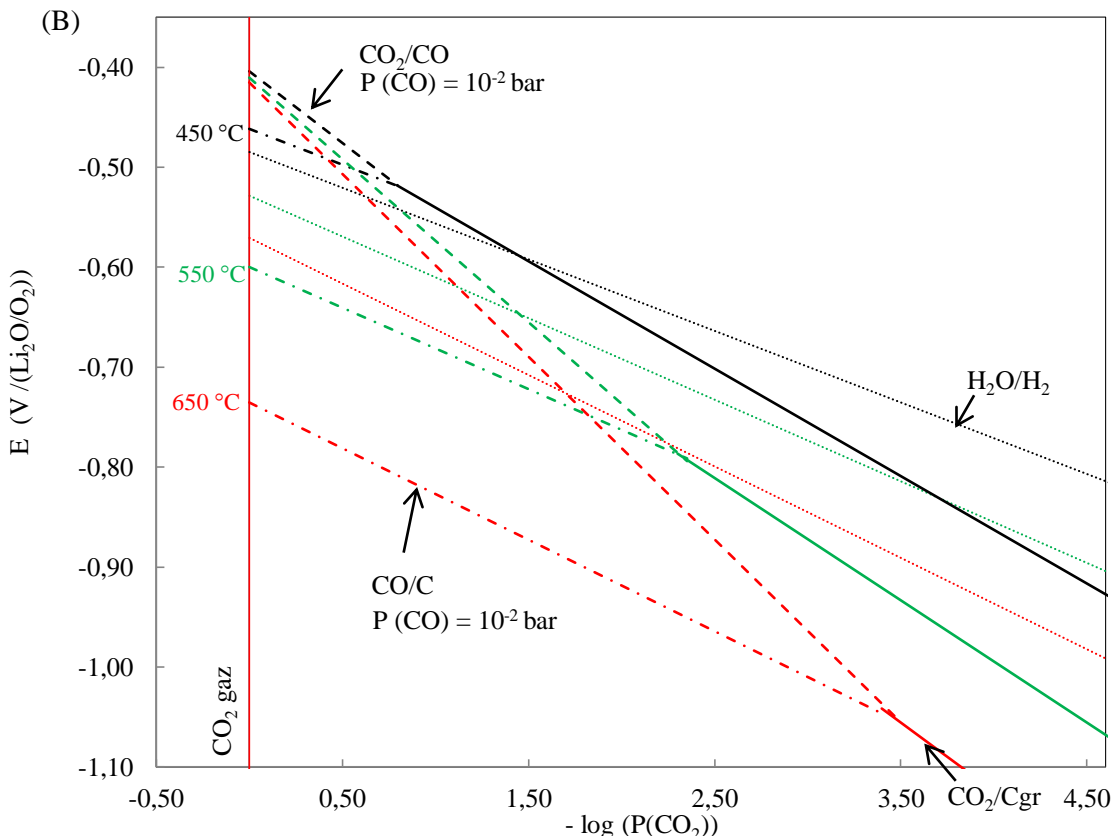
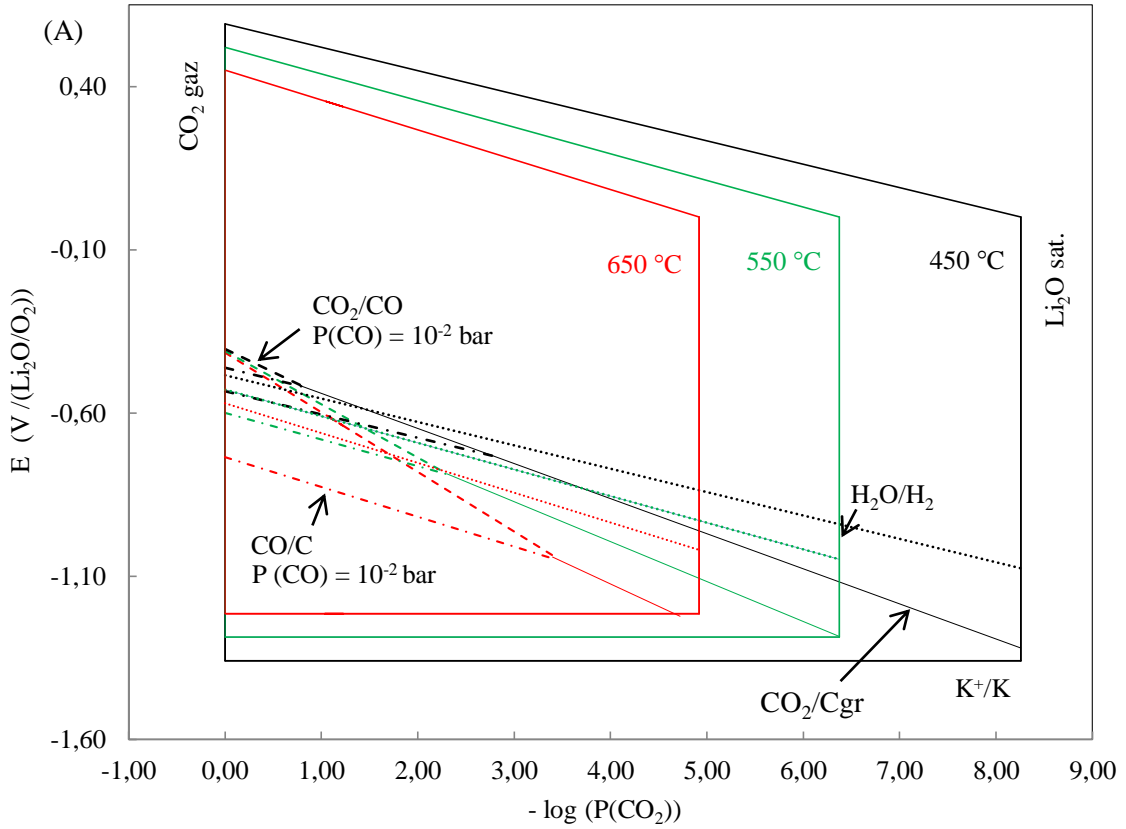
Plus le rapport est élevé, plus la réduction de la vapeur d'eau a lieu à des potentiels moins réducteurs. La coexistence de CO et de H_2 a lieu dans sur l'ensemble du domaine oxoacide pour le rapport de 1000. Mais lorsque ce rapport diminue, la réduction de la vapeur d'eau se tient à des potentiels plus réducteurs et CO peut coexister soit avec la vapeur d'eau, soit avec

l'hydrogène. On en déduit que la formation de gaz de synthèse serait plus favorable à des rapports élevés de $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ et pour des hautes pressions partielles de CO. Ce comportement est identique quel que soit le mélange eutectique utilisé et, en général, dès que le mélange contient du lithium, CO coexiste toujours avec H_2 quelle que soit la température pour les grands rapports $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$. En revanche, dans Na-K, le CO existe avec H_2 et H_2O quelles que soient les conditions et il ne sera donc pas un bon candidat pour la co-électrolyse.

III.2.3. Influence de la température

En complément des observations faites pour les mélanges binaires Li-K et Na-K de l'article joint, les figures 2.11 représentent la superposition de diagrammes potentiel-oxoacidité de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ pour trois températures, 450 °C, 550 °C et 650 °C, avec $P(\text{CO}) = 10^{-2}$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$. La température a le même effet sur les sels purs que sur les eutectiques. Elle tend à déplacer les potentiels de réduction vers des valeurs plus positives pour les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et CO_2/CO et vers des valeurs plus négatives pour le couple CO/C .

La diminution du domaine d'oxoacidité accessible avec l'augmentation de la température, implique que la formation du carbone ne puisse se faire directement par le CO_2 mais nécessite la formation de l'intermédiaire CO. Le carbone a tendance à se former du côté oxobasique. Donc, plus le domaine d'oxoacidité est élargi, plus le carbone aura tendance à se former par réduction directe du CO_2 .



Figures 2.11: Effet de la température (450 °C, 550 °C et 650 °C) sur Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ pour $P(\text{CO}) = 10^{-2}$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$. (A) Diagramme complet, (B) Zoom sur la zone de réduction.

IV. Conclusions

Les diagrammes potentiel-oxoacidité en milieu carbonates fondus permettent de déterminer le domaine de stabilité ou les domaines d'existence des différentes espèces du carbone et de l'oxygène associées à des couples redox. Ils représentent la variation des potentiels d'équilibre des systèmes redox relatifs aux espèces mentionnées par rapport à l'oxoacidité de l'électrolyte ($E = f(pO^{2-})$ ou $E = f(-\log P(CO_2))$). Les couples redox étudiés sont les suivants dans notre cas sont les couples coté réduction soit, CO_2/CO (IV/II), CO_2/C (IV/0), CO/C (II/0) et M^+/M .

Le choix de la nature des carbonates fondus dépend de la réaction à favoriser. Dans le cas de l'obtention de CO par réduction du CO_2 et si possible du gaz de synthèse, il apparaît que c'est la synergie de plusieurs paramètres qui détermine la formation de CO et, *a fortiori*, de $CO + H_2$.

Le carbonate de lithium pur utilisé au-delà de 800 °C favorise la formation de CO pour une pression de CO élevée (10^{-1} bar). Ce milieu permet d'éviter la réaction de réduction directe du CO_2 en C ; cependant, sa température de fusion est élevée et son domaine d'oxoacidité est très restreint. Les carbonates de sodium ou de potassium ont une température de fusion encore plus élevée et ne constituent donc pas un choix adéquat. Il est ainsi préférable d'opérer dans des eutectiques de carbonates fondus combinant une étendue confortable d'oxoacidité et une température relativement basse.

La réduction directe du CO_2 en carbone a lieu en milieu plutôt oxoabasique tandis que la réduction du CO_2 en CO, du côté oxoacide. A pression constante de CO, l'augmentation du rapport $P(H_2O/H_2)$ facilite la formation de gaz de synthèse. L'augmentation de la température et la diminution de la pression partielle de CO ont tous les deux les mêmes effets, à savoir, l'augmentation du domaine de CO. Lors de la diminution de la pression de CO, le domaine de CO s'agrandit ce qui réduit le domaine du carbone. Une pression élevée de vapeur d'eau et une faible pression de CO facilitent la formation de gaz de synthèse. Cependant, la pression de CO est liée à sa formation par réduction du CO_2 , qui à son tour est dépendante de la solubilité du CO_2 dans les carbonates fondus. Ce n'est pas un paramètre simple à déterminer et pour obtenir des conditions réalistes, il est nécessaire d'avoir des données expérimentales fiables sur la solubilité des gaz.

Les températures de fusion des sels contenant du lithium sont significativement plus basses que celles de l'eutectique Na-K. Ainsi, la formation de CO serait plus facile dans Li-K, tandis que

la formation du carbone serait plus facile dans Na-K. Les eutectiques à base de lithium ont des comportements proches à température et P (CO) données. L'intérêt de l'eutectique ternaire, Li-Na-K, est d'abaisser la température de travail. Chaque sel a des propriétés spécifiques, notamment de solvatation, qui ont une influence significative sur les solubilités du CO₂, du CO et de H₂. Les prévisions thermodynamiques constituent un outil de choix pour orienter les études expérimentales qui sont lourdes à mettre en œuvre. Cette étude thermodynamique reste cependant une première étape, qui peut être affinée par l'existence de données expérimentales sur les solubilités (ce qui fait l'objet du chapitre III), mais ne tient évidemment pas compte de la nature de l'électrode de travail et des cinétiques réactionnelles (aspect abordé dans le chapitre IV).

Références bibliographiques

- [1] B. Kaplan, H. Groult, S. Komaba, N. Kumagai, and F. Lantelme, “Synthesis of Nanostructured Carbon Material by Electroreduction in Fused Alkali Carbonates.,” *Chem. Lett.*, no. 7, pp. 714–715, **2001**.
- [2] B. Kaplan, H. Groult, A. Barhoun, F. Lantelme, T. Nakajima, V. Gupta, S. Komaba, and N. Kumagai, “Synthesis and Structural Characterization of Carbon Powder by Electrolytic Reduction of Molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 5, pp. D72–D78, **2002**.
- [3] K. Le Van, H. Groult, F. Lantelme, M. Dubois, D. Avignant, A. Tressaud, S. Komaba, N. Kumagai, and S. Sigrist, “Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates,” *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 19, pp. 4566–4573, **2009**.
- [4] S. Licht, B. Cui, and B. Wang, “STEP carbon capture - The barium advantage,” *J. CO₂ Util.*, vol. 2, pp. 58–63, **2013**.
- [5] H. V. Ijije, C. Sun, and G. Z. Chen, “Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nanopowders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties,” *Carbon N. Y.*, vol. 73, pp. 163–174, **2014**.
- [6] H. Groult, K. Le Van, and F. Lantelme, “Electrodeposition of Carbon-Metal Powders in Alkali Carbonate Melts,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 7, pp. D3130–D3138, **2014**.
- [7] T. Nishina, I. Uchida, and J. R. Selman, “Gas electrode reactions in molten carbonate media. Part V. Electrochemical analysis of the oxygen reduction mechanism at a fully immersed gold electrode.,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 5, **1994**.
- [8] W. H. A. Peelen, K. Hemmes, and J. H. W. de Wit, “CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 7, pp. 763–769, **1998**.
- [9] A. Ishihara, T. Fujimori, N. Motohira, K. Ota, and N. Kamiya, “High-Temperature Electrochemical Heat Pump Using a Water Gas Shift Reaction. Electrolytic reduction of CO₂ in molten carbonate.,” *Electrochem. Soc. Proc.*, vol. 99, no. 41, pp. 744–751, **1999**.
- [10] A. Ishihara, T. Fujimori, N. Motohira, K. Ota, and N. Kamiya, “High-Temperature Electrochemical Heat Pump Using a Water Gas Shift Reaction. Electrochemical Reduction of CO₂ to CO.,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 74, no. 8, pp. 1517–1523, **2001**.
- [11] R. Wartena, J. Winnick, and P. H. Pfromm, “Recycling wood pulping chemicals by molten salt electrolysis: Cyclic voltammetry of mixtures containing Na₂CO₃ and Na₂SO₄,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 4, pp. 415–424, **2002**.

- [12] G. Jin, H. Iwaki, N. Arai, and K. Kitagawa, "Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts," *Energy*, vol. 30, no. 7, pp. 1192–1203, **2005**.
- [13] V. Kaplan, E. Wachtel, K. Gartsman, Y. Feldman, and I. Lubomirsky, "Conversion of CO₂ to CO by electrolysis of molten lithium Carbonate," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 4, p. B552, **2010**.
- [14] H. Groult, B. Kaplan, F. Lantelme, S. Komaba, N. Kumagai, H. Yashiro, T. Nakajima, B. Simon, and a. Barhoun, "Preparation of carbon nanoparticles from electrolysis of molten carbonates and use as anode materials in lithium-ion batteries," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 9–10, pp. 869–875, **2006**.
- [15] M. A. Hughes, J. A. Allen, and S. W. Donne, "Carbonate Reduction and the Properties and Applications of Carbon Formed Through Electrochemical Deposition in Molten Carbonates: A Review," *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 1511–1521, **2015**.
- [16] D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, "CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view," *Electrochim. Acta*, vol. 160, pp. 74–81, **2015**.
- [17] I. Barin and F. Sauert, *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim [etc.]: VCH, **1993**.
- [18] M. N. Manage, D. Hodgson, N. Milligan, S. J. R. Simons, and D. J. L. Brett, "A techno-economic appraisal of hydrogen generation and the case for solid oxide electrolyser cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 10, pp. 5782–5796, **2011**.
- [19] Y. Kanai, K. I. Fukunaga, K. Terasaka, and S. Fujioka, "Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 100, pp. 153–159, **2013**.
- [20] D. Peeters, D. Moyaux, and P. Claes, "Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten LiNaK Eutectic Mixture at 973 K Part II . Theoretical Part," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 589–592, **1999**.
- [21] T. Yokokawa, "Gas solubilities in molten salts and silicates," *Pure Appl. Chem.*, vol. 58, no. 12, pp. 1547–1552, **1986**.
- [22] S. Of, R. Gases, and I. N. M. Salts, "Solubilities of reactivities gases", chapitre 2, *Advances in molten salts chemistry*, Springer Science, New York, **1973**.
- [23] G. Moutiers (Thèse doctorale), "Propriétés électrochimiques dans les carbonates alcalins fondus à 500-850 °C," Université Pierre et Marie Curie, **1992**.
- [24] V. Chauvaut, (Thèse doctorale), "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," Université de Paris VI, France, 1998.

- [25] 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. Part I. Experimental Part," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1999, no. 4, pp. 583–588, **1999**.
- [26] B. Kaplan, H. Groult, V. Gupta, T. Nakajima, N. Kumagai, U. Pierre, M. Curie, and L. Lic, "Characterization of electrodeposited carbon in molten carbonates and application to lithium batteries," vol. 650, no. 1964, p. 2000, **2000**.
- [27] H. Groult, B. Kaplan, S. Komaba, N. Kumagai, V. Gupta, T. Nakajima, and B. Simon, "Lithium Insertion into Carbonaceous Anode Materials Prepared by Electrolysis of Molten Li-K-Na Carbonates," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 2, pp. G67–G75, 2003.
- [28] K. Le Van, H. Groult, F. Lantelme, M. Dubois, D. Avignant, A. Tressaud, S. Komaba, N. Kumagai, and S. Sigrüst, "Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 19, pp. 4566–4573, **2009**.
- [29] H. Yin, X. Mao, D. Tang, W. Xiao, L. Xing, H. Zhu, D. Wang, and D. R. Sadoway, "Capture and electrochemical conversion of CO_2 to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 5, pp. 1538–1545, **2013**.
- [30] A. T. Dimitrov, "Study of molten Li_2CO_3 electrolysis as a method for production of carbon nanotubes," *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 1, pp. 111–118, **2009**.
- [31] G. Moutiers, M. Cassir, and J. Devynck, "Electrochemical characterization of the $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{2-}$ system in molten $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ eutectic at 750°C ," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 315, no. 1–2, pp. 103–112, **1991**.
- [32] G. Moutiers, M. Cassir, C. Piolet, and J. Devynck, "Thermodynamic and voltammetric study of oxygen systems in molten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (56-44 mol.%) eutectic at 750°C ," *Electrochim. Acta*, vol. 36, no. 5–6, pp. 1063–1071, **1991**.
- [33] M. Cassir, G. Moutiers, and J. Devynck, "Stability and Characterization of Oxygen Species in Alkali Molten Carbonate - A thermodynamic and electrochemical approach," *Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 11, pp. 3114–3123, **1993**.
- [34] M. Cassir and C. Belhomme, "Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell," *Plasmas Ions*, vol. 2, no. 1, pp. 3–15, **1999**.
- [35] D. Chery, V. Albin, V. Lair, and M. Cassir, "Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 23, pp. 12330–12339, **2014**.



Contents lists available at ScienceDirect

Electrochimica Acta

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

CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view

D. Chery, V. Lair^{1,*}, M. Cassir¹

PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 October 2014

Received in revised form 30 January 2015

Accepted 31 January 2015

Available online 2 February 2015

Keywords:

CO₂ reduction

alkali molten carbonates

potential-oxoacidity diagrams

ABSTRACT

This work is a predictive thermodynamic study focused on competing reduction processes in molten carbonates, involving the following redox systems CO₂/CO, CO₂/C, CO/C, H₂O/H₂, M⁺/M (M = Li, Na or K). Its main purpose is to determine the best electrolyte and operating conditions relative to the CO₂ reduction into CO or C between 450 and 750 °C, from a theoretical point of view. Potential-oxoacidity diagrams are established at different temperatures for binary eutectics (Li₂CO₃-K₂CO₃: 42.7–57.3 mol.%, Li₂CO₃-K₂CO₃: 62–38 mol.%, Li₂CO₃-Na₂CO₃: 52–48 mol.% and Na₂CO₃-K₂CO₃: 56–44 mol.%), and for the ternary carbonate eutectic Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃: 43.5–31.5–25 mol.%. As residual water can be present, its reduction into hydrogen is studied as well. The coexistence of CO (g) and H₂ (g) in the same phase is theoretically feasible in acidic condition along with a relatively high pressure of CO.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

CO₂ problematic is nowadays a key issue in the complex energetic strategy pulled between economic and environmental considerations. Decarbonising the energy consumption is one of the main worldwide scale objectives and renewable energies, such as solar, wind, hydroelectric, geothermic, biomass and wastes may respond to this requirement. In spite of this, whatever we can do to develop green energy, CO₂ will be present even in reduced ratios, in the making processes of solar panels, wind turbines, nuclear reactors etc. Moreover, a rational exploitation of fossil fuels through more efficient technologies such as fuel cells is one of the important ways towards a cleaner energy for the forthcoming decades. It implies that CO₂ is in the heart of the energetic mix and should be stored and/or exploited as a resource, which would be a radical change in the significance of this molecule.

The electroreduction of carbon dioxide has been widely explored in the literature for the last fifteen years, taking advantage of the solubility of this molecule in aqueous and organic media (tetrahydrofuran, acetonitrile, dimethylformamide, etc.) [1–5]. Even if the main goal is synthesising fuels or interesting chemicals: CO, CH₄, MeOH, C₂H₆, EtOH, HCOOH etc., most of the works have

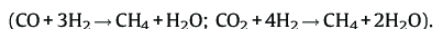
been dedicated to mechanistic and laboratory scale experiments. A very recent study by J. Qiao et al. [5] reviewed different classes of catalysts (metal, alloys, oxides, polymers, enzymes or organic molecules) with the goal to transform electrochemically CO₂ into low carbon fuels.

Molten carbonate fuel cell (MCFC) has already reached a state of maturity with few hundreds of MW of installed power plants, mostly in South Korea, the USA and Europe, which raised the interest of their molten salt electrolytes for new applications as CO₂ separation, concentration and capture [6–8]. The attractiveness of these new topics relates to the solubility of carbon dioxide in single alkali molten carbonates as well as in a variety of carbonate eutectics [9,10,14]. Some general features on the chemical and electrochemical properties of CO₂ were explored in the past literature [9–11]; however, the idea of processing by electrolysis such molecule into valuable fuels in these media is more recent. In fact, few authors have pointed the feasibility and interest of electrochemical reduction in molten carbonates of carbon dioxide into carbon monoxide or graphite [12–14]. Moreover, Licht and his co-workers [15–17] have advanced the idea of a large-scale development of CO₂ electrolyzers combining the production of CO or C with solar thermal energy. These authors showed the feasibility to producing energetic molecules (CO, C) with a solar efficiency reaching 50% using the so-called STEP (Solar Thermal Electrochemical Production) process. Apart from CO₂ electrochemical reduction, another important application of molten carbonates is water electrolysis yielding

* Corresponding author. Tel.: +33 155426390.

E-mail address: virginie.lair@chimie-paristech.fr (V. Lair).¹ ISE Members.

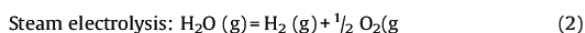
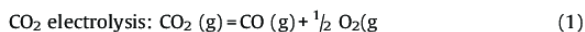
hydrogen; Hu et al. [18] have very recently given the proof-of-concept of such process. CO₂ valorisation can also be combined with water transformation into H₂ through co-electrolysis of CO₂ and CO in order to produce syngas. Another possible route would also be the production of CH₄ through methanation reactions



It is clear that high-temperature electrolysis of CO₂ is probably a very promising route for valorising this molecule into CO. This benefit could be enhanced by water electrolysis leading to the combination between CO and H₂. The possibility of producing graphite, used also as a fuel in the direct carbon fuel cell (DCFC), is then possible as well. In a previous study [14], we have shown that CO₂ transformation into CO is feasible in different carbonate melts, both through experimental tests and thermodynamic predictions. The present study dedicated to the systematic exploitation of thermodynamic data in varied carbonate eutectics is an attempt to analyse in details the specific conditions for producing C, CO, H₂ or H₂ + CO. Considering the nature of the molten carbonate electrolyte, temperature, partial pressures of CO, H₂O and H₂ gases will have a drastic influence on the produced fuels, it is compulsory to have a precise insight on what is possible thermodynamically in order to establish a set of data allowing the selection of the best electrolytes and conditions. Our approach is based on the study of potential oxoacidity diagrams, including systematically CO₂ partial pressure, which represents the oxoacidity level, in different melts, temperatures and partial pressure ratios in order to define the best conditions for a specific electrolysis.

2. Interest and feasibility of CO₂ and H₂O electrochemical conversion processes at high temperature

Our aim being CO₂ processing in molten carbonates, it is necessary to have a first insight on its thermodynamic reactivity as a gas at high temperature. Similarly, the reactivity of gaseous H₂O, soluble and reducible in molten carbonates, should also be analysed in the same way. The electrochemical conversions of CO₂ and H₂O correspond to the following reactions in a gas state:



Gibbs free energy, $\Delta_r G_T^\circ$, is calculated either directly from the Gibbs free energy of formation of substances according to Hess's law, or from enthalpy ($\Delta_r H_T^\circ$) and entropy ($\Delta_r S_T^\circ$) values as shown by the following relation:

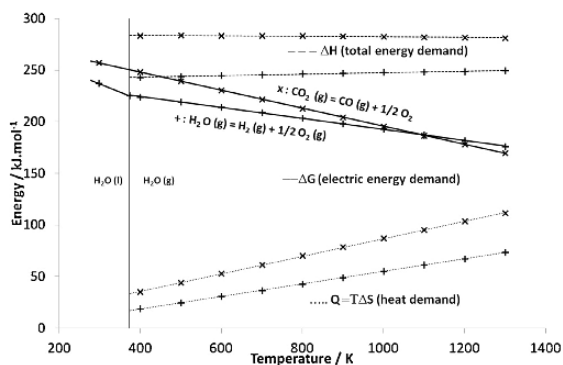


Fig. 1. Energy demand for steam (+) and CO₂ (x) electrolysis as a function of the temperature.

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ \quad (3)$$

Both enthalpy and entropy are temperature-dependent and were calculated from Kirchoff's equations and Barin's thermodynamic data [19], under standard pressure conditions. Gibbs free energy is directly linked to the Nernst potential for electrolysis processes, and is also a function of temperature.

The total energy corresponding to the electrolysis reaction, the enthalpy $\Delta_r H^\circ$, is the sum of the electrical energy necessary $\Delta_r G^\circ$ and of the heat demand, $T \Delta_r S^\circ$.

Fig. 1 shows that $\Delta_r H_T^\circ$ remains constant for CO₂ electrolysis whereas it slightly increases for steam electrolysis. But in both cases, the Gibbs free energy decreases, especially due to an increase in the heat demand, $T \Delta_r S_T^\circ$. Indeed, it is obvious that the ratio of $\Delta_r G_T^\circ$ to $\Delta_r H_T^\circ$ decreases with the temperature for either H₂O or CO₂ reduction. This means that the electric energy needed decreases with increasing temperature whereas the heat demand increases. This tends to confirm the necessity of operating at high temperature for the two electrolytic converting processes because heat is known to be cheaper than electricity.

Moreover, the CO₂ electrolysis is slightly more energy consuming than the H₂O conversion until 1093 K (820 °C). It is worth noting that in the range 1000–1200 K, their Gibbs free energies are comparable, then co-electrolysis is strongly favored and would form syngas (CO+H₂) used to produce synthetic hydrocarbon fuels *via* the Fischer-Tropsch process. In fact, according to these general thermodynamic considerations, production of syngas is likely at any of the considered temperature. Nevertheless, it must be kept in mind that CO₂ reduction, according to the experimental conditions, may produce carbon while the Boudouard reaction is also possible.

Fig. 2 shows some Gibbs free energies of the carbon system as a function of temperature. The temperature inversion (T_{inv}) for the system is about 971 K (698 °C), which means that the production of CO would be enhanced with increasing temperature until T_{inv} , whereas the direct formation of C would be the predominant reaction at temperatures higher than T_{inv} . All those considerations do not take into account other carbon components such as methane or derivatives to simplify the calculations.

3. Calculation method in molten carbonates

3.1. Basics on oxoacidity concept

A molten carbonate salt involves auto-dissociation equilibrium as it follows:

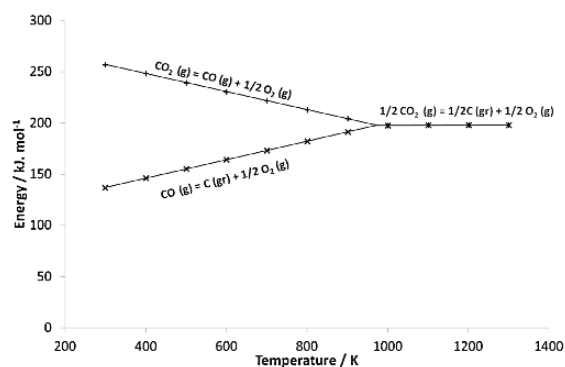


Fig. 2. Gibbs free energies as a function of temperature for CO₂ reduction systems.

Which can be expressed in an ionic form:



Such a system can either gain or release an oxide ion. This capability defines the oxoacidity concept, (which is comparable to Brønsted's acidity concept in water, where a proton can be released or gained) as the parameter used to evaluate the oxoacidity is the "oxide potential". It is written $p\text{O}^{2-}$ (or $-\log a(\text{O}^{2-})$) and measures the activity of solvated oxide ions in the molten salt. The carbonate ion is an oxobase, which dissociates into an oxoacid CO_2 and into an oxide ion. For this reason, carbon dioxide is the strongest acid in molten carbonates. The oxoacidity scale is limited on one side by the highest CO_2 pressure, $P(\text{CO}_2)$, which can be arbitrarily taken as 1 atm (or more for pressurised systems). The value of the oxoacidity domain ($pK^* = -\log(K^*)$), varying with the nature of the molten carbonate and its temperature (T), can be evaluated from thermodynamic data, such as Gibbs free energy of formation ($\Delta_f G^\circ$) and the gas constant ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), as shown in Eq. (6).

$$K^* = \frac{a(\text{M}_2\text{O}) \cdot P(\text{CO}_2)}{a(\text{M}_2\text{CO}_3)} = \exp\left(\frac{\Delta_f G^\circ(\text{M}_2\text{CO}_3(l)) - \Delta_f G^\circ(\text{M}_2\text{O}(s)) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(g))}{RT}\right) \quad (6)$$

The other limit of the oxoacidity scale is due to the precipitation of the most stable oxide in the molten system, $\text{M}_2\text{O}(s)$. This can also be determined by thermodynamic calculation of the Gibbs free enthalpy of each oxide.

Actually, as the activity (a_i) of the molten salt is fixed, whether the molten salt is pure or in a mixture, the conditional auto-dissociation constant is given by Eq. (7):

$$K_d^* = a(\text{M}_2\text{O}) \cdot P(\text{CO}_2) = K^* \cdot a(\text{M}_2\text{CO}_3) \quad (7)$$

3.2. Potential-oxoacidity diagrams

According to the oxoacidity concept described previously, the equilibrium constant is related to the activity of oxide and the partial pressure of CO_2 :

$$p\text{O}^{2-} = pK_d^* + \log P(\text{CO}_2) \quad (8)$$

$p\text{O}^{2-}$ can be fixed by monitoring the partial pressure of CO_2 in a specific molten carbonate.

Here, the apparent potential, depending on the auto-dissociation constant pK_d^* is taken into account. All the potentials are referred to an oxygen reference electrode, O_2/O^{2-} , defined for each molten carbonate. The standard potential $E^\circ(\text{O}_2/\text{O}^{2-})$ is arbitrarily taken as zero, the partial pressure $P(\text{O}_2)$ as 1 bar and the activity, $a(\text{M}_2\text{O})$, as 1. The corresponding reaction is

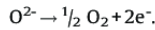


Table 1
Reduction reactions in molten carbonates and its Nernst potential as a function of $P(\text{CO}_2)$ and pK_d^* .

Redox system	Reactions of reduction	Potential (V/ref)
M^+/M	$\text{M}^+ + e^- \rightarrow \text{M}$	$E^\circ = \frac{\Delta_f G^\circ(\text{M}_2\text{O}(s))}{2F}$
CO_2/CO	$\text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$	$E(\text{CO}_2/\text{CO}) = E^\circ(\text{CO}_2/\text{CO}) + \frac{2.3RT}{2F} \log\left(\frac{P(\text{CO}_2)}{P(\text{CO})}\right) + \frac{2.3RT}{2F} pK_d^*$
CO/C	$\text{CO} + 2e^- \rightarrow \text{C} + \text{O}^{2-}$	$E(\text{CO}/\text{C}) = E^\circ(\text{CO}/\text{C}) + \frac{2.3RT}{2F} \log(P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO})) + \frac{2.3RT}{2F} pK_d^*$
CO_2/C	$\text{CO}_2 + 4e^- \rightarrow \text{C} + 2\text{O}^{2-}$	$E(\text{CO}_2/\text{C}) = E^\circ(\text{CO}_2/\text{C}) + \frac{2.3RT}{4F} \log(P(\text{CO}_2)) + \frac{2.3RT}{2F} pK_d^*$
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$	$E(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) + \frac{2.3RT}{2F} \log\left(\frac{P(\text{H}_2\text{O})}{P(\text{H}_2)} \cdot P(\text{CO}_2)\right) + \frac{2.3RT}{2F} pK_d^*$

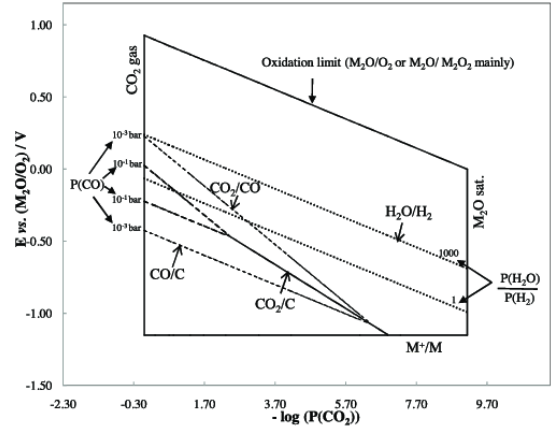


Fig. 3. General scheme of the potential oxoacidity diagram represented in molten carbonate salt.

The cathode reactions occurring in a molten carbonate are depicted in Table 1. In this study, we only consider the reactions involving CO_2 , CO and C without taking into account other carbon components, the reduction of steam is also considered.

All the standard potentials E° are calculated from the Gibbs free energies of the considered system (an example is given for the M^+/M system in Table 1).

From these equations and thermodynamic data, it is possible to establish a potential-oxoacidity diagram for each molten carbonate system at different temperatures. Fig. 3 presents the general scheme of a potential-oxoacidity diagram, the limits being fixed by an arbitrary CO_2 partial pressure of 1 bar (the acid limit) and by the precipitation of the most stable oxide (Eq. (1)). Regarding the oxidative limit, it is given by all the oxidation reactions involving oxygen systems such as $\text{M}_2\text{O}/\text{O}_2$ or $\text{M}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}_2$ but these reactions will not be described in the present work, as they have been thoroughly described in the literature [20–22], and as the present study is focused on the reduction of steam and carbon dioxide. As regards to CO_2 , this molecule can either be reduced into carbon in two steps in oxoacidic media with CO as intermediate, or it can also be directly reduced into carbon in more basic media. This acid limit depends on the partial pressure of CO (as shown in Table 1) and on the temperature.

With respect to steam reduction, in oxobasic or neutral media, it occurs at potentials largely higher than that corresponding to CO_2 reduction, but this difference tends to decrease in acidic media, which appear to be the most favorable for CO_2 reduction; therefore, in some specific conditions, it would be possible to obtain both, CO and H_2 .

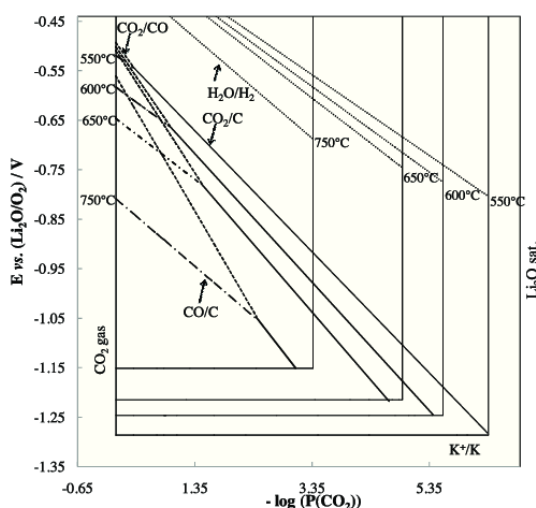
Table 2
 pK_d^* values for each molten carbonate studied, at different temperatures.

	Temperatures							MP (°C)
	450°C 723 K	550°C 823 K	600°C 873 K	650°C 923 K	750°C 973 K	800°C 1023 K	850°C 1073 K	
Li-Na-K (43.5-31.5-25)	8.26	6.37	5.60	4.92	3.41			397
Li-K (42.7-57.3)	–	6.70	5.91	5.22	3.67			498
Li-K (62-38)	–	6.36	5.58	4.89	3.37			488
Li-Na (52-48)	–	6.37	5.59	4.91	3.39			501
Na-K (56-44)	–	–	–	–	9.14	8.42	7.75	710
Li	–	–	–	–	3.04			726

4. Results and discussion

4.1. Influence of the temperature

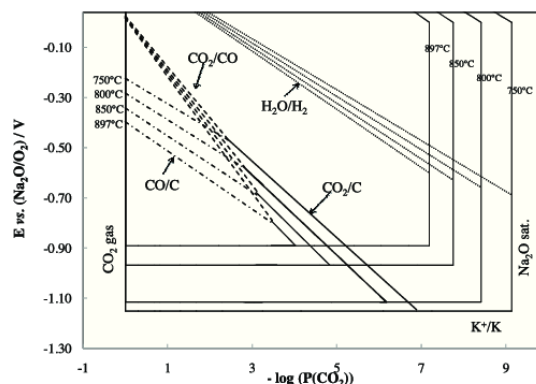
The extent of the oxoacidity domain, defined by the pK_d^* values, is given at different temperatures for all the studied carbonate melts in Table 2. Whatever the molten carbonate nature, pK_d^* decreases with increasing temperatures, which means that the oxoacidity domain becomes narrower with the temperatures. First, the pK_d^* corresponding to Li-K and Li-Na carbonate eutectics are roughly similar at the same temperatures (e.g. at 650°C: $pK_d^*(\text{Li-K}/62-38)=4.89$ and $pK_d^*(\text{Li-Na}/52-48)=4.91$). Second, for a given molten mixture, the excess of lithium carbonate tends to decrease the pK_d^* value (e.g. at 650°C: $pK_d^*(\text{Li-K}/62-38)=4.89$ is smaller than $pK_d^*(\text{Li-K}/42.7-57.3)=5.22$). Third, the domain for Na-K is larger than for Li-K or Li-Na (e.g. at 750°C: $pK_d^*(\text{Li-K}/62-38)=3.37$ compared to $pK_d^*(\text{Na-K}/56-44)=9.14$) and its working temperature is always higher ($T \geq 750^\circ\text{C}$). Thus, from a thermodynamic point of view, a good compromise between the two considered parameters (reasonable temperature and high oxoacidity extent) is the ternary molten carbonate Li-Na-K, with a large pK_d^* (8.26) at low temperature (450°C). According to the Nernst equations, increasing temperature will shift the potential towards the more negative ones for all the reactions considered. Even if it is not possible to compare two different molten carbonates systems, it will be more difficult to reduce CO_2 at high temperature from an electrical point of view. These considerations take into account


Fig. 4. Influence of the temperature on the Li-K (62–38 mol.%) eutectic for four temperatures 550, 600, 650 and 750°C for a $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ratio in pressure of 1000 and a CO pressure of 10^{-1} bar.

neither the solubility nor the kinetics and the reactivity in the molten salts which can have a bigger influence than the pK_d^* value.

Regarding the reduction domains for CO_2 or H_2O , as the trends are similar whatever the molten system, only two eutectics are presented here in Figs. 4 and 5: Li-K (62–38 mol.%) and Na-K (56–44 mol.%), respectively.

In the case of Li-K (Fig. 4), four temperatures are analysed: 550, 600, 650 and 750°C, with a partial pressure $P(\text{CO})$ arbitrarily fixed at 0.1 bar, $P(\text{O}_2)$ at 1 bar and the ratio of H_2O to H_2 partial pressures at 1000. In the case of water reduction into H_2 , for a fixed ratio, an increase in the temperature tends to shift the $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ system towards more reductive potentials (e.g. in Li-K at 750°C, $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.347$ V vs. $\text{Li}_2\text{O}/\text{O}_2$ and at 550°C, $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.285$ V vs. $\text{Li}_2\text{O}/\text{O}_2$). In fact, the reduction potential decreases with $\log(P(\text{CO}_2))$, as predicted by the Nernst equation. The temperature does not have a significant influence on the occurrence of this reaction and, thermodynamically, in the mentioned conditions, formation of hydrogen always occurs; however, as will be presented in section 4.2.2, when the ratio of H_2O to H_2 partial pressures decreases, this reaction could become unlikely. Regarding CO_2 direct reduction into C, it can be observed that this reaction is predominant at lower temperatures, e.g. at 550°C this one-step reduction of CO_2 occurs almost in the entire oxoacidity domain. While increasing the respect to CO_2/C , in particular in the oxoacidic zone, resulting in an enlargement of CO stability domain. Consequently, CO reduction into C is also favoured at low temperature (higher reduction potentials), especially in the oxoacidic domain. It is worth noting that for the chosen partial pressures of CO, H_2O and H_2 , the co-existence of CO and H_2 in view of syngas ($\text{H}_2 + \text{CO}$) production will be more important at high temperatures. In the case of Na-K (Fig. 5), the selected temperatures are higher as this eutectic has a


Fig. 5. Influence of the temperature on the Na-K (56–44 mol.%) eutectic for four temperatures 750, 800, 850 and 897°C for a $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ratio in pressure of 1000 and a CO pressure of 10^{-1} bar.

melting point of 710 °C (Table 2) but all the others conditions with respect to the partial pressures are the same.

In Na-K, the oxoacidity domain is always larger, which is due to the precipitation of Na₂O instead of Li₂O. For example, at 750 °C pk_d^* is of 9.14 instead of 3.37 for Li-K (62–38 mol.%), which means that the stability domains of the species will be more extended with respect to the oxoacidity domain. Although, the general behavior of Na-K is similar; this melt favours CO₂ reduction into CO as for its one-step reduction into C. This reaction is predominant at all temperatures in a large portion of the oxoacidity domain (oxoacidic to intermediate oxoacidic). Thus, it seems easier to stabilise CO in Na-K than in Li-containing eutectics, represented in this part by Li-K; however, this occurs at higher temperatures, e.g. at 650 °C; it is possible to reduce CO₂ into CO in oxoacidic media while it is impossible for Na-K still in a solid state. On the contrary, the direct reduction of CO₂ into C is only favoured at the lowest temperatures and always in relatively oxobasic media with a low content of CO₂, which is not an interesting condition as far as the purpose is to valorise CO₂.

4.2. Influence of partial pressures

4.2.1. Influence of CO partial pressure

The effect of the CO partial pressure was studied for all the systems, but only the case of Na-K (56–44 mol.%) eutectic and Li-Na (58–42 mol.%), representative of Li-containing eutectics, are presented at 750 °C in Figs. 6 and 7, respectively.

In order to show the CO partial pressure effect clearly, which was varied from 10⁻¹ to 10⁻⁴ bar (curves (a) to (d)), the ratio value P(H₂O)/P(H₂) was maintained at 1000 (e). While decreasing the CO pressure for both eutectics, the CO domain becomes larger and, consequently, the carbon stability domain is reduced. For example, in the case of the Na-K eutectic (Fig. 6), CO₂ reduction into CO is facilitated at lower CO partial pressures, starting at 0.329 V vs. Na₂O/O₂ (P(CO₂)=1 bar) for a pressure of 10⁻⁴ bar compared to 0.025 V vs. Na₂O/O₂ for a pressure of 10⁻¹ bar. On the contrary, CO reduction into C is facilitated at higher CO pressures, starting at -0.223 V vs. Na₂O/O₂ (P(CO₂)=1 bar) for a pressure of 10⁻¹ bar compared to another pressure of 10⁻⁴ bar at -0.528 V vs. Na₂O/O₂. The direct reduction of CO₂ into C is favoured at higher partial pressures of CO because the existence domain of CO is small. Moreover, the direct reduction happens mainly for intermediate oxoacidic levels, even if its extension depends on

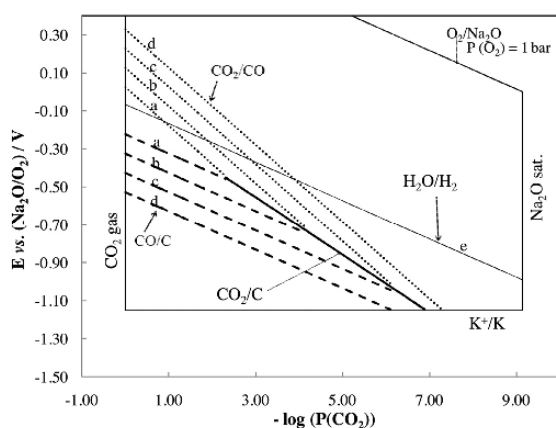


Fig. 6. Influence of the CO pressure at 750 °C for CO pressures of (a) 10⁻¹, (b) 10⁻², (c) 10⁻³ and (d) 10⁻⁴ bar and a ratio P(H₂O)/P(H₂) of 1000 (e) in the Na-K (56–44 mol.%) eutectic.

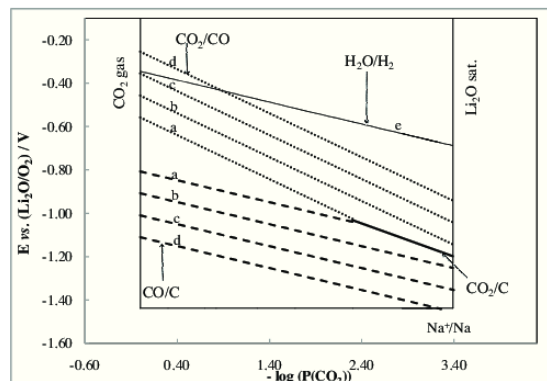


Fig. 7. Influence of the CO pressure at 750 °C for CO pressures of (a) 10⁻¹, (b) 10⁻², (c) 10⁻³ and (d) 10⁻⁴ bar and a ratio P(H₂O)/P(H₂) of 1000 (e) on Li-Na (58–42 mol.%) eutectic.

P(CO). Indeed, the reduction of CO₂ into C never occurs at values of $-\log(P(CO_2)) > 7$, the reduction being limited by the reduction of K⁺ into K.

Li-Na eutectic at 750 °C (Fig. 7) showed roughly the same tendency; however, with one significant difference: CO₂/C system is favoured at low oxoacidity levels (in this mixture) and only for P(CO) values $\geq 10^{-1}$ bar, which is not a realistic condition knowing that CO solubility in molten carbonates should be lower than that of CO₂ [23]. We can conclude that Li-containing melts in the established conditions always favour the two-steps reduction of CO₂ at relatively high P(CO₂) corresponding to the operation conditions for CO₂ valorisation through its electrochemical reduction. For Na-K, the one-step reduction of CO₂ is likely for P(CO) $\geq 10^{-3}$ bar. To sum up, as the CO pressure decreases, CO electrochemical stability domain becomes larger and CO formation occurs at higher potentials; on the contrary, carbon stability domain reduces and carbon formation is easier at high CO partial pressures.

4.2.2. Influence of H₂O/H₂ ratio in pressure

The effect of the H₂O/H₂ ratio was systematically studied for all the mentioned molten carbonates, but only the results for the Li-Na (58–42 mol.%) eutectic at 550 °C are presented in Fig. 8 for a

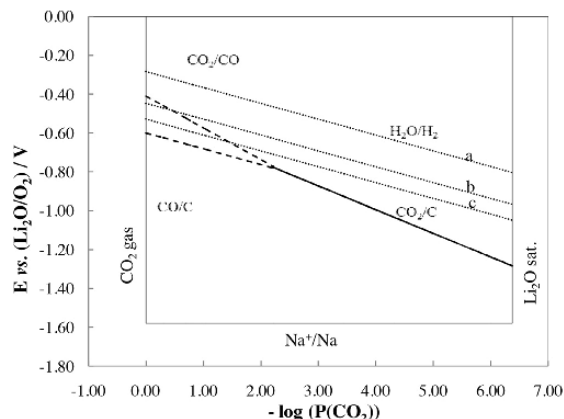


Fig. 8. Influence of P(H₂O)/P(H₂) on the Li-Na (58–42 mol.%) eutectic at 550 °C for ratio values of (a) 1000, (b) 10, (c) 1 and P(CO)=10⁻² bar.

partial pressure of CO of 10^{-2} bar and $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ ratios of (a) 1000, (b) 10, (c) 1.

For the highest ratio (curve a), steam reduction occurs at less reductive potentials than for the lowest ratios (curves b, c). The co-existence of CO and H_2 occurs in the whole oxoacidity range for ratio 1000 but when this ratio decreases, steam reduction occurs at more reductive potentials and CO may co-exist either with H_2O or H_2 ; therefore, the formation of syngas would be more favorable at higher ratios of $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ and higher partial pressures of CO.

In general, for Li-containing molten carbonates, CO always co-exists with H_2 for the highest $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ratio whatever the temperature; in such case, formation of syngas is feasible. As soon as this ratio decreases, CO may co-exist with both steam and H_2 . This last case is always observed for molten carbonates without Li.

4.3. Influence of the molten carbonates nature

A general overview on the thermodynamic behaviour of CO_2 and H_2O reduction has already been described by us in Li, Na and K single molten carbonate eutectics [14]. According to the values of the melting points given in Table 2, it is easier to work with Li_2CO_3 compared to K_2CO_3 because its working temperature is about 250°C lower. Nevertheless, in Li_2CO_3 direct reduction of CO_2 into C is not thermodynamically observed at 927°C whereas it is possible in both Na_2CO_3 and K_2CO_3 for an oxobasic condition. This is due to the very small pK_d^* of Li_2CO_3 (2.30) compared to the pK_d^* of Na_2CO_3 (6.69) and the pK_d^* of K_2CO_3 (9.14) at this given temperature. Moreover, the reduction of K^+ is possible in a wide oxobasic range (about 3.5 ulog), whereas the reduction range of Na^+ is quite small (<1 ulog) and is impossible for Li^+ . One consequence of this M^+ reduction is that the existence domain of CO is larger for Na_2CO_3 as well as the possibility of directly reducing CO_2 into CO. Therefore, Na_2CO_3 appears as more favourable than K_2CO_3 and even better than Li_2CO_3 to reduce CO_2 either into CO or C, playing on the oxoacidity conditions. But the high melting points of K_2CO_3 and Na_2CO_3 (900°C and 860°C , respectively) do not allow their common use due to higher corrosiveness and a high cost of materials at such temperatures. Even if Li_2CO_3 has a lower melting point (730°C), it could be better to mix two alkali carbonates in order to reduce the working temperature, the cost, the corrosiveness and to combine the benefits of a low melting point for Li and a high CO_2 reduction potential for Na or K carbonates.

Regarding binary mixtures, Li-containing systems have close melting points (around 500°C) and close pK_d^* (about 3.5 at 750°C) due to Li_2O precipitation. In such Li-containing melts, $\Delta E = E'(\text{CO}_2/\text{CO}) - E'(\text{CO}/\text{C})$ value is almost constant (at 650°C it is about 0.32 ± 0.01 V/Ref at 750°C it is about 0.24 ± 0.01 V/Ref). Moreover, the triangle representing the stability domain of CO is comparable for these molten carbonates at a given temperature and becomes larger while increasing temperature, as shown in Figs. 6 and 7. Moreover, the Nernst potential for a given redox couple is the same in each lithium-containing molten carbonates. This qualitative comparison assumes that the behaviour of each mixture (either ideal or regular solution) is the same and that it is possible to compare the activity coefficients (which have been neglected in the Nernst potential).

Na-K molten carbonate differs from the other molten salts because of its higher melting point (710°C) and its bigger pK_d^* value (9.14 at 750°C) due to the precipitation of Na_2O . Nevertheless, the ΔE is comparable with Li-containing mixture for a given temperature and a given $P(\text{CO})$ according to Nernst equations (see Table 1).

The ternary eutectic, Li-Na-K (43.5–31.5–25 mol.%) has the lowest melting point (397°C) of the studying eutectics. First, its behaviour at 750°C is presented in order to allow its comparison with the binary systems (Fig. 9).

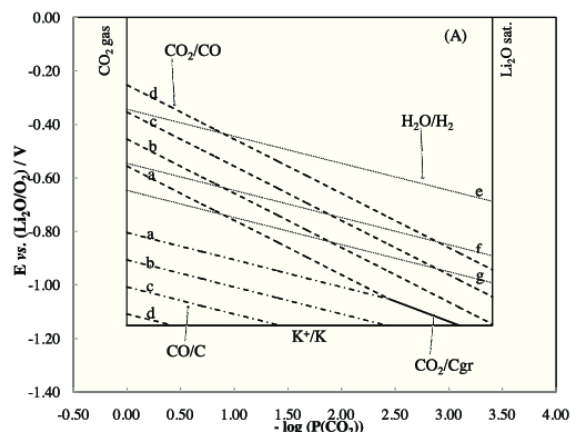


Fig. 9. Influence of the melt on the Li-Na-K (43.5–31.5–25 mol.%) eutectic at 750°C for CO pressures of (b) 10^{-2} , (c) 10^{-3} , (d) 10^{-4} bar, ratio values of $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ of 1000, (e) 10, (f) 1.

At this high temperature, the pK_d^* value (3.41) is comparable to Li-containing systems due to Li_2O precipitation. Moreover, all the trends discussed previously ($P(\text{CO})$, ratio, temperature, ...) are similar. So the key parameter chosen to compare the molten carbonates mixture (despite no comparable potential values) was the percentage of the CO existence domain compared to the whole reductive domain of CO_2 (i.e. $\% \text{CO}/(\% \text{CO} + \% \text{C})$), at given temperature (750°C) and partial pressure of CO (0.1 bar). Thus, the highest proportion of CO domain, is for LiK (62–38 mol.%) with almost 35%, followed by LiNaK (43.5–31.5–25 mol.%) with about 34%. The third domain in extension of CO is in LiK (42.7–57.3 mol.%) at 31%, then LiNa (52–38 mol.%) at about 16% and finally NaK (56–44 mol.%) with about 9% of CO existence compared to (CO + C). It is worth noting that for the pure molten carbonate Li (100 mol.%), the percentage of CO is about 7%. This means that from a thermodynamic point of view, under these experimental conditions, Li or NaK would be preferred to form C, whereas LiNaK or LiK would be preferred to form CO. Kaplan et al. have already

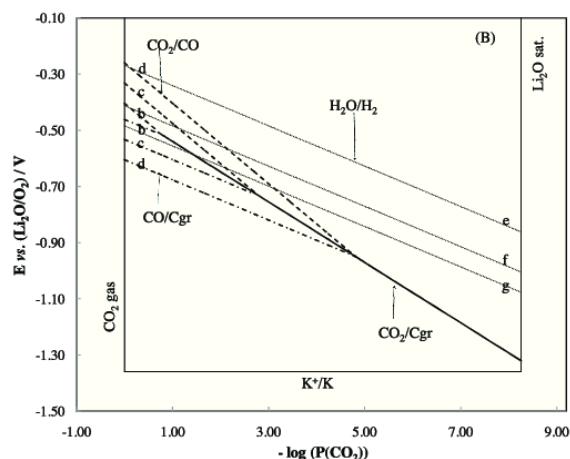


Fig. 10. Influence of the melt on the Li-Na-K (43.5–31.5–25 mol.%) eutectic at 450°C for CO pressures of (a) 10^{-1} , (b) 10^{-2} , (c) 10^{-3} and (d) 10^{-4} bar, ratio $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ of (e) 1000 (f) 10, (g) 1.

shown that Li is a good candidate to form C onto Ti, at low potential [13]. The percentage of CO is relatively close for both LiK and LiNaK eutectics at 750 °C. However, the big interest of the ternary mixture is the possibility to work at a quite low temperature (450 °C instead of 650 °C for LiK). In Fig. 10, showing the potential oxoacidity diagram of LiNaK at 450 °C, it is worth noting that CO formation from CO₂ reduction is theoretically observed for CO pressures strictly lower than 0.025 bar. Indeed, considering higher CO pressures, the reduction of CO into C will occur before the reduction of CO₂ into CO.

Indeed, to actually select the best molten carbonate system regarding CO₂ reduction, it is compulsory to take into account more physic-chemical parameters, such as conductivity, viscosity, kinetics at the electrodes and gases solubility (CO₂, CO...), because they can be very different from one molten salt to another and play an important role with respect to CO₂ reduction [24–30]. For instance the solubility of CO₂ increases with increasing temperature in molten carbonates due to the formation of a soluble species (C₂O₅²⁻ or CO₂²⁻) [10,29,31]. Even if the few data given in literature seem to support the idea that the solubility values of CO₂ in Li-K or Li-Na-K are comparable [29], this parameter should be determined experimentally.

5. Conclusions

Molten carbonates are promising media to reduce CO₂ into CO or C or even to produce syngas (CO + H₂) in the presence of steam. It is clear that the one-step direct CO₂ reduction into C is very difficult in molten carbonates because its potential, in most of the experimental conditions presented here (temperature, P(CO₂), P(CO), steam ratio, molten salt composition) is more negative than CO reduction into C. Moreover, it happens only in oxobasic conditions, where CO₂ exists in small amounts, which is in contradiction with the valorization of this greenhouse effect molecule. Thus, the best way to exploit CO₂ is to reduce it into CO, at a moderate electrolysis potential and, if required, into C at a more negative potential. Therefore, it is important to get an insight in the optimum conditions for the two-steps reduction of CO₂. On the one hand, an increase in the temperature will increase the electrochemical stability domain of CO but will shift the potentials towards more reductive ones. By the other hand, a decrease in the CO partial pressure will increase the electrochemical stability domain of CO and will shift the CO₂/CO potential towards more positive ones whereas it will shift the CO/C potential towards more reductive ones. If the aim is to produce CO, the best conditions should be high temperature, high CO₂ partial pressure (oxoacidic domain) and low CO partial pressure (10⁻³ or 10⁻⁴ bar); whereas to form C from CO₂ reduction (two-steps reduction), the best conditions are low temperature, high CO₂ partial pressure (oxoacidic domain) and high CO partial pressure (>10⁻² bar), whatever the molten carbonates mixture.

Regarding the choice of the molten carbonates mixture, it is impossible to compare strictly the potentials of the redox systems of interest due to different references. Nevertheless, some parameters can be objectively compared. The melting points of Li-containing melts are significantly lower than that of the Na-K eutectic. Thus, it appears that CO formation would be easier in Li-K, whereas C formation would be easier in Na-K. But as already mentioned, the potentials cannot strictly be compared. Furthermore, it is difficult to select strictly one specific mixture between Li-K, Li-Na or Li-Na-K because they present a close behaviour, at a given temperature and P(CO). The interest of LiNaK is to decrease the working temperature (450 °C). Knowing that each melt has its specific properties (melting point, volatility, conductivity, corrosiveness, . . .), they should also be taken into account as a whole to make a rigorous choice, together with the fact that the solubility of

CO₂, CO and H₂ can be very different from one mixture to another (that of CO₂ will be determined in a forthcoming paper). It is also worth mentioning that the kinetics of the different redox systems will be affected not only by the nature of the carbonate melt but also by the working electrode. In brief, if thermodynamic predictions constitute an excellent tool for orienting the studies and avoid false routes, kinetics of the systems in real experimental conditions is the key issue for CO₂ valorization and will be the main stream of our forthcoming studies.

Acknowledgements

This work was partially supported by the French program PLANEX ANR-11-EQPX-0-01 and by the exploratory project "Emergence CO₂".

References

- [1] M. Jitaru, Electrochemical carbon dioxide reduction - Fundamental and applied topics (review), *J. Univ. Chem. Tech. Metall* 42 (2007) 333.
- [2] M. Jitaru, D.A. Lowy, M. Toma, B.C. Toma, L. Oniciu, Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes, *J. Appl. Electrochem* 27 (1997) 875.
- [3] R.P.S. Chaplin, A.A. Wrang, Effects of process conditions and electrode material on reaction pathways for carbon dioxide electroreduction with particular reference to formate formation, *J. Appl. Electrochem* 33 (2003) 1107.
- [4] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas, *Energy Convers Mgmt* 48 (2007) 1255.
- [5] J. Qiao, Y. Liu, F. Hong, J. Zhang, A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuel, *Chem. Soc. Rev* 43 (2014) 631.
- [6] M. Cassir, S. 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 Energy* 37 (2012) 19345.
- [7] K. Sugura, K. Takei, K. Tanimoto, Y. Miyazaki, The carbon dioxide concentrator by using MFC, *J. Power Sources* 118 (2003) 218.
- [8] 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.
- [9] P. Claes, D. Moyaux, D. Peeter, Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ (43.5:31.5:25.0 mol-%) Eutectic Mixture at 973 K I. Experimental Part, *Eur. J. Inorg. Chem* 4 (1999) 583.
- [10] P. Claes, B. Thirion, J. Glibert, Solubility of CO₂ in the molten carbonate Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol%) eutectic mixture at 800 °C, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 141.
- [11] W.H. Peelen, K. Hemmes, J.H. de Wit, CO₂ reduction in molten 62/38 mol% Li/K carbonate mixture, *Electrochim. Acta* 43 (1997) 763.
- [12] K. Le Van, H. Groult, F. Lantelme, M. Dubois, D. Avignant, A. Tressaud, et al., Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4566.
- [13] 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) B5552.
- [14] D. Chery, V. Albin, V. Lair, M. Cassir, Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 12330.
- [15] S. Licht, STEP (Solar Thermal Electrochemical Photo) generation of energetic molecules: a solar chemical process to end anthropogenic global warming, *J. Phys. Chem C* 113 (2009) 16283.
- [16] S. Licht, Efficient solar-driven synthesis, carbon capture, and desalination, STEP: solar thermal electrochemical production of fuels, metals, bleach, *Adv. Mater* 23 (2011) 5592.
- [17] S. Licht, B. Cui, B. Wang, STEP carbon capture - the barium advantage, *J. CO₂ utilization* 2 (2013) 58.
- [18] L. Hu, I. Rexed, G. Lindbergh, C. Lagergren, Electrochemical Performance of Reversible Molten Carbonate Fuel Cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 12323.
- [19] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, Germany, 1989.
- [20] G. Moutiers, M. Cassir, C. Piolet, J. Devynck, Thermodynamic and voltammetric study of oxygen systems in molten Na₂CO₃-K₂CO₃ (56–44 mol.%) eutectic at 750 °C, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1063.
- [21] G. Moutiers, M. Cassir, J. Devynck, Oxygen reduced species in molten Li₂CO₃+K₂CO₃ (42.7+57.3 mol%) at 650 °C: A thermodynamic, voltammetric and convolution potential sweep characterization, *J. Electroanal. Chem.* 324 (1992) 175.
- [22] V. Chauvaut, M. Cassir, Y. Denos, Behavior of titanium species in molten Li₂CO₃-Na₂CO₃ and Li₂CO₃-K₂CO₃ under anodic and cathodic conditions. I - Thermodynamic predictions at 550–750 °C, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 1991.
- [23] A.J. Appleby, G. Van Drunen, Solubilities of Oxygen and Carbon Monoxide in Carbonate Melts, *J. Electrochem. Soc* 127 (1980) 1655.
- [24] A.T. Ward, G.J. Janz, Molten carbonate electrolytes: Electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures, *Electrochim. Acta* 10 (1965) 849.

- [25] P.L. Spedding, Electrical Conductance of Molten Alkali Carbonate Binary Mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 1049.
- [26] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, K. Tanimoto, Electrical Conductivity of Molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-X}_2\text{CO}_3$ (X: Na, K, Rb, and Cs) and $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Z}_2\text{CO}_3$ (Z: K, Rb, and Cs), *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) F222.
- [27] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, K. Tanimoto, Density, Surface Tension, and Electrical Conductivity of Ternary Molten Carbonate System $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ and Methods for Their Estimation, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) F150.
- [28] V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, M. Cassir, Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ modified by additives, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 19357.
- [29] Y. Kanai, K.I. Fukunaga, K. Terasaka, S. Fujioka, Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column, *Chem. Eng. Sci.* 100 (2013) 153.
- [30] H.C. Maru, *Molten Salt Techniques*, 2, Plenum press, New York, 1984.
- [31] A. Borucka, Evidence for the existence of stable CO_3^{2-} ion and response time of gas electrodes in molten alkali carbonates, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 972.

Chapitre III :

Solubilité du dioxyde de carbone dans les carbonates alcalins fondus

La connaissance des propriétés physico-chimiques des carbonates alcalins et leurs mélanges est indispensable pour une bonne compréhension de ces milieux électrolytiques. La solubilité du dioxyde de carbone dans les carbonates alcalins est un paramètre clef dans le captage de CO₂ et sa réduction électrochimique dans ces milieux. La détermination expérimentale de cette valeur à différentes pressions et températures permettrait d'accéder aux constantes de Henry. Ces paramètres, liés aux coefficients de diffusion des espèces électroactives et à l'analyse des gaz produits, devraient permettre à plus long terme de calculer un rendement faradique de l'électrolyse du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone. De plus, en intégrant des valeurs réelles de solubilité, il sera possible d'établir des diagrammes potentiel-oxoacidité plus réalistes. La difficulté d'obtenir des valeurs fiables de solubilité se reflète dans la grande variété de méthodes utilisées et dans la dispersion des données expérimentales trouvées dans la littérature. Ce chapitre fait donc le point sur la littérature reportant diverses techniques expérimentales sur la solubilité des gaz des sels fondus et en particulier celle du dioxyde de carbone dans les carbonates alcalins. La solubilité du CO y serait brièvement abordée. A partir de cette étude, nous avons choisi une technique pour la détermination expérimentale de la solubilité du CO₂ dans l'eutectique Li6K (62-38 mol%) et nous discutons de l'optimisation de mesures avant de donner nos résultats expérimentaux.

I. Etat de l'art de la solubilité du CO₂ et du CO dans les sels fondus

Entre 1972 et 1975, Field [1] a effectué une revue de la solubilité de quatorze gaz dans des divers sels fondus dont le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone. Il distingue dans cette revue trois grandes catégories employées pour la détermination de la solubilité. A savoir, l'élution, la cryométrie et l'absorption comme montré dans le tableau 3.1. Détaillons chacune de ces catégories.

La cryométrie utilise la dépression du point de congélation du solvant pour déterminer la solubilité. Cependant, elle ne permet pas de détecter des systèmes dont la solubilité des gaz est inférieure à 10⁻⁴ mol. %. Par exemple, la solubilité du CO₂ n'a pu être déterminée expérimentalement dans les halogénures alcalins par cette technique [2] [3].

Pour déterminer la solubilité d'un gaz, l'élution analyse la quantité du soluté gazeux éliminé à partir d'une solution saturée. Habituellement, le soluté est épuré de la solution saturée par un déplacement hors équilibre à l'aide d'un second gaz qui joue le rôle de gaz vecteur. L'analyse du mélange résultant du soluté et du gaz vecteur est réalisée par des méthodes analytiques (spectrométrie de masse, chromatographie gazeuse...). Cette méthode nécessite que les solutions soient obligatoirement saturées en soluté gazeux sinon les valeurs obtenues sont des concentrations. Par exemple, l'élution ne permet pas de déterminer la solubilité du CO₂ dans les halogénures alcalins avec suffisamment de précision suite à des problèmes expérimentaux [2].

Concernant l'absorption, la solubilité est déterminée par l'observation des variations de propriétés, à la fois dans la phase gazeuse et la phase liquide du solvant. Pour la phase gazeuse, ce sont généralement des variations volumétriques ou manométriques. Pour la phase liquide, ce sont des variations gravimétriques, ou encore électrochimiques (par exemple la voltampérométrie). Le dégazage du solvant est le principal problème de la méthode d'absorption. D'un point de vue expérimental, les variations volumétriques ne permettent pas de déterminer la solubilité du CO₂ dans les halogénures alcalins car le CO₂ réagit avec les impuretés du mélange. A l'inverse, la thermogravimétrie donne des résultats satisfaisants [2]. Dans la méthode d'absorption manométrique, tant que le gaz se solubilise, la pression du soluté en phase gazeuse décroît. La saturation est atteinte lorsque la pression ne varie plus. Les mesures doivent être réalisées à volume et température constants.

Tableau 3.1 : Trois grandes catégories de méthodes pour la détermination de la solubilité des gaz dans les sels fondus [1].

Catégorie	Détermination solubilité	Techniques	Domaine de validité
Cryométrie	Dépression du point de congélation du solvant	Trempe	Pour systèmes dont les concentrations sont $\geq 10^{-4}$ mol %
Elution	Analyse de la quantité de soluté gazeux éliminé à partir d'une solution saturée	Analytiques (spectroscopie de masse, chromatographie de phase gazeuse, colonnes à bulles...)	Pour systèmes saturés
Absorption	Mesure des variations de la phase gaz ou de la phase liquide du solvant	Volumétrie Manométrie Thermogravimétrie Voltampérométrie Spectroscopie d'impédance	Pour systèmes dégazés

La littérature indique que la solubilité du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus [4]–[6] est bien plus élevée que dans les autres sels fondus [7]. Ainsi, malgré les variations des valeurs, il s'avère que la solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus (d'environ 0,5 à 20 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹ en fonction des conditions, cf Tableau 3.2) est en moyenne 100 fois plus grande que celle dans les sels fondus à base de chlorures (e.g. la solubilité du CO₂ dans NaCl-KCl (50:50 mol. %) est de 8,17 10⁻⁴ mol L⁻¹ atm⁻¹ à 1000 °C [6]).

I.1. Solubilité du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus

Le Tableau 3.2 regroupe les valeurs de solubilité du CO₂ dans des eutectiques de carbonates alcalins, obtenues par différentes techniques. Une disparité des solubilités du CO₂ dans les carbonates fondus est observée selon la technique de détermination employée. A titre d'exemple, pour un même sel (Li-Na-K) et une température voisine de 700 °C, les solubilités obtenues par élution (colonne à bulles), absorption (mesure manométrique) et cryométrie (trempe) diffèrent énormément (respectivement, 20,2 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹, 9,50 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹ et 0,360 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹). L'élution semble donner des résultats plus élevés, vraisemblablement parce que le dioxyde de carbone est directement au contact du sel et traverse la totalité du sel fondu, tandis que le CO₂ est simplement acheminé au-dessus des carbonates pour la mesure manométrique sans être au contact direct des sels fondus ou alors que la mesure est réalisée trop rapidement, l'équilibre de saturation n'étant pas atteint pour la mesure par trempe.

Les valeurs les plus élevées de solubilité de CO₂ dans les sels fondus actuellement connues dans la littérature ont été obtenues par élution (colonnes à bulles) [6]. Les colonnes à bulles sont des réacteurs optimisés pour l'industrie, dans les procédés de capture et de récupération du CO₂ [8]. Ainsi, il se pourrait que les auteurs des autres techniques ne soient pas à concentration saturée de CO₂ dans leurs conditions de détermination opératoires [9], [10], [11], [12], [13], [14]. Ils détermineraient donc des valeurs de concentration de CO₂ qu'ils nomment quand même solubilité.

Les conditions opératoires jouent donc un rôle important dans la détermination des valeurs dites de solubilité, qui sont souvent sous-estimées et ne représentent que des concentrations en solutions non saturées. En effet, si la procédure expérimentale diffère au sein de la même technique, alors deux valeurs de solubilités sont obtenues. Ainsi, Claes et *al.* ont obtenu deux valeurs de solubilité différentes par titrage potentiométrique : le sel a été dégazé de son CO₂ par neutralisation (ajout d'oxyde de sodium), ou en effectuant le vide. La neutralisation chimique conduit à une valeur presque deux fois plus élevée que celle obtenue par le vide [9]. Le dégazage par le vide est choisi pour sa rapidité (10 s requis pour le vide, > 6 h pour la neutralisation), c'est donc un paramètre non négligeable dans la détermination de la solubilité.

Malgré la disparité des valeurs, le tableau 3.6, montre que la solubilité du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus augmente avec la température. La justification de cette variation résiderait dans le fait qu'en se solvant dans les carbonates alcalins, CO₂ serait en équilibre avec les ions dicarbonates. L'augmentation de la température déplacerait cet équilibre (3. 1) vers la droite [4], [5], [9], [15] :



Les propriétés physiques (tension de surface, viscosité) pourraient affecter la solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus mais dans une moindre mesure. Ainsi, les paramètres clefs affectant la solubilité du CO₂ seraient la température et la nature des carbonates alcalins fondus [6]. Nishina [14] a classifié la solubilité du CO₂ selon la nature des sels alcalins fondus. Le CO₂ se dissolverait mieux par ordre décroissant dans Li-Na < Li-Na-K < Li-K.

Tableau 3.2 : Valeurs des solubilités de CO₂ dans les carbonates alcalins, à partir des données de la littérature.

Technique de détermination	Sels	T (°C)	Solubilité x 10 ⁻² (mol L ⁻¹ atm ⁻¹)	Réf
Colonne à bulles	Li-K	806	21,2	[6]
	Li-Na-K	701	20,2	
Manométrie	Na-K (58:42 mol. %)	800	18,3	[4]
Titration potentiométrique	Li-Na-K	700	9,50 (neutralisation) 5,50 (vide)	[9]
Modélisation électrochimique	Li-K	650	0,120	[10]
Impédance	Li-Na-K	700	1,20	[11]
Thermogravimétrie	Li-Na-K	560	9,50	[12]
Trempe	Li-Na-K	700	0,360	[14]
	Li-Na (53,3:46,7 mol. %)	650	1,33	
	Li-Na-K		1,08	
	Li-K		0,716	
	Li-Na (53,3:46,7 mol. %)	600	1,09	
	Li-Na-K		0,921	
	Li-K		0,593	
	Li-Na (53,3:46,7 mol. %)	550	0,875	
	Li-Na-K		0,770	
	Li-K		0,481	
Li-Na-K	450	0,500		

Nous avons choisi d'utiliser l'absorption pour déterminer la solubilité du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus. Cette technique est la plus facile à mettre en œuvre à moindre coût et ne requiert pas la présence d'appareils industrialisés comme dans l'élution, et la cryométrie (trempe). La détermination manométrique est la technique la plus simple à mettre en place au laboratoire, et nous détaillerons la procédure dans la partie II de ce chapitre.

I.2. Solubilité du CO dans les carbonates alcalins fondus

Comme le CO₂ est réduit en CO, il est justifié de s'intéresser à la solubilité du CO dans les carbonates alcalins fondus. Le CO est moins soluble (plus de 100 fois) et moins dense¹ que le CO₂ (cf. tableau 3.3). Donc, il devrait être récupéré majoritairement en phase gazeuse une fois produit par réduction électrochimique. Dès lors se pose la question de la séparation des gaz (CO₂ et CO).

¹ A 21 °C sous 1 bar par rapport à l'air, la masse volumique de CO₂ est de 1,52, tandis que la masse volumique de CO est de 0,97 d'après encyclopédie des gaz, Air Liquide.

Le tableau 3.3 donne quelques valeurs de solubilité du CO dans Li-Na-K à différentes températures ainsi que celle du dioxygène ou du diazote que l'on rencontre facilement en milieu carbonates fondus. On remarquera que seule la valeur de solubilité du CO₂ est obtenue par une autre technique expérimentale que la thermogravimétrie, l'utilisation d'une colonne à bulles [6]. Bien que les techniques diffèrent, il ressort que le CO₂ est largement plus soluble qu'O₂, CO ou N₂, qui eux ont des valeurs de solubilité voisines. Si l'on suppose que la variation de la solubilité du CO₂ est linéaire avec la température (ce que nous confirmons dans la partie résultats), on peut extrapoler les résultats de Nishina obtenus par trempe entre 450 et 650 °C [13] pour confirmer les écarts des valeurs de solubilité. En effet, la solubilité du CO₂ serait de $125 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}\text{atm}^{-1}$ soit 145 fois plus que la solubilité du CO.

Tableau 3.3 : Comparaison des solubilités de CO₂, O₂, CO et N₂ dans Li-Na-K d'après la littérature [5], [6], [13].

Gaz étudié	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
	Solubilité x 10⁻⁴ (mol L⁻¹atm⁻¹)			
CO ₂ [6]	2002 à 701 °C			
O ₂ [13]	2,52 ± 0,24	5,10 ± 0,08	8,47 ± 0,22	15,10 ± 0,53
CO [13]	0,86 ± 0,10	1,30 ± 0,10	1,75 ± 0,009	2,82 ± 0,18
N ₂ [13]	0,69 ± 0,08	1,26 ± 0,07	1,34 ± 0,10	1,71 ± 0,11

De plus, pour tous les gaz du tableau 3.3, la solubilité augmente avec la température dans la gamme 700-850 °C. Cette observation peut s'expliquer, pour le CO de la manière suivante. En se solvatant dans les carbonates alcalins, le CO serait en équilibre avec les ions oxalates (3. 2) ou avec l'anion CO₂²⁻ (3. 3). L'augmentation de la température déplacerait ces équilibres (3. 1) vers la droite [4] :



Et les oxalates seraient eux-mêmes en équilibre avec l'anion CO₂⁻ [16] :



Étudions maintenant l'évolution de la solubilité du CO avec la nature du sel alcalin fondu. Le Tableau 3.4 regroupe les valeurs de solubilité du CO déterminées par thermogravimétrie entre 700 et 850 °C dans cinq carbonates alcalins fondus. Ces résultats permettent de classer la solubilité du CO pour une même température, telle que :

Na-K (58:42 mol. %) > Li-Na (53,3:46,7 mol. %) > Li-K (42,7:57,3 mol. %) > Li-Na-K > Li. Ainsi, pour accroître la récupération du CO dans notre application, il est plus judicieux d'utiliser un sel qui présente une faible solubilité de CO. Pour raisonner, on pose l'hypothèse que les solubilités des gaz déterminées dans les eutectiques du tableau 3.4 [Na-K (58:42 mol. %), Li-Na (53,3:46,7 mol. %), Li-K (42,7:57,3 mol. %)] sont identiques à celles des eutectiques que nous utilisons [Na-K (56: 44 mol. %), Li-Na (52:48 mol. %), Li-K (62:38 mol. %)]. Il serait donc plus intéressant d'utiliser le sel pur de lithium mais sa température de fusion est trop élevée. Ainsi, en considérant uniquement la solubilité de CO, il serait préférable d'utiliser l'eutectique Li-Na-K puis Li-K puis Li-Na et en dernier lieu Na-K.

Tableau 3.4 : Solubilités de CO déterminées par thermogravimétrie d'après la littérature [4], [5], [15].

Sel(s)	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
	Solubilité x 10⁻⁴ (mol L⁻¹atm⁻¹)			
Li-Na-K	0,86 ± 0,10	1,30 ± 0,10	1,75 ± 0,009	2,82 ± 0,18
Li-K (42,7:57,3)		3,25 ± 0,22	4,54 ± 0,39	5,36 ± 0,22
Li-Na (53,3:46,7)		3,04 ± 0,24	3,68 ± 0,20	5,61 ± 0,20
Na-K (58:42)			13,30 ± 0,90	20,10 ± 1,60
Li			0,59 ± 0,09	2,25 ± 0,36 à 825 °C

I.3. Conclusions

CO₂ est environ 100 fois plus soluble dans les carbonates alcalins que dans les autres sels fondus [7]. Le CO₂ est y est largement plus soluble que le CO (plus de 100 fois). La solubilité du CO₂ et du CO augmentent avec la température dans les carbonates alcalins fondus. Le principe de détermination et la méthode de détermination de la solubilité sont cruciaux car ils permettent de déterminer une solubilité apparente si la saturation est avérée. Ce dernier point est crucial et pas toujours facile à obtenir. Pour cette raison, nous souhaitons obtenir un ensemble de valeurs avec une même technique de détermination en essayant d'assurer la saturation. Nous avons choisi de mettre en place une technique d'absorption par mesure manométrique. Nous allons donc détailler ce système de mesure utilisé pour déterminer la solubilité du CO₂ dans l'eutectique LiK (62-38 mol%), entre 650 et 750 °C.

Nous avons déterminé la solubilité par mesure manométrique en nous inspirant de la littérature [15]. Les plateformes et méthodes expérimentales utilisées sont présentées dans cette section.

II. Matériels et méthodes

II.1. Solvant et gaz

L'eutectique Li₂CO₃-K₂CO₃ est un mélange 62-38 (mol %) des deux carbonates alcalins. Ces réactifs de pureté supérieure à 99 % sont commercialisés par Sigma-Aldrich. Les carbonates sous forme de poudre sont stockés à l'étuve (180 à 200 °C) pendant 24 h au minimum, afin de les rendre anhydres. Ils sont ensuite pesés (80 g pour une mesure de solubilité), mélangés, introduits dans un creuset mono-compartmenté et replacés à l'étuve pour 24 h. Le CO₂ gazeux utilisé est fourni par Air Liquide (N 48). Il a une pureté de 99,998 %.

II.2. Plateformes expérimentales

Deux plateformes expérimentales sont utilisées et inspirées de celle de Claes *et al.* [15].

II.2.1. Première plateforme expérimentale

La première plateforme représentée en figure 3.1 est composée de quatre parties :

- (EC) L'arrivée du CO₂ depuis une bouteille de CO₂ et un débitmètre à bille ;
- (D) Un ballon de stockage du CO₂, dont le volume interne a été calibré avec de l'eau avant d'être fixé à l'appareil (ballon de 1 L à fond rond à col rodé 24/29, de marque Pyrex, de type Quickfit) ;
- Un manomètre digital pour mesurer la pression dans la zone voulue (fournisseur Serv' Instrumentation, marque Keller, modèle Léo 1, précision 1 mbar) ;
- La cellule qui contient le mélange de carbonates alcalins est localisée dans un four vertical (A) (West 3800 Gulton).

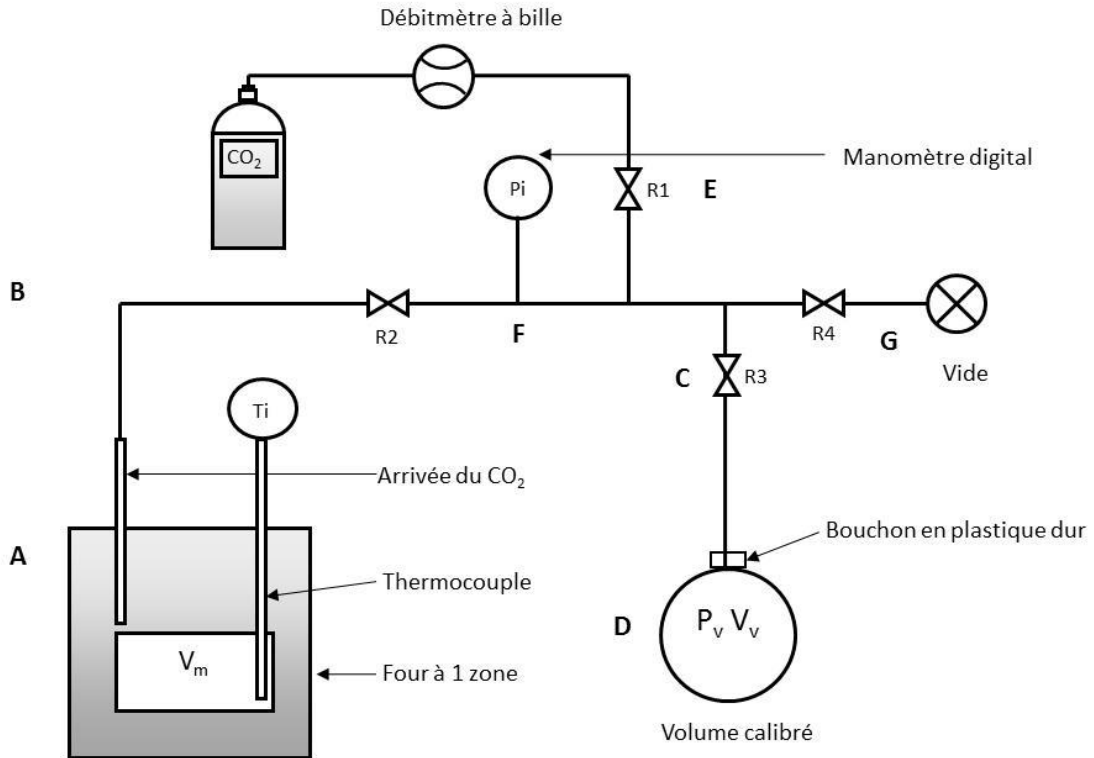


Figure 3.1: Première plateforme de mesure de la solubilité du CO₂ basée sur une méthode manométrique.

Toutes ces parties sont en acier inoxydable, hormis le ballon de stockage du CO₂, et sont à température ambiante. Les diamètres interne et externe des tuyaux sont respectivement de 0,4 et 11,4 mm. Le ballon est solidarisé au tuyau à l'aide d'un bouchon en plastique dur. Si la pression à l'intérieur du ballon est bien supérieure à 1 bar, le ballon est éjecté de la plateforme. La cellule d'étude est composée d'un creuset en alumine, contenant les carbonates fondus, elle est fermée à son sommet par un couvercle en acier réfrigéré par un flux d'eau. Le couvercle permet d'introduire un thermocouple et un tube en alumine d'arrivée du CO₂ au-dessus des carbonates.

Le thermocouple plonge dans le milieu d'étude. La plateforme est connectée à une pompe à vide qui ne permet pas de diminuer la pression résiduelle à moins de 10 mbar. Plusieurs vannes d'arrêt permettent d'isoler, les unes des autres, les principales parties de la plateforme. Les vannes sont à boisseau de type BV2, fournisseurs Swagelok et Air Liquide. La première plateforme a été conçue et réalisée en collaboration avec Nicola Di Giulio (collaboration franco-italienne : IRCP et Université de Gênes) et avec l'atelier mécanique de l'école.

II.2.2. Calibrage

Le calibrage permet d'obtenir une relation entre la pression et la quantité de matière de CO₂ présente dans le volume libre de la cellule et dans les tuyaux quand le mélange est thermostaté à la température de mesure [4]. La plateforme a besoin d'être calibrée avant son utilisation par la détermination du volume interne V_v et de celui du volume libre V_g .

- Détermination du volume interne du ballon et des tuyaux de stockage V_v :

A température ambiante, le ballon de réserve et les tuyaux de stockage de C à D ont été remplis d'eau puis pesés. Un litre d'eau est pris équivalent à un kilogramme à température ambiante. Cinq pesées ont permis de déterminer un volume interne moyen du ballon et des tuyaux de stockage de $1,1057 \pm 0,0001$ L pour la première plateforme et à $1,0957 \pm 0,0001$ L pour la seconde plateforme décrite ci-après.

- Détermination du volume libre V_g moyen :

Supposons que la plateforme, dont le vide a été soigneusement réalisé, contienne une quantité connue d'un mélange de carbonates préalablement fondue puis refroidie jusqu'à température ambiante dans la cellule à une pression donnée de CO₂ (P_v) dans le récipient de stockage. En ouvrant la valve (R3), le CO₂ peut remplir l'appareil à partir des vannes (R1), (R4) et (R3) jusqu'à la surface des carbonates solides. Le volume libre correspondant de la phase gazeuse (V_g) est facilement calculable à partir du volume du récipient de stockage V_v et des pressions P_v et P_0 mesurées respectivement avant et après l'ouverture de la vanne R₃ :

$$P_v \cdot V_v = P_0 \cdot (V_g + V_v) \quad (3.5)$$

Soit,

$$V_g = \frac{(P_v - P_0) \cdot V_v}{P_0} \quad (3.6)$$

Dans le cas de nos mesures, dix déterminations de V_g ont été effectuées. Une valeur moyenne de $0,2401 \pm 0,001$ litre a été retenue.

II.2.3. Seconde plateforme expérimentale

La seconde plateforme, comportant quelques améliorations par rapport à la première, est représentée en figure 3.2. Les trois variantes sont les suivantes et apparaissent en couleur sur la figure 3.2 :

- (EC) utilisation d'un débitmètre numérique après la bouteille de CO₂ ;
- Un manomètre digital pour mesurer la pression dans la zone de la plateforme voulue et un second manomètre digital qui indique la pression exacte contenue dans le ballon de stockage du CO₂ (fournisseur Serv'Instrumentation, marque Keller, modèle LEX1, précision 1mbar) ;
- Le four vertical à deux zones conçu sur mesure (fournisseur Pekly, marque Bowen, type 02/13 relié à un régulateur Nanodac) (A).

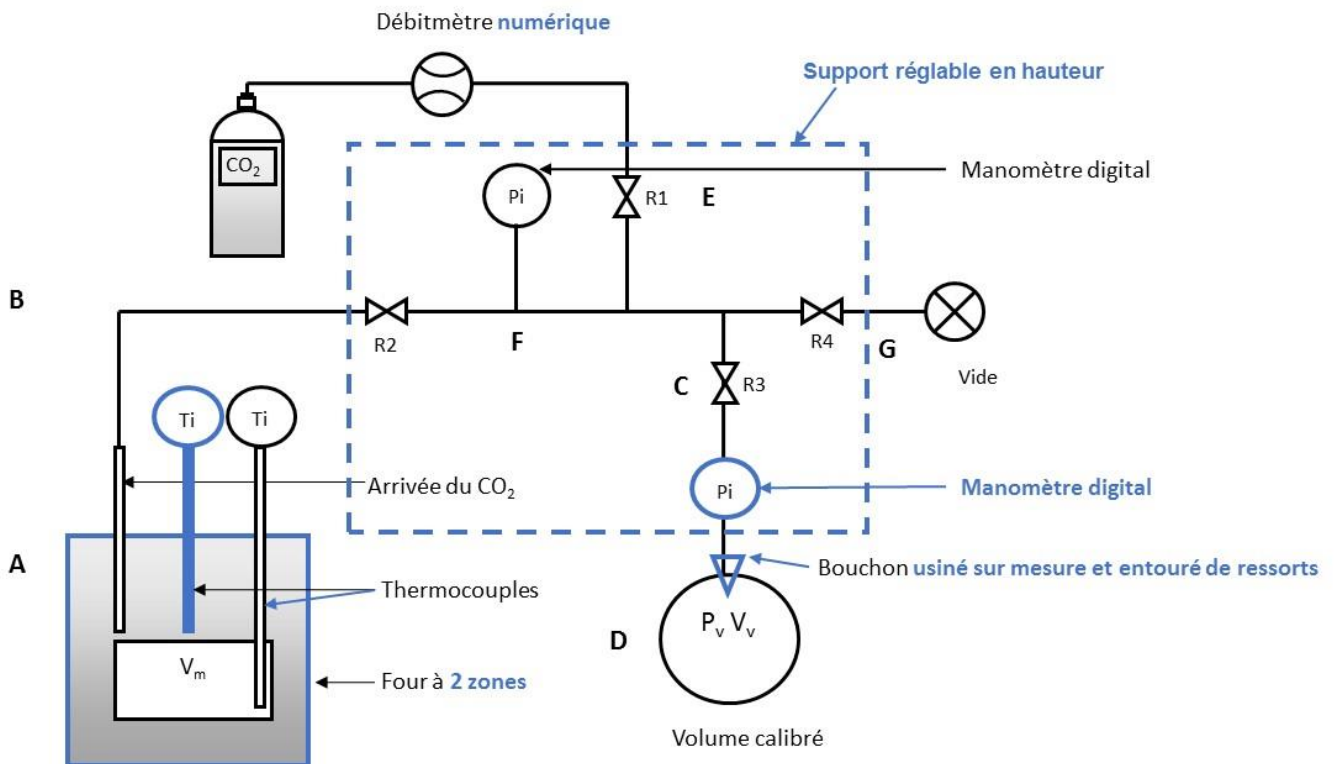


Figure 3.2 : Seconde plateforme de mesure de la solubilité du CO₂ basée sur une méthode manométrique.

Le ballon est fixé au tuyau à l'aide d'un bouchon en plastique déformable percé et usiné sur mesure par l'atelier mécanique de l'école ENSCP (Gilles Piat et Lionel Lechoix). Un système de ressorts est installé entre le rodage du ballon et le tuyau pour maintenir le ballon en position jusqu'à une pression voisine de 2 bar. L'ajout d'un second manomètre permet de déterminer avec précision le début de la mesure (pression indiquée par les deux manomètres identiques).

Le couvercle de la cellule permet d'introduire cette fois deux thermocouples et un tube en alumine d'arrivée du CO₂ au-dessus des carbonates. Le thermocouple régulant la zone basse plonge dans le milieu d'étude. Tandis que le second thermocouple régulant la zone haute du four est localisé à la surface des carbonates. Avec cette seconde plateforme, les fuites ont été réduites, comme constaté la pression résiduelle dans le système est alors de moins de 1 mbar. Les quatre valves sont maintenant identiques et fournies par LAA, ce sont des vannes boisseau de type Flomite R 71.

II.3. Méthodes

II.3.1. Première plateforme A

La méthode employée pour déterminer la solubilité apparente du dioxyde de carbone dans les carbonates fondus est composée de trois étapes : la fusion des carbonates, la solidification, puis la mesure de la pression.

➤ Fusion des carbonates

Les carbonates sont traités comme décrit précédemment et introduits dans la cellule. L'étanchéité est assurée par le grand réacteur surmonté d'une sortie reliée à l'entrée des gaz ou au vide. Les carbonates sont passés sous vide primaire (10^{-2} à 10^{-3} bar) puis une portion proche de 10^{-3} bar de CO₂ est introduite dans la cellule avant chauffage. La température est augmentée avec une rampe de 3 °C min^{-1} jusqu'à atteindre la température de mesure (550, 600, 650 ou 750 °C).

➤ Solidification

Le mélange est chauffé jusqu'à la température de mesure avec une rampe de chauffe de 3 °C min^{-1} et maintenu à cette température toute une nuit, puis il est refroidi jusqu'à température ambiante. Les carbonates sont alors solides. Le volume libre de la phase gaz (V_g) est déterminé à température ambiante.

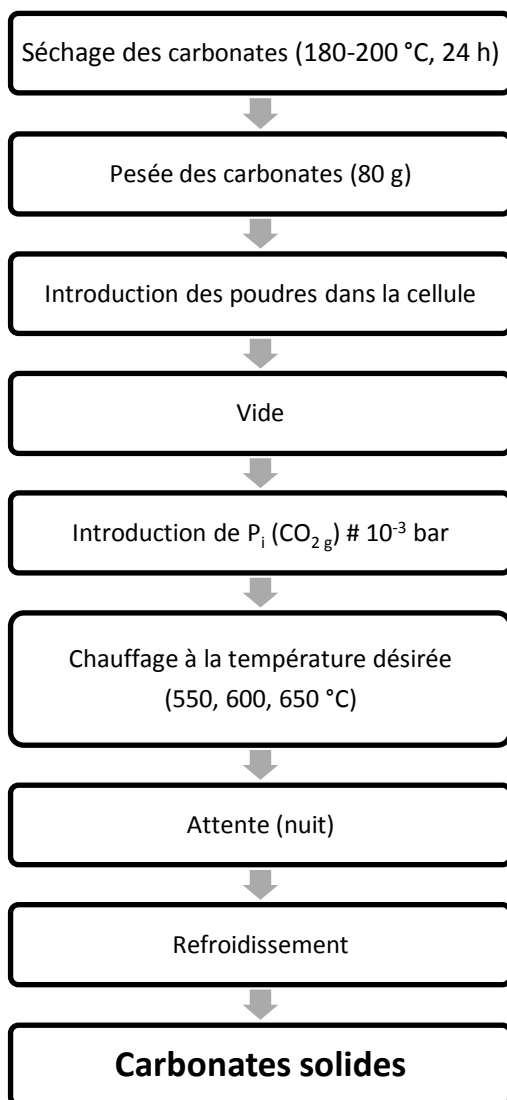
➤ Mesure de la pression

Une fois le volume libre déterminé, une pression exacte de CO₂ est introduite à température ambiante. Les carbonates sont chauffés jusqu'à la température de mesure, une fois que celle-ci est stabilisée, la pression est relevée en fonction du temps. Dans ce cas, une diminution de la pression est notée sans avoir attendu une réelle stabilisation.

Deux schémas récapitulatifs de cette première méthode de mesure sont donnés ci-après en figure 3.3.

(A) Première étape :

Obtention de carbonates solides



(B) Seconde étape :

Mesure de solubilité à la température souhaitée

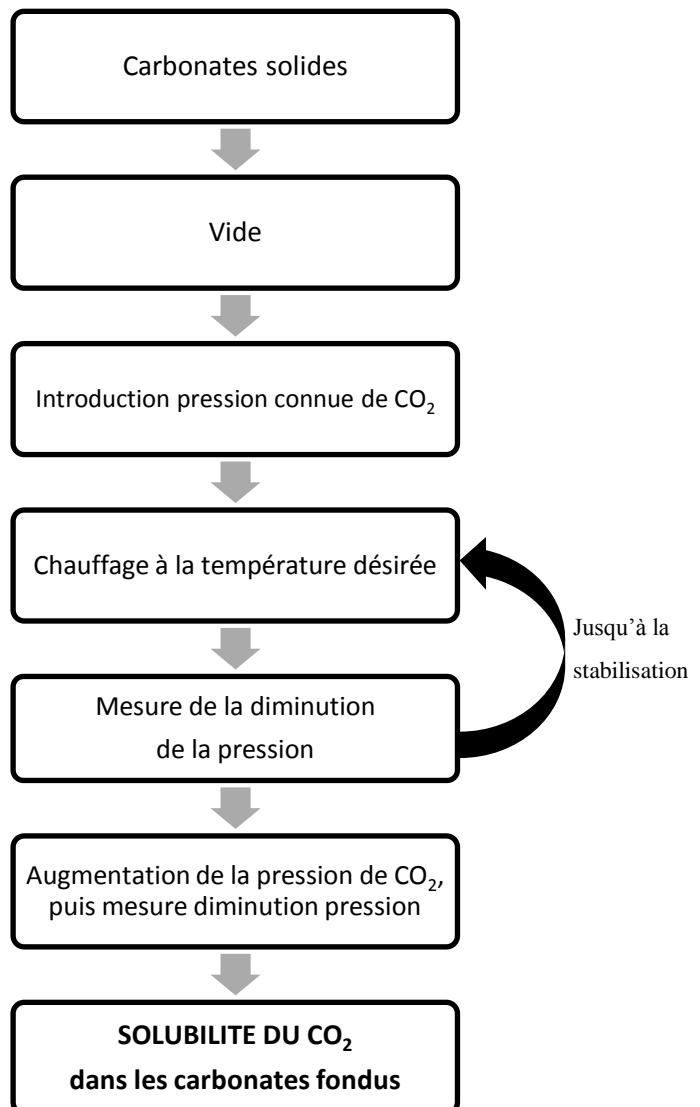


Figure 3.3 : Méthode de détermination de la solubilité avec la première plateforme A.

(A) : première étape, (B) : seconde étape.

II.3.2. Seconde plateforme B

Les fuites ont été réduites par la conception de la seconde plateforme expérimentale. En effet la première plateforme expérimentale a beaucoup de longueurs de tuyaux. Il a donc été décidé de souder les tuyaux à une plaque d'acier pour limiter le jeu entre les différents raccords et donc de limiter les fuites. Aussi, une nouvelle méthode de détermination de la solubilité du CO₂ a aussi été élaborée. Elle consiste en la fusion des carbonates, leur dégazage puis le suivi de la pression, elle est schématisée ci-dessous (cf. figure 3.4).

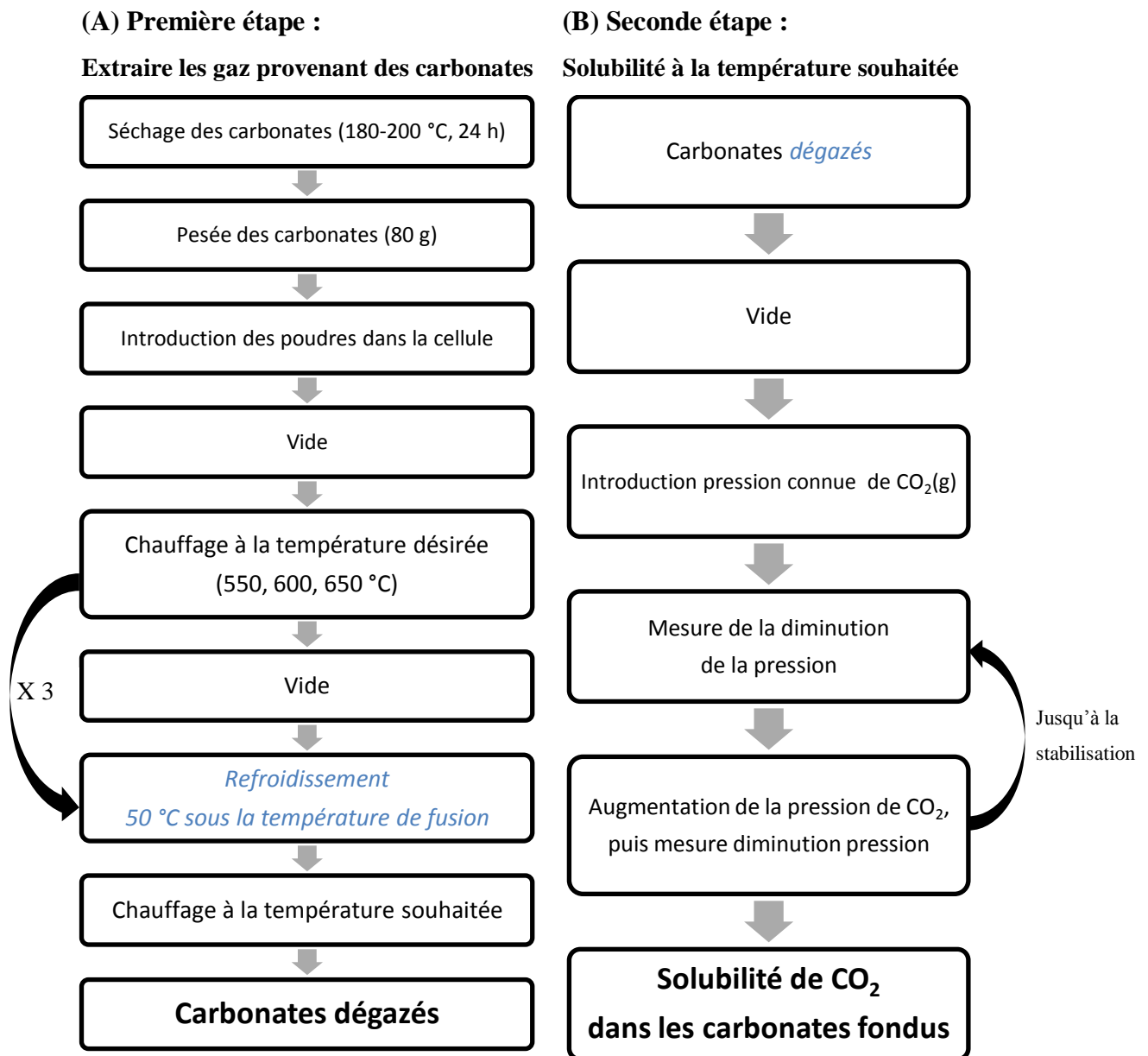


Figure 3.4 : Méthode de détermination de la solubilité avec la seconde plateforme B.

(A) : première étape, (B) : seconde étape.

La conception des deux plateformes expérimentales diffère. De même que la méthode utilisée pour la détermination de la solubilité diffère d'une plateforme à l'autre. Les principales différences entre les deux plateformes proviennent du four et de la fixation des tuyaux, comme synthétisé dans le tableau 3.5.

Tableau 3.5 : Principales différences entre les deux plateformes expérimentales.

Plateforme	Four	Thermocouple(s)	P max	Tuyaux	Vide
Première	1 zone de chauffe	1	1 bar	Non solidarisés	10 mbar
Seconde	2 zones de chauffe	2	2,5 bar	Solidarisés à une plaque	< 1 mbar

II.3.3. Principe de détermination de la solubilité du dioxyde de carbone dans les carbonates alcalins

Soit un volume connu (V_m) de carbonates fondus maintenu à la température de mesure dans la cellule dans laquelle le vide a été fait. Si du CO₂ (g) est introduit, à l'aide du ballon réservoir, dans le volume libre à une pression initiale exactement connue, P_1 , le gaz va commencer à se dissoudre dans le solvant et la pression va diminuer jusqu'à atteindre l'équilibre recherché, P_2 . La baisse de pression est relevée régulièrement en fonction du temps comme représenté en figure 3.5. La quantité de matière de gaz (n_i) dans le volume libre à une pression donnée peut être déterminée. Elle permet alors de calculer une concentration que nous nommerons la solubilité S du CO₂ à la pression P_1 associée. Cela à partir de l'équation suivante :

$$S = \frac{(n_1 - n_2)}{V_m P_2} \quad (3.7)$$

V_m est calculé à partir de la masse de carbonates introduite et de la densité des carbonates pour une température donnée. La masse volumique de Li-K (62:38 mol. %) varie avec la température selon l'expression suivante :

$$\rho = (2,3526 - 0,4532 T) * 1000 \quad (3.8)$$

Avec ρ , la masse volumique exprimée en g L⁻¹ et T , la température exprimée en K. Nous faisons l'hypothèse que l'expression (3.8) est valable pour la valeur de 550 °C, car elle est normalement valable de 570 à 945 °C [17].

Il faut alors s'assurer que la solution soit à saturation de CO₂, et donc que la solubilité a été atteinte. Une fois l'équilibre avec P_2 atteint, la pression est alors surélevée jusqu'à P_3 ($P_3 > P_1$) directement depuis le ballon réservoir de CO₂. Le système s'équilibre de nouveau alors jusqu'à

une pression P₄ (P₃ > P₄). Une nouvelle valeur de solubilité du CO₂ dans Li-K et pour une température donnée est alors calculée à partir de (n₃-n₄) :

$$S = \frac{(n_1 - n_2) + (n_3 - n_4)}{V_m P_4} \quad (3.9)$$

Cette opération de surélévation de pression est reconduite autant de fois que nécessaire jusqu'à ce que la dernière pression ne varie pas plus de ± 2 mbar pendant deux heures et demies (150 min) comme montré en Figure 3.. Donc chaque phase de diminution de la pression permet de calculer une concentration si la pression varie plus qu'indiquée (> ± 2 mbar en 150 min) ou une solubilité si la pression varie comme mentionné (≤ ± 2 mbar en 150 min).

La quantité de matière de CO₂ (n_i) dans le volume libre où la pression de CO₂ est P_i à température ambiante (T) est alors facilement calculée :

$$n_i = \frac{P_i V_g}{RT} \quad (3.10)$$

Avec R, la constante des gaz parfaits et V_g, le volume libre de CO₂ déterminé par calibration.

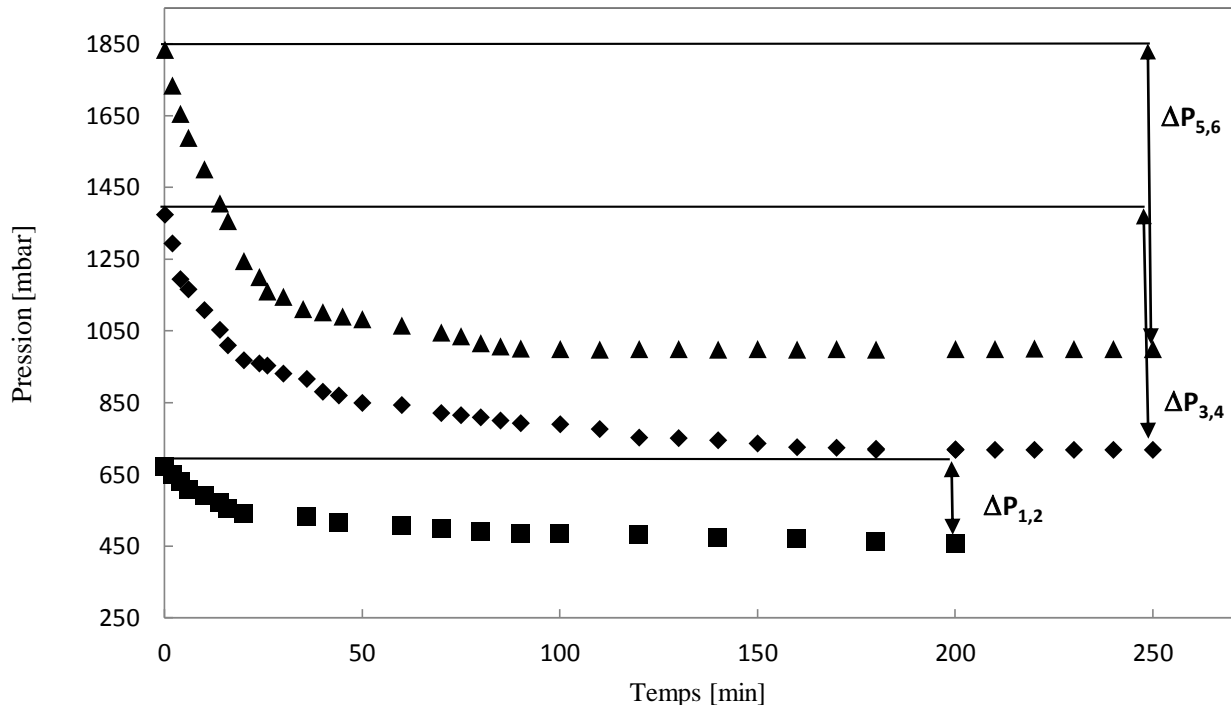


Figure 3.5 : Mesure de la pression en fonction du temps à 650 °C pour Li-K, (carrés) première chute de pression, (losanges) seconde chute de pression, (triangles) troisième chute de pression avec stabilisation.

Sur la figure 3.5, la mesure de la pression est représentée en fonction du temps après ajout d'une première quantité de CO₂ (P₁) à 650°C (carrés), la pression atteint une valeur P₂, mais la

variation de pression $\Delta P_{1,2}$ est supérieure à 2 mbar. Après ajout d'une deuxième quantité de CO₂ (P₃) (losanges), la pression atteint une valeur P₄. La variation de pression $\Delta P_{3,4}$ est toujours supérieure à 2 mbar. Après ajout d'une troisième quantité de CO₂ (P₅) (triangles). La pression atteint une valeur P₆. La variation de pression $\Delta P_{5,6}$ est inférieure à 2 mbar. Les deux premiers ajouts de CO₂ permettent de calculer une concentration du CO₂, tandis que le troisième ajout permet de calculer la solubilité du CO₂ dans Li-K.

II.3.4. Limites apparentes

Une première plateforme expérimentale A a été conçue. Elle implique un four à une seule zone de chauffe, la température n'est pas homogène dans l'ensemble de la cellule de mesure. Suite à ce constat (variation de température entre le sommet et à la base de l'intérieur de la cellule (au sein du solvant), un four à deux zones de chauffe est maintenant utilisé. Il permet de réduire le gradient de température à l'aide d'un second thermocouple situé à la surface des carbonates, le premier thermocouple plongeant dans les carbonates. Un trop grand écart de température entre différentes zones du four affecterait la solubilité, celle-ci augmentant avec la température. Une mesure correcte est réalisée en présence d'une température homogène dans le four et stable. Le second montage a été solidarisé à une plaque réduisant les jeux entre ses différentes parties et donc les fuites. La stabilité de l'ensemble du montage est accrue avec la seconde plateforme expérimentale.

La plateforme expérimentale s'inspire largement de la littérature pour des mesures de solubilité de CO₂ à 800 °C [4]. Cependant, la détermination de la solubilité du CO₂ se fera à plus basse température. Nous ne pouvons donc pas comparer strictement les valeurs de solubilité obtenues dans cette étude avec celle de Claes à 800 °C [4]. Un étalonnage préalable à température ambiante et en milieu aqueux est nécessaire pour valider ou infirmer la fiabilité de la plateforme expérimentale.

III. Résultats

III.1. Validité de la plateforme expérimentale

La fiabilité de la plateforme expérimentale B est validée par mesure de la solubilité du CO₂ dans l'eau (88 mL à 21 °C). La valeur déterminée, 3,72 10⁻² mol L⁻¹ d'eau bar⁻¹, est en accord avec celle de la littérature [18] (3,84 10⁻² mol L⁻¹ d'eau bar⁻¹).

III.2. Solubilité du CO₂ dans Li-K

III.2.1. Calculées d'après la littérature

Avant de présenter les résultats, il est intéressant de calculer des valeurs de solubilité issues de données de la littérature obtenues via des manipulations d'électrochimie proches de nos conditions opératoires ($S\sqrt{D}$ de CO₂, D de CO₂). Ces données nous permettent de calculer la solubilité S du CO₂. Les valeurs obtenues de solubilité sont présentées dans le tableau 3.6 [19] [20].

Les valeurs de $S\sqrt{D}$ sont extraites des voltampérométries linéaires de Nishina [19] et Peelen [20] de la réduction électrochimique de CO₂ en CO, entre 575 et 700 °C dans Li-K sous 100 % de CO₂, considérée comme rapide pour-y appliquer l'équation de Randles-Sevcik (3. 11) :

$$i_p = -0,4463 n F \sqrt{\frac{v n F}{R T}} S_{CO_2} \sqrt{D_{CO_2}} \quad (3. 11)$$

Avec :

- i_p , le courant du pic de réduction du CO₂ en A,
- n , le nombre d'électrons échangés au cours de la réduction,
- v la vitesse de variation linéaire en V s⁻¹,
- T la température à laquelle a lieu la réduction en K,
- S la solubilité du CO₂ en mol m⁻³,
- D le coefficient de diffusion du CO₂ en cm² s⁻¹.

Comme il sera vu dans le chapitre suivant, la réduction électrochimique du CO₂ en CO a lieu mais peut impliquer des espèces intermédiaires. Cependant, pour ce calcul de solubilité, le coefficient de diffusion considéré est celui du CO₂. Il est déduit de la littérature qui établit sa variation dans Li-K en fonction de la température (entre 615 et 800 °C) [19] selon l'expression suivante :

$$\log D_{CO_2} = -4,4478 - \frac{883}{T} \quad (3.12)$$

Tableau 3.6 : Solubilité du CO₂ dans Li-K obtenue par électrochimie et calculée² d'après la littérature.

T (°C)	Solubilité du CO ₂ x 10 ⁻² (mol L ⁻¹ atm ⁻¹)	Réf
700	0,810	[19]
650	0,720	
615	0,640	
615	0,550	[20]
600	0,520	
575	0,470	

III.2.2. Résultats

Nous avons d'abord exploité la première plateforme A. Nous avons obtenu beaucoup de résultats à l'aide de celle-ci avant de mettre en évidence certains problèmes, notamment de fuites. Il est donc difficile de calculer une incertitude pour ces valeurs. Les valeurs de solubilité issues de la seconde plateforme sont plus élevées que celles issues de la première. Cependant, toutes les solubilités sont plus élevées que celles obtenues dans Li-K par trempe (0,716 10⁻² mol L⁻¹atm⁻¹ à 650 °C, 0,5932 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹ à 600 °C et 0,4812 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹ à 550 °C) [14] et inférieures à la valeur déterminée par la colonne à bulles (21,2 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹ à 806 °C) [6]. Les solubilités obtenues à l'aide des deux plateformes croissent linéairement avec la température comme le montre la figure 3.6.

² Valeurs calculées grâce aux coefficients de diffusion recalculés de Nishina [19].

Tableau 3.7 : Solubilités du CO₂ dans Li-K entre 550 et 750 °C obtenues à l'aide des deux plateformes et méthodes expérimentales.

T (°C)	Solubilité du CO ₂ x 10 ⁻² (mol L ⁻¹ atm ⁻¹)	
	Première plateforme	Seconde plateforme
750	6,1	
650	3,8	13,5 ± 5
650	3,6	
650	2,9	
600	2,7	8,3 ± 3
600	1,8	
550	1,5	6,8 ± 2
550	0,3	

Les valeurs de solubilité obtenues avec la seconde plateforme sont supérieures à celles obtenues à l'aide de la première plateforme. La seconde plateforme a donc permis de repousser les limites et de déterminer des solubilités à la place des concentrations de CO₂, comme le montre la figure 3.6. Si on réalise une extrapolation linéaire des solubilités obtenues à l'aide de la seconde plateforme jusqu'à 806 °C (température de mesure de la littérature) on constate que la valeur obtenue serait très proche de celle de la littérature : 23,3 10⁻² mol L⁻¹atm⁻¹ (littérature : 21,2 10⁻² mol L⁻¹atm⁻¹ obtenu par Kanai [6]).

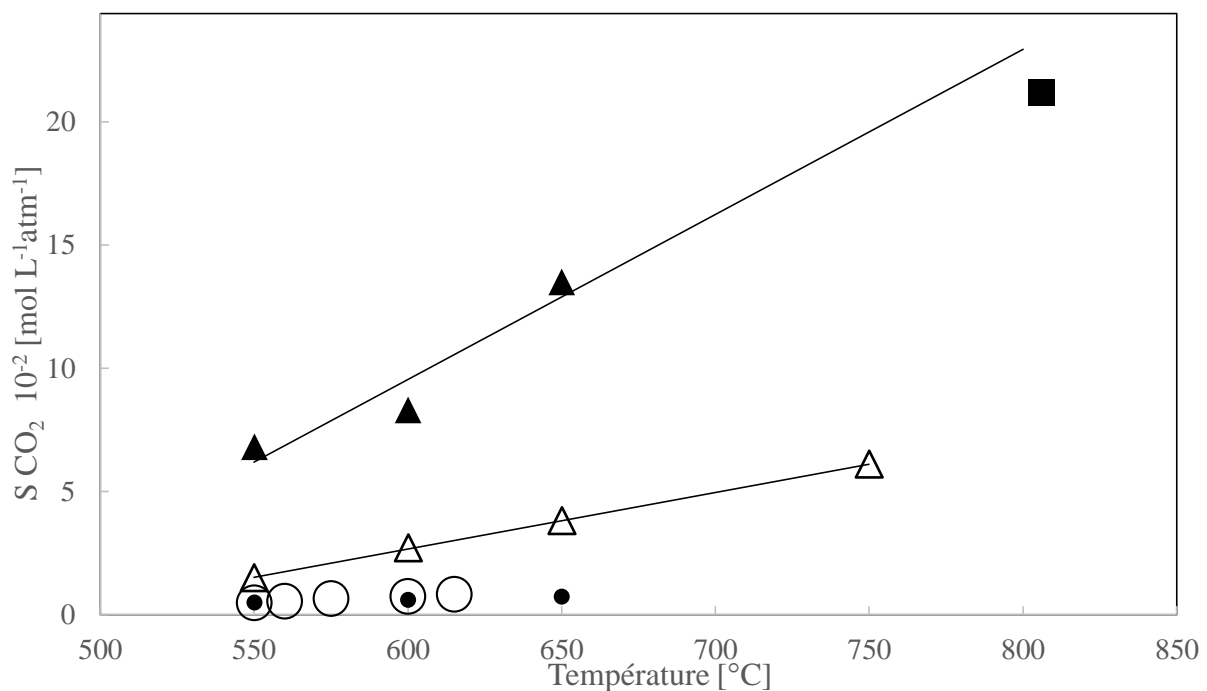


Figure 3.6 : Comparaison des solubilités dans Li-K en fonction de la température. (carré) : valeur de Kanai, (triangles pleins) : solubilités obtenues par la 2nde plateforme B, (triangles vides) : solubilités apparentes obtenues par la 1^{ère} plateforme A, (ronds vides) : solubilités calculées par voltampérométrie cyclique de Peelen et Nishina, (ronds pleins) : solubilités de Nishina.

Les solubilités déterminées croient linéairement avec la température comme celles obtenues par Nishina [14] et celles calculées [19], [20]. Cependant, Nishina calcule une énergie de solvation par une loi d'Arrhenius il obtient des valeurs d'une vingtaine de kJ mol⁻¹ (25,1 dans Li-K, 26,6 dans Li-Na et 21,4 dans Li-Na-K). Ce raisonnement est effectué avec les valeurs calculées de la littérature, soient 10,7 kJ mol⁻¹ pour Peelen [20] et 8 kJ mol⁻¹ pour Nishina [19]. De même l'enthalpie de solvation du CO dans Li-Na-K calculée, entre 700 et 800 °C ; est de 30,4 kJ mol⁻¹ en se basant sur les résultats de la littérature présentés en tableau 3.6 [13].

Donc l'équation d'Arrhenius permet de calculer l'énergie de solvation ($\Delta E_{\text{solvatation}}$) à l'aide de la loi de type Arrhenius :

$$S = A e^{-\frac{\Delta E_{\text{solvatation}}}{R T}} \quad (3.13)$$

Avec A le facteur pré-exponentiel, S la concentration du CO₂, R la constante des gaz parfait en J K⁻¹ mol⁻¹, T la température en Kelvin.

Afin de faire apparaître une fonction linéaire, l'équation (3.13) est réarrangée :

$$\log S = \log A - \frac{\Delta E_{\text{solvatation}}}{R T} \quad (3.14)$$

La droite d'Arrhenius, courbe log S en fonction de 1/T, a pour pente - $\Delta E_{\text{solvatation}}/R$. L'enthalpie de solvation peut donc être calculée. Ainsi, en employant le même raisonnement que cet auteur, nous pouvons déterminer les énergies de solvation obtenues des deux plateformes avant de les comparer [14].

Prenons la valeur la plus élevée de la solubilité obtenue par le premier montage pour chaque température (6,1 10⁻² mol L⁻¹atm⁻¹ à 750 °C ; 3,8 10⁻² mol L⁻¹atm⁻¹ à 650 °C ; 2,7 10⁻² mol L⁻¹atm⁻¹ à 600 °C et 1,5 10⁻² mol L⁻¹atm⁻¹ à 550 °C). La droite d'Arrhenius tracée en figure 3.7 a pour équation : $\log S = -2,5 \cdot 10^3/T + 1,3$, $R^2 = 0,97$. Une énergie de solvation de 22,7 kJ mol⁻¹ est obtenue à partir de la pente de la droite. De même l'enthalpie de solvation dans Li-K déterminée à partir des valeurs de solubilité issues de la seconde plateforme est de 18,6 kJ mol⁻¹ (550 à 650 °C). L'équation de la droite d'Arrhenius est la suivante : $\log S = -0,41 \cdot 10^3/T + 0,72$, avec S en mol L⁻¹ atm⁻¹ et T en K. Le coefficient de corrélation reste acceptable : $R^2 = 0,93$.

Les deux valeurs d'énergie de solvation de la première (22,7 kJ mol⁻¹) et de la seconde (18,6 kJ mol⁻¹) sont proches entre-elles et sont comparables à celle déterminée par Nishina dans Li-K (25,1 kJ mol⁻¹).

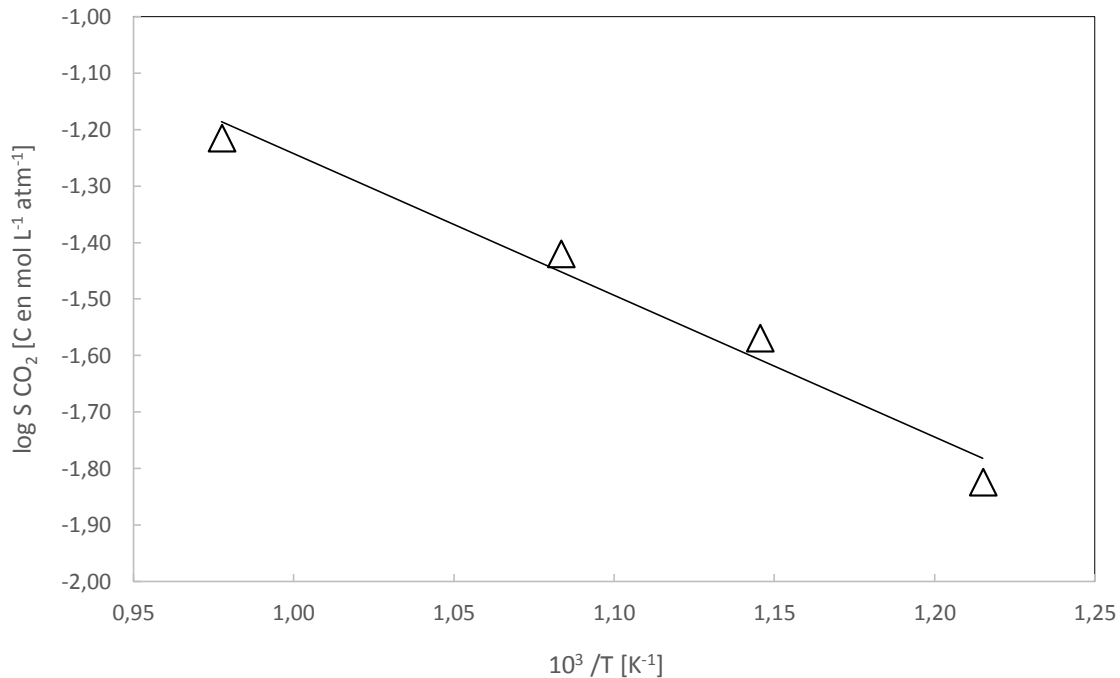


Figure 3.7 : Droite d'Arrhenius de la solubilité apparente du CO₂ dans Li-K entre 550 et 750 °C.

Nous pouvons maintenant tenter de comparer nos valeurs avec celles obtenues pour d'autres carbonates alcalins fondus.

Nos valeurs déterminées dans Li-K se situent dans la moyenne des valeurs de la littérature (de [0,481 ; 21,2] 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹ dans la gamme de température de [550 ; 806] °C. Une comparaison des valeurs de solubilité obtenues avec celles de la littérature pour plusieurs sels et en utilisant la même technique est proposée sur la Figure 3.6. Les valeurs des solubilités obtenues à l'aide de la seconde plateforme ne sont pas représentées sur cette figure puisqu'elles sont supérieures à celles obtenues avec la première plateforme. Aussi, la solubilité obtenue à 550 °C (6,8 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹) dans Li-K reste moins élevée que celle obtenue par Dubois à 560 °C (9,5 10⁻² mol L⁻¹ atm⁻¹) dans Li-Na-K. Une première explication réside dans le fait que CO₂ est moins soluble dans Li-K que dans Li-Na-K comme déterminé par Nishina [14].

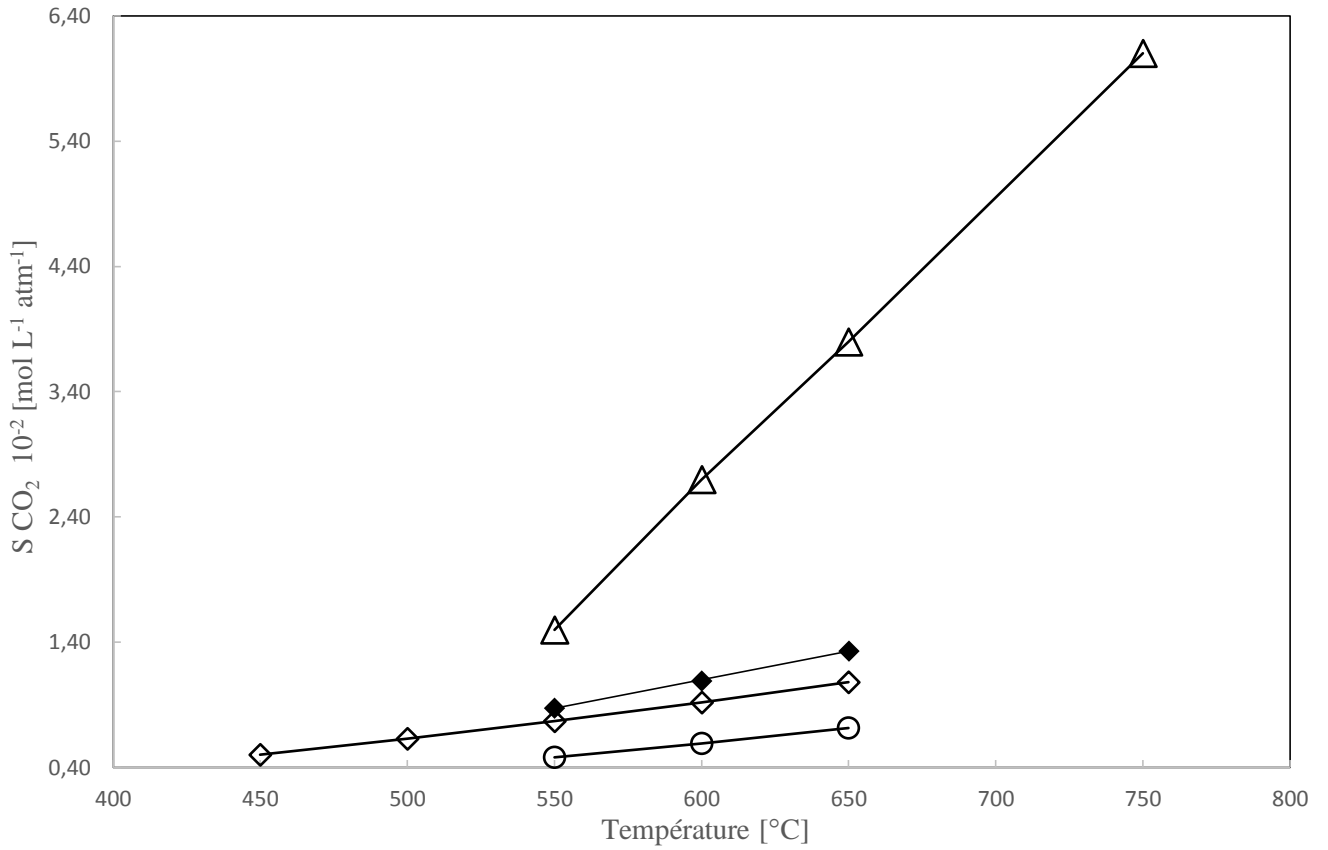


Figure 3.8 : Solubilités du CO₂ entre 550 et 750 °C en fonction de la température, (triangles vides) solubilités apparentes dans Li-K obtenues de cette étude à l'aide de la première plateforme, (losanges pleins) valeurs dans Li-Na, (losanges vides) valeurs dans Li-Na-K et (ronds pleins) valeurs dans Li-K.

Ces différentes énergies de solvation sont résumées dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Energies de solvation du CO et du CO₂ en kJ mol⁻¹ dans divers sels.

S (CO)	S (CO ₂)						
Li-Na-K	Li-K	Li-K	Li-K	Li-Na	Li-Na-K	Li-K	Li-K
Appleby [13]	1 ^{er} montage A	2 ^{ème} montage B	Nishina [14]			Peelen [20]	Nishina [19]
30,4	22,7	18,6	25,1	26,6	21,4	10,7	8

La littérature suggère que le CO₂ se dissout chimiquement dans les carbonates alcalins fondus. Nous pouvons valider l'hypothèse d'une dissolution du CO₂ dans Li-K *via* la formation d'une espèce intermédiaire, l'ion dicarbonate (C₂O₅²⁻) selon l'équilibre suivant :



L'hypothèse de la solubilisation du CO₂ en passant par la formation de l'espèce intermédiaire, ion dicarbonate, est retenue puisque la solvation de CO₂ est moins élevée à faible température car moins de molécules de CO₂ possèdent une énergie suffisante pour vaincre la barrière énergétique que constitue la rupture d'une liaison simple pour dimériser la molécule de CO₂ en ion dicarbonate. Il est donc possible d'augmenter la solvation en élevant la température : une plus grande proportion de molécules acquièrent de ce fait une énergie supérieure à l'énergie d'activation de la réaction et peuvent se dimériser.

IV. Conclusions et Perspectives

Bien que CO₂ soit utilisé dans les piles à combustible à carbonates fondus, les valeurs de la solubilité de ce gaz sont rares dans la littérature. La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eutectique Li-K a été déterminée par mesure manométrique qui est simple à mettre en œuvre comparée à d'autres techniques de détermination, requérant un temps de mesure parfois long (plusieurs semaines) et une quantité de carbonates initiale plus élevée. Les méthodes ont été optimisées tout comme la conception des plateformes expérimentales afin d'atteindre des valeurs de concentration de CO₂ maximales, jusqu'à atteindre des solubilités. Les concentrations de CO₂ (première plateforme A) comme celles de solubilités (seconde plateforme B) sont comprises dans la gamme des valeurs de la littérature. Il a été vérifié expérimentalement que la solubilité augmente avec la température.

L'enthalpie de solvation du CO₂ dans Li-K a été déterminée. Elle est endothermique et cela signifie que lorsque la température augmente l'équilibre de solvation est favorisé. Les valeurs de solubilité dans Li-K obtenues sont les suivantes ($6,8 \pm 2 \cdot 10^{-2}$ à 550 °C, $8,3 \pm 3 \cdot 10^{-2}$ à 600 °C, $13,5 \pm 5 \cdot 10^{-2}$ à 650 °C). Les valeurs d'enthalpie de solvation issues de nos mesures expérimentales de la solubilité sont du même ordre de grandeur, une vingtaine de kJ mol⁻¹, que celles rapportées dans la littérature.

La conception de la plateforme reste à optimiser afin de minimiser les incertitudes. Une fois le gradient de température entre le sommet et la base du four stabilisé, l'obtention d'un plus grand nombre de valeurs de solubilité sera nécessaire, notamment à température supérieure à 650 °C. Aussi, la quantité de carbonates introduite pour une mesure pourrait être augmentée pour améliorer la précision des mesures.

La solubilité dans d'autres carbonates fondus (Li-Na et Li-Na-K, voire Na-K) serait à déterminer et à comparer par rapport à celle proposée par la littérature. Puis, la solubilité du monoxyde de carbone est envisageable à moyen terme ; elle nécessite la connaissance de la valeur de la solubilité du CO₂ pour un milieu d'étude donné (sel et température), l'objectif étant de se positionner au-delà de toute valeur de décarbonatation de manière précise, tout en limitant la quantité de CO₂ injectée. Dans un premier temps, la limitation de la quantité de dioxyde de

carbone injecté dans le milieu d'étude est nécessaire pour éviter tout phénomène compétitif avec la dissolution du CO. La quantité de CO₂ pourra être augmentée une fois quelques valeurs de CO connues. Quelle est la cinétique de la dissolution du CO par rapport à celle du CO₂, est-ce un phénomène compétitif, si oui dans quelles conditions de pression, de température, voire de composition ? Ce sont des questions qui restent à explorer.

A plus long terme, la solubilité de l'hydrogène pourrait être également envisagée. En effet, la thermodynamique montre que, pour des températures élevées, du gaz de synthèse (CO + H₂) est formé lors de l'électroréduction du CO₂. Ces températures varient selon le type de sel et de pressions de CO et en H₂O considérées, cf. chapitre II.

Il serait intéressant de réaliser des mesures de solubilité à plus hautes pressions pour étudier l'effet de la pression du CO₂ sur sa solubilité dans les carbonates fondus et de tenter d'obtenir des constantes de Henry.

Références bibliographiques

- [1] P. E. Field, “Chapter 2 : Gas solubility in molten salts,” in *Advances in molten salt chemistry, Volume 3*, J. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith, Eds. London: Plenum press, pp. 75–120, **1975**.
- [2] D. Bratland, K. Grjotheim, C. Krohn, and K. Motzfeldt, “On the solubility of carbon dioxide in molten alkali halides,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 20, no. 7, pp. 1811–1826, **1966**.
- [3] J. P. Frame, E. Rhodes, and A. R. Ubbelohde, “Solubility of gases in nitrate melts,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 57, no. 0, pp. 1075–1077, **1961**.
- [4] P. Claes, B. Thirion, and J. Glibert, “Solubility of CO₂ in the molten Na₂CO₃—K₂CO₃ (42 mol %) eutectic mixture at 800 °C,” *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 1, pp. 141–146, **1996**.
- [5] D. Peeters, D. Moyaux, and P. Claes, “Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten LiNaK Eutectic Mixture at 973 K Part II . Theoretical Part,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 589–592, **1999**.
- [6] Y. Kanai, K. I. Fukunaga, K. Terasaka, and S. Fujioka, “Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 100, pp. 153–159, 2013.
- [7] A. Borodziński, A. Sokołowski, and L. Suski, “Solubility of carbon dioxide, nitrogen, and argon in molten zinc chloride,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 7, no. 7, pp. 655–660, **1975**.
- [8] C. Wylock, “Contribution à l’étude des transferts de matière gaz-liquide en présence de réactions chimiques,” , Thèse, Bruxelles, **2009**.
- [9] P. Claes, D. Moyaux, and D. Peeters, “Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ (43.5:31.5:25.0 mol-%) Eutectic Mixture at 973 K. Part I. Experimental Part,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1999, no. 4, pp. 583–588, **1999**.
- [10] C. Y. Yuh and J. R. Selman, “Polarization of the Molten Carbonate Fuel Cell Anode and Cathode,” *J. Electrochem. Soc.* , vol. 131 , no. 9 , pp. 2062–2069, **1984**.
- [11] G. H. J. Broers, “Survey of Basic Research on Fuel Cells with Fused Carbonate Electrolytes,” Appeldoorn, **1969**, Internal Rept. 69-0667/1272- 7211, Centraal Technisch Instituut **1969**. G. H. J. Broers, M. Schenke, H. J. J. van Ballecomponents Ext. Abstr. N° 77, 28th Mtg. Internat. Soc., Bulgaria, **1977**, 2, 313.

- [12] J. Dubois, *Ann. Chim*, vol. 145, no. 10, **1965**.
- [13] A. J. Appleby and C. Van Drunen, "Solubilities of Oxygen and Carbon Monoxide in Carbonate Melts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 8, pp. 1655–1659, **1980**.
- [14] T. Nishina, Y. Masuda, and I. Uchida, "Gas solubility and diffusivity of H₂, CO₂ and O₂ in molten alkali carbonates," in *Electrochemical Society Proceedings*, Electrochemical Society, pp. 424–435, **1993**.
- [15] P. Claes, B. Thirion, and J. Glibert, "Solubility of CO₂, in the molten Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol %) eutectic mixture at 800 ° C," *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 1, pp. 141–146, **1996**.
- [16] D. Dollimore, "The thermal decomposition of oxalates. A review," *Thermochim. Acta*, vol. 117, pp. 331–363, 1987.
- [17] P. L. Spedding, "Densities and Molar Volumes of Molten Alkali Carbonate Binary Mixtures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, no. 2, pp. 177–183, **1970**.
- [18] J. J. Carroll, J. D. Slupsky, and A. E. Mather, "The solubility of carbon dioxide in water at low pressure," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 20, p. 1201, **1991**.
- [19] T. Nishina, I. Uchida, and J. R. Selman, "Gas electrode reactions in molten carbonate media. Part V. Electrochemical analysis of the oxygen reduction mechanism at a fully immersed gold electrode.," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 141, no. 5, **1994**.
- [20] W. H. A. Peelen, K. Hemmes, and J. H. W. de Wit, "CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 7, pp. 763–769, **1998**.

Chapitre IV :

Etude

du comportement électrochimique
de CO_2 dans les carbonates fondus
par voltampérométrie cyclique

Après avoir analysé les propriétés thermodynamiques des mélanges de carbonates fondus, notamment en ce qui concerne la prévision de la stabilité électrochimique des espèces du carbone et la faisabilité des différentes réactions de réduction du CO_2 en CO ou en C , ainsi que celle de H_2O en H_2 , nous nous sommes focalisés sur la détermination expérimentale de la solubilité de CO_2 qui est un paramètre clef pour le captage et la valorisation de cette molécule. Ce chapitre est dédié au questionnement central de ce travail qui est l'optimisation de la transformation par électrolyse du CO_2 en combustible, CO (et par la suite la co-électrolyse de l'eau et du dioxyde de carbone en gaz de synthèse). Il consiste à étudier des systèmes impliquant les espèces du carbone par voltampérométrie cyclique, technique la plus adaptée à l'étude des cinétiques réactionnelles et à une approche mécanistique des chemins et des intermédiaires réactionnels. Nous avons développé des analyses systématiques des réactions de réduction et de ré-oxydation des espèces du carbone, en faisant varier un grand nombre de paramètres expérimentaux (nature de l'électrolyte, oxoacidité, température, traitement de l'électrode, ajouts d'espèces participant aux réactions électrochimiques et procédure de l'étude expérimentale). Cette approche est d'ordre fondamental, ce qui nous a fait sélectionner une électrode de travail inerte, l'électrode d'or. Son utilisation est surtout utile pour comprendre les aspects réactionnels et optimiser les conditions de travail. Nous avons ensuite utilisé une électrode d'utilisation plus pratique et surtout plus économique, le carbone graphite. Nous n'avons pas eu le temps d'analyser d'autres types d'électrodes dans le cadre de ce travail spécifique.

I. Matériels et méthodes

I.1. Cellule de mesure

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule dont le schéma est représenté sur la figure 4.1. Cette cellule est constituée d'un creuset mono-compartmenté de 60*50 mm en alumine étanche de type Al 23 (Degussa). Elle contient le mélange de carbonates. Ce creuset est introduit à son tour dans un réacteur en alumine de mêmes caractéristiques, de dimensions 70*25 mm à fond arrondi ou plat, scellé par un couvercle en acier inoxydable 316L refroidi par une circulation d'eau. Le creuset et le réacteur sont séparés par une rondelle d'alumine de quelques cm de hauteur afin que le creuset soit positionné dans le four de façon optimale.

Le couvercle réfrigérant en acier inoxydable est muni de vis permettant d'introduire le thermocouple, l'alimentation en gaz et les électrodes. L'herméticité du système est réalisée grâce à des joints toriques Viton®. La stabilité du montage peut être assurée par une rondelle d'alumine d'environ 6 cm interposée entre le four et le couvercle réfrigéré. L'alimentation en gaz s'effectue par un tube en alumine positionné au-dessus du bain, à mi-hauteur entre la surface des carbonates et le couvercle réfrigérant.

Le chauffage est effectué par un four tubulaire à une zone de chauffe relié à un régulateur thermique (West 3800 Gulon) pour les mesures. Le régulateur thermique assure la correspondance entre le four et la consigne à la valeur mesurée par le thermocouple en inconel, glissé dans une gaine en alumine Al 23 qui est plongée dans le milieu réactionnel.

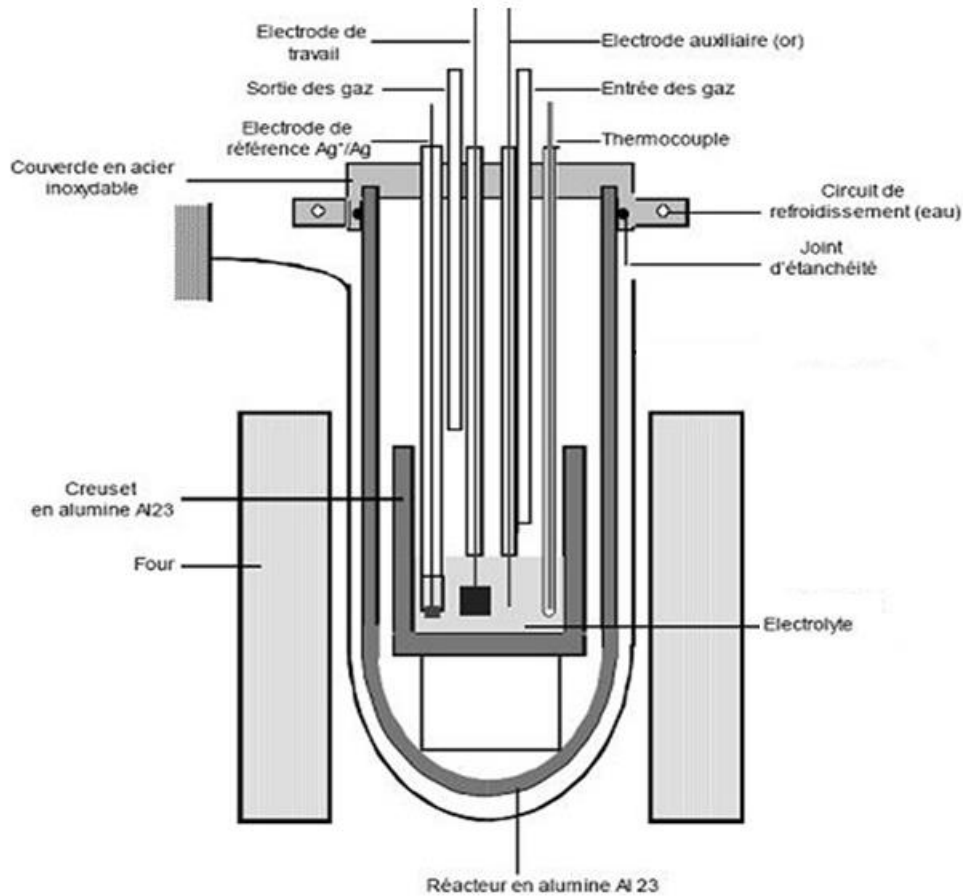


Figure 4.1 : Schéma de la cellule électrochimique

I.2. Electrolyte

Quatre mélanges eutectiques sont testés expérimentalement. L'eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ est un mélange 62:38 en pourcentage molaire des deux carbonates alcalins. L'eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ est un mélange 52:48 en pourcentage molaire des deux carbonates alcalins. L'eutectique $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ est un mélange 56:44 en pourcentage molaire des deux carbonates alcalins. L'eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ est un mélange 43,5:31,5:25 en pourcentage molaire des trois carbonates alcalins. Ces réactifs de pureté supérieure à 99 % sont commercialisés par Sigma-Aldrich.

Les carbonates sous forme de poudre sont stockés à l'étuve (180 à 200 °C) pendant 24 h minimum. Ils sont pesés, à savoir 70 g au total pour une mesure. Ils sont ensuite mélangés par broyage et introduits dans le creuset monocompartimenté. Puis ils sont replacés à l'étuve pour 24 h et introduits dans le réacteur. Ils sont ensuite chauffés dans une gamme de température de mesure allant de 575 à 750 °C en fonction du mélange avec une rampe de 3 °C min⁻¹ sous une

atmosphère gazeuse de CO₂ à 1 bar. Une fois la température de mesure atteinte, la stabilisation des gaz est attendue pendant 12 h. Pour un même sel, lorsque la température de mesure est changée, elle l'est par palier de 12,5 °C en conservant une rampe de 3°C min⁻¹. L'atmosphère gazeuse n'est pas toujours composée de CO₂ à 1 bar, elle peut être variée pour jouer sur l'oxoacidité en diluant le CO₂ par de l'air ou de l'azote. Les proportions molaires de gaz en CO₂-Air sont les suivantes : (30-70), (50-50) ; celles en CO₂-Argon sont : (20-80), (30-70), (50-50), (70-30).

Tableau 4.1 : Températures de mesure et compositions des gaz utilisés en fonction des eutectiques.

T (°C)	Li-Na-K	Li-K	Li-Na	Na-K
575	CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂	CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂		
600	CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂ -Argon (30-70) CO ₂ -Argon (50-50) CO ₂ -Argon (70-30) CO ₂	CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂	CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂ -Argon (30-70) CO ₂ -Argon (50-50) CO ₂ -Air (50-50) CO ₂	
650	CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂	CO ₂ -Air (30-70) CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂	CO ₂ -Argon (70-30) CO ₂	
700	CO ₂ -Argon (20-80) CO ₂		CO ₂ -Argon (70-30)	
750				CO ₂ -Argon (30-70) CO ₂ -Argon (70-30)

I.3. Electrodes

La cellule de mesure électrochimique fait intervenir trois électrodes. L'électrode de référence, la contre-électrode et l'électrode de travail.

➤ Electrode de référence

L'électrode de référence est composée d'un fil d'argent de pureté 99,95 % de diamètre 1 mm. Ce fil plonge dans l'eutectique saturé en sulfate d'argent (Ag₂SO₄ à 10⁻¹ mol Kg⁻¹). L'ensemble est contenu dans un tube en alumine scellé par un fritté en silico-aluminate qui a été choisi pour

sa stabilité. Le système de référence est donc Ag^+/Ag . En effet, cette électrode conçue dans notre laboratoire est de type Danner-Rey et stable plusieurs semaines avant d'observer éventuellement une dérive de quelques mV [1]. Cette électrode expérimentale est différente de celle utilisée lors des calculs théoriques mettant en jeu le système O_2/O^{2-} :



Un autre type d'électrode de référence à base de gaz (CO_2) est souvent utilisé dans la littérature, à savoir l'électrode à oxygène O_2 (0,33 atm) / CO_2 (0,66 atm)/Au ou encore O_2 (0,5 atm) / CO_2 (0,5 atm)/Au. Une corrélation des potentiels entre ces deux électrodes a été effectuée par Borucka [2], [3]. Nous avons choisi l'électrode Ag^+/Ag , de préparation plus aisée, pour éviter la manipulation de gaz au niveau de l'électrode. De toute façon, les potentiels de ces deux types d'électrodes de référence sont très proches, de l'ordre de 50 mV, d'après un très grand nombre d'expériences réalisées sur plus de 20 ans [4].

➤ Contre-électrodes

Deux types de contre-électrodes sont utilisés. La première est constituée d'un fil d'or spiralé de pureté 99,95 % et de diamètre de 1 mm. Sa surface géométrique est de 16 cm². La seconde est un fil d'or de pureté 99,95 % et de diamètre de 1 mm introduit dans un tube en alumine scellé par un fritté en silico-aluminate.

➤ Electrodes de travail

Plusieurs types d'électrodes de travail ont été utilisés :

- feuille d'or massif de dimension 10*10*0,5 mm de surface géométrique 2 cm². Cette plaque est accrochée à un fils conducteur d'or de 1,0 mm de diamètre. Le taux de pureté du métal est de 99,95 %, le fournisseur est AMTS.
- un disque plan en or de 2 mm de diamètre, de surface géométrique 0,0314 cm². Le disque plan est soudé à un fil d'or de 1,0 mm de diamètre. Le taux de pureté du métal est de 99,95 %. Le disque plan a été fabriqué, au laboratoire, à partir de morceaux de fils d'or qui ont été fondus à l'intérieur d'un tube en alumine. Le fournisseur des tubes et creusets en alumine est Umicore.
- plaque de carbone graphite de dimension 10*10*2 mm accroché à un fils d'or de 1,0 mm de diamètre de pureté 99,95 %
- feuille d'or massif de dimension 10*10*0,5 mm recouverte d'oxyde de cérium déposé par couches atomiques (350 nm d'épaisseur), le fournisseur est AMTS.

Avant d'être au contact des carbonates fondus, la surface des électrodes de travail d'or massif est polie puis nettoyée avec de l'éthanol aux ultrasons. Les électrodes de travail en carbone graphite quant à elles sont passées à l'étuve pendant 24 h au minimum (180-200 °C).

I.3.1. Polissage

La surface de l'électrode d'or provenant d'une plaque d'or neuve est polie à l'aide de disques papiers au carbure de silicium sur un plateau rotatif avec un rinçage continu à l'eau. Les disques de carbure de silicium sont de granulométrie de plus en plus petites, soit 1 200 puis de 2 400 et enfin de 4 000, tandis que les électrodes qui ont déjà au contact des carbonates sont polies uniquement sur un disque de 4 000. Le plateau rotatif est automatisé et sa vitesse de rotation est réglée à 300 tours min^{-1} . Le plateau rotatif est celui d'une polisseuse mécanique Mecapol P 230 commercialisée par Presi et les disques de carbure de silicium sont commercialisés par Struers. Une fois les électrodes polies, elles sont passées aux ultrasons pendant 10 minutes, immergées dans de l'éthanol (96 % de pureté, fournisseur VWR) puis séchées à l'air ambiant.

I.3.2. Pré-électrolyse

En plus d'un traitement par polissage, l'électrode d'or peut être aussi prétraitée par une pré-microélectrolyse, que nous nommerons simplement pré-électrolyse, allant de 180 à 960s. L'électrode est plongée dans le bain puis un potentiel de -1,1 V, -1,2 V ou -1,3 V *vs.* Ag^+/Ag est maintenu pendant 180, 240, 360, 480 ou 960 secondes. Ce prétraitement est suivi d'une voltampérométrie cyclique de potentiel initial la borne négative qui est de -1,35 V *vs.* Ag^+/Ag pour la majeure partie des expériences.

I.3.3. Mesures par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique à variation linéaire de potentiel est une méthode qui consiste à appliquer à l'électrode de travail une tension triangulaire variant entre deux valeurs extrêmes (E_i , E_f). Lors de la variation positive de potentiel, nous avons (4. 1). Lors de la variation négative de potentiel, nous avons (4. 2). v est la vitesse de variation du potentiel. Les courbes intensité-potentiel ($I = f(E)$) enregistrées sont appelées des voltampérogrammes. Lorsqu'une réaction de transfert de charge est limitée par un phénomène de transport de matière, par un phénomène d'adsorption, ou par un phénomène mixte, le tracé $I = f(E)$ présente un pic. Par convention, si le pic possède une intensité positive, il s'agit d'une réaction d'oxydation; si le pic possède une

intensité négative, il s'agit d'une réaction de réduction. Le tracé de ces courbes peut dépendre du choix des bornes E_i et E_r , de la vitesse de variation du potentiel, de la surface active de l'électrode de travail, de la température du milieu électrolytique, de l'oxo-acidité de l'électrolyte, ou bien encore de la concentration des espèces électroactives en solution. Ces courbes permettent donc d'étudier la cinétique des réactions et d'en extraire les paramètres caractéristiques.

$$E = E_{initial} + vt \quad (4.1)$$

$$E = E_{initial} - vt \quad (4.2)$$

E est le potentiel de l'électrode de travail en V, v est la vitesse de variation linéaire du potentiel en $V\ s^{-1}$ et t est le temps en s.

Le potentiostat est de type PGSTAT 30 Autolab (Ecochemie BV), couplé au logiciel GPES. Les mesures de voltampérométrie à variation linéaire réalisées sans pré-électrolyse ont été enregistrées depuis la valeur du potentiel d'abandon jusqu'à la borne inférieure (de $-1,35\ V$ à $-1,65\ V / vs. Ag^+/Ag$) jusqu'à la borne supérieure puis jusqu'à la borne supérieure (entre $-0,2$ et $0\ V / vs. Ag^+/Ag$). Pour permettre à l'électrode de se ré-équilibrer, un minimum de 5 minutes est attendu entre chaque voltammogramme.

Les mesures de voltampérométrie cyclique réalisées avec pré-électrolyse ont été enregistrées depuis la borne inférieure ($-1,35\ V / vs. Ag^+/Ag$ pour la plupart des expériences) jusqu'à la borne supérieure. Les vitesses de balayage du potentiel varient entre 10 et $500\ mV\ s^{-1}$.

II. Etude électrochimique de la réduction du CO₂

Ce travail est centré sur les eutectiques de carbonates alcalins les plus courants (Li-Na, Li-K et Li-Na-K), dont les propriétés physico-chimiques ont été les plus étudiées en tant qu'électrolytes dans les piles à combustible à carbonates fondus. Nous avons plus ponctuellement opéré en milieu Na-K, car cet eutectique requiert une température d'au moins 750 °C, mais qui présente un intérêt par rapport aux prévisions thermodynamiques et la compréhension du mécanisme réactionnel de réduction.

Le but étant de mettre en évidence la réduction électrochimique de CO₂ en CO ou en C, nous avons choisi la voltampérométrie cyclique comme technique électrochimique la plus appropriée, sachant que travailler en régime de diffusion stationnaire (convectif) sous atmosphère contrôlée dans les carbonates fondus est très difficile à réaliser techniquement, ce qui écarte l'exploitation de la voltampérométrie en régime de diffusion stationnaire. La voltampérométrie cyclique dans nos conditions expérimentales ne se réalise pas strictement en régime de diffusion naturelle (non convectif) à cause de l'agitation thermique à haute température, mais s'en rapproche et nous nous en contenterons dans le cadre de cette étude.

Nous avons utilisé des électrodes de travail d'or dans la majeure partie de cette étude pour effectuer une analyse exhaustive de l'influence des conditions expérimentales (oxoacidité, température, nature de l'électrolyte, etc.) sur les réponses électrochimiques : réduction du dioxyde de carbone et réoxydation des espèces formées. Nous avons aussi utilisé des électrodes de travail en carbone et des électrodes d'or ou de carbone recouverts d'une fine couche de dioxyde de cérium.

Par ailleurs, dans la première section de l'étude électrochimique, les voltampérogrammes sont réalisés directement en partant du potentiel d'abandon. Puis en seconde section de l'étude électrochimique, les voltampérogrammes sont réalisés après une pré-électrolyse (prétraitement) afin d'activer préalablement la surface de l'électrode de travail.

II.1. Etude sans prétraitement électrochimique sur électrode d'or

Pour les eutectiques binaires, Li-K et Li-Na, les températures étudiées varient de 575 °C à 650°C, alors que pour Na-K, elles sont de 750 et 800 °C.

II.1.1. Réduction du CO₂ dans Li-K et Li-Na à T ≤ 600 °C

II.1.1.a. Identification du pic de réduction

Le pic de réduction électrochimique du CO₂ a été mis en évidence dans l'eutectique Li-Na à 600 °C en faisant varier l'oxoacidité du milieu, comme montré sur la figure 4.2.

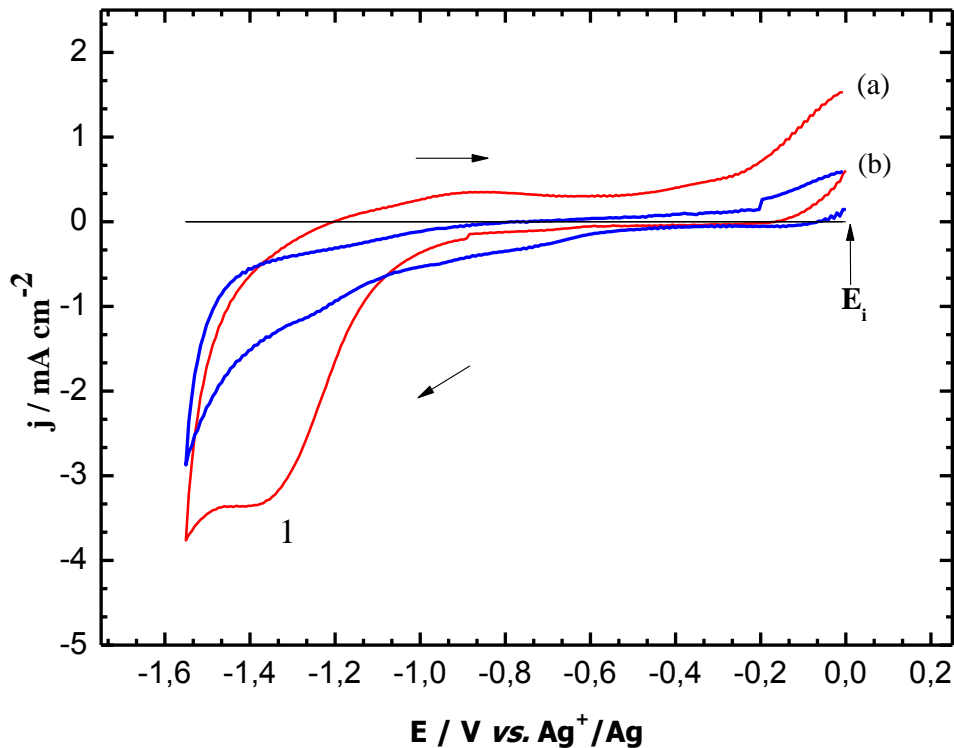
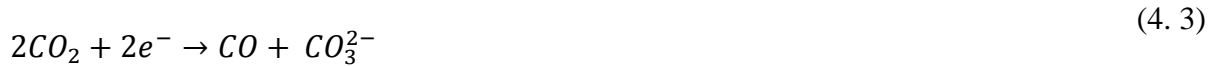


Figure 4.2 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode d'or ($S = 2,1 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à 600°C à 100 mV s^{-1} pour différentes atmosphères, (a) $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$, (b) $P(\text{CO}_2) = P(\text{air}) = 0,5 \text{ bar}$, $E_i = 0 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

Il est noté que la densité de courant du pic de réduction, aux alentours de $-1,3 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, diminue nettement en passant d'une atmosphère de CO₂ pur sous 1 bar ($-3,2 \text{ mA cm}^{-2}$) à une atmosphère de CO₂ (dilué dans l'air) à 0,5 bar ($-0,8 \text{ mA cm}^{-2}$). Ceci montre que ce pic dépend de CO₂, molécule facile à se solubiliser dans les carbonates fondus et faisant partie des réactions aux électrodes dans les systèmes *MCFC* [5]–[8]. Bien que ce potentiel soit plus négatif que prévu thermodynamiquement (environ $-0,55 \text{ V vs. O}_2/\text{Li}_2\text{O}$, ce qui revient à une valeur assez proche en se rapportant à Ag^+/Ag), la seule espèce réductible dans l'eutectique fondu est CO₂ et on peut donc en déduire que le pic de réduction représente très vraisemblablement sa

transformation globale à 2 électrons en CO, qui est la plus favorable thermodynamiquement (par rapport à la réduction en C qui a lieu à un potentiel plus négatif, cf. chapitre II) :



II.1.1.b. Etude en fonction de la vitesse de balayage

L'influence de la vitesse de balayage du potentiel a été étudiée dans un intervalle allant de 10 à 500 mV s⁻¹ afin de caractériser le processus mis en jeu lors de la réduction du dioxyde de carbone. Dans un premier temps, nous nous sommes limités à l'étude sur plaques d'or de Li-K et Li-Na à des températures proches, 575 et 600 °C, respectivement. Les voltampérogrammes correspondants sont montrés sur les figures 4.3 et 4.4.

La densité de courant de réduction croît à mesure que la vitesse de balayage du potentiel augmente, ce qui implique que le système CO₂/CO est quasi-rapide ou lent. A une même vitesse de balayage de 100 mV s⁻¹, le potentiel du pic de réduction est plus élevé pour Li-K que pour Li-Na : -1,23 V vs. Ag⁺/Ag au lieu de -1,35 V vs. Ag⁺/Ag pour Li-K ; la différence entre ces potentiels, de 0,12 V, est plus importante que la différence entre les potentiels prévus thermodynamiquement (moins de 10 mV). Bien qu'une comparaison stricte des potentiels thermodynamiques est délicate, vu la définition du potentiel de référence (O₂/Li₂O) qui n'est pas rigoureusement le même d'un eutectique à l'autre, on peut déduire que cette différence est suffisante pour refléter des phénomènes cinétiques. Sur la partie oxydation des voltampérogrammes, la présence d'un pic aplati indépendant de la vitesse de balayage peut être observée à -0,83 V vs. Ag⁺/Ag pour Li-Na et -0,87 V vs. Ag⁺/Ag pour Li-K. Ce pic pourrait être dû à l'oxydation de CO dissous, qui est largement moins soluble dans les carbonates fondus que CO₂ [3-5]. A part le pic prédominant en réduction, un autre pic de réduction minoritaire peut être détecté à des potentiels plus positifs, -0,80 V vs. Ag⁺/Ag pour Li-K et -0,87 V vs. Ag⁺/Ag pour Li-K. On pourrait émettre l'hypothèse d'une pré-réduction de CO₂ adsorbé qui se réduirait plus facilement qu'à l'état soluble, mais il est impossible à ce stade de le prouver car ce pic est de très faible intensité et l'évolution avec la vitesse de balayage n'est pas significative.

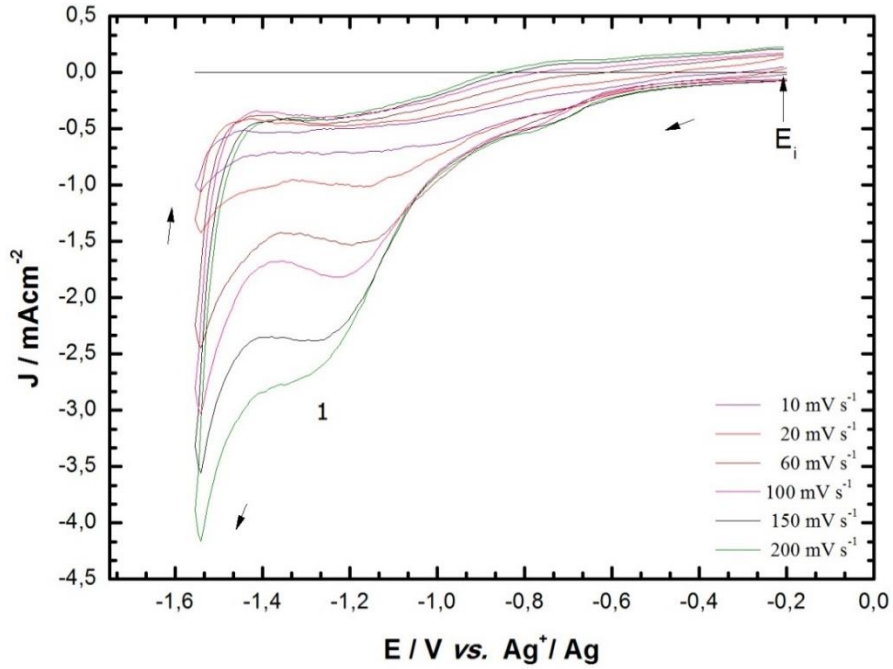


Figure 4.3 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à 575 °C sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ pour différentes vitesses. $E_i = -0,20 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

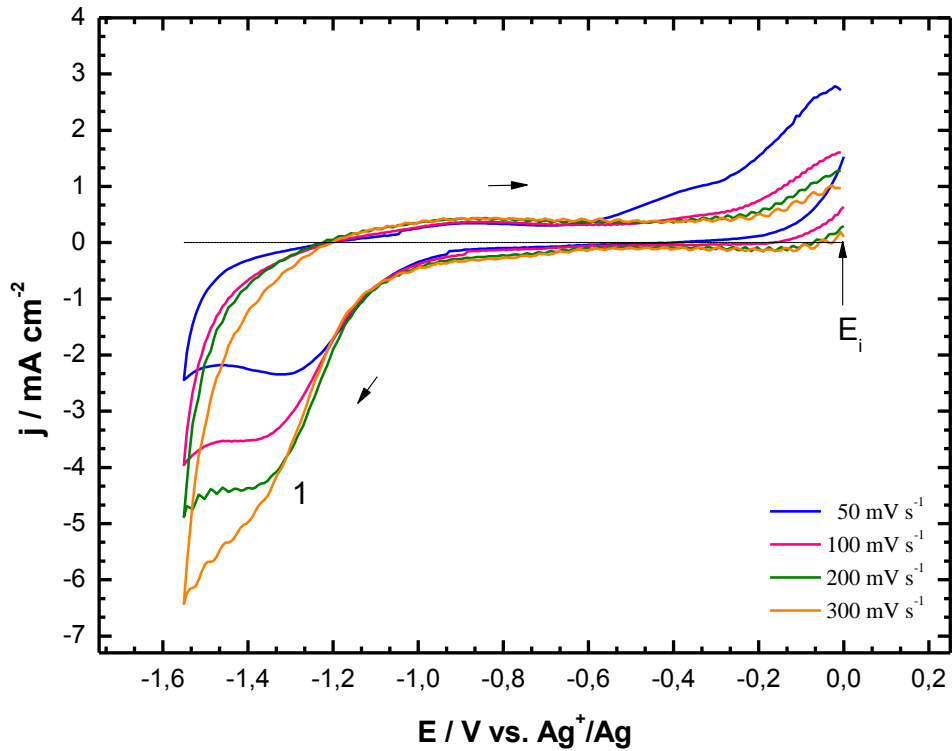
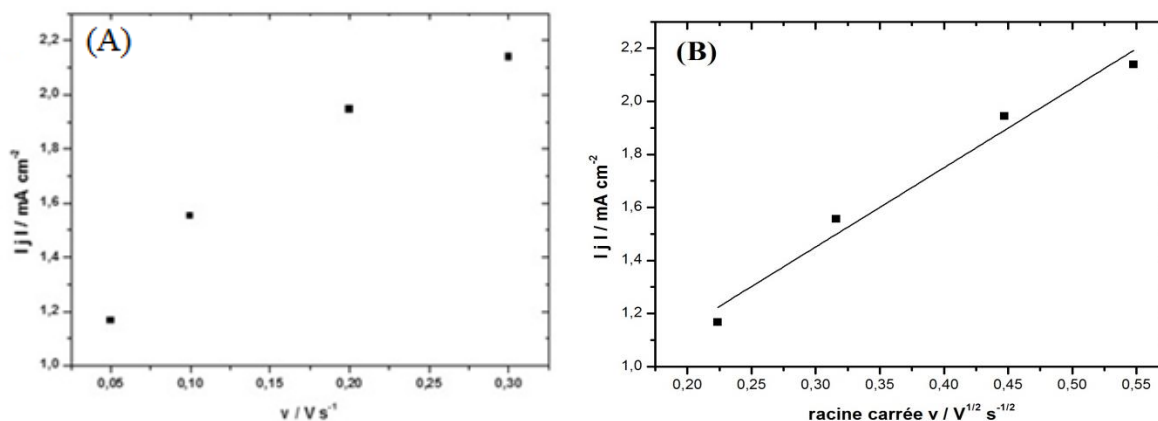


Figure 4.4 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à 600 °C sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ pour différentes vitesses. $E_i = 0 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

Afin d'analyser de plus près la réaction de réduction de CO_2 , nous avons tracé sur les figures 4.5 l'évolution de la densité du courant du pic de réduction en fonction de (a) la vitesse de balayage v , ou (b) de la racine carrée de la vitesse de balayage (\sqrt{v}), en se référant aux données obtenues dans Li-Na sur la figure 4.4. La fonction $j_p = f(v)$ n'est pas linéaire ce qui est une preuve qu'il ne s'agit pas de la réduction d'une espèce adsorbée. Par contre, la fonction $j_p = f(\sqrt{v})$ se rapproche de la linéarité ($y = -3,0 x + 0,55$, avec $R^2 = 0,98$), ce qui laisse supposer que l'on est en présence d'un système légèrement lent et limité par la diffusion de CO_2 . Des résultats similaires ont été obtenus dans l'eutectique Li-K, notamment au niveau de la linéarité de $j_p = f(\sqrt{v})$ qui est moins nette ($R^2 = 0,95$). Finalement, nous avons tracé sur la Figure 4.6 le potentiel du pic de réduction de CO_2 en fonction du logarithme de la vitesse de balayage ($\log v$), à partir des données de la figure 4.3. Cette fonction est linéaire à partir d'une vitesse de balayage de 50 mV s^{-1} ; ceci est en accord, pour cette gamme de vitesses de balayage, avec un système de transfert de charge lent. Au bilan, la réduction du dioxyde de carbone peut être considérée comme modérément lente (entre quasi-rapide et lente) dans les deux eutectiques considérés sur électrode d'or et dans les conditions expérimentales adoptées. Ceci se reflète par un contrôle diffusionnel du pic de réduction, proportionnel à \sqrt{v} , et par une évolution linéaire du potentiel de pic E_p par rapport à $\log v$ pour les vitesses de balayage $\geq 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Figures 4.5: Influence de la vitesse de balayage sur l'évolution de la densité de courant du pic de réduction du CO_2 dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (conditions de la figure 4.4). (A) $j_p = f(v)$ et (B) $j_p = f(\sqrt{v})$.

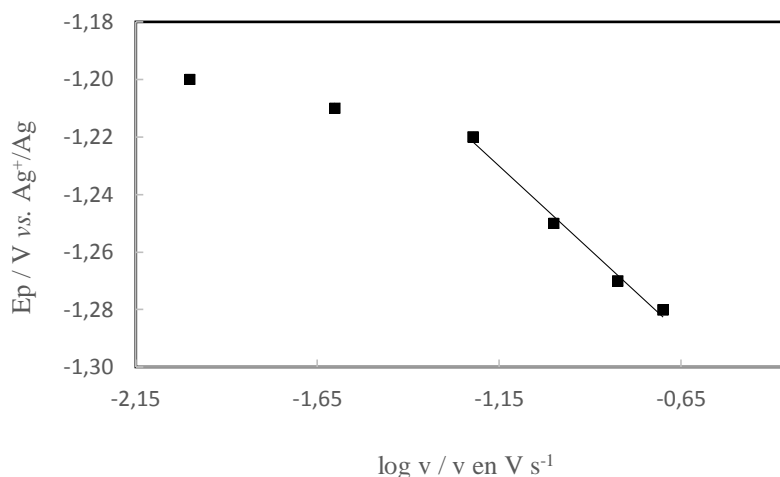


Figure 4.6 : Influence de la vitesse sur le potentiel du pic de réduction du CO_2 dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à 575 °C sous $P(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$, pic (1) de la Figure 4.3.

II.1.2. Réduction de CO_2 dans Li-Na à 650 °C

La figure 4.7 représente les voltampérogrammes relatifs à l'eutectique Li-Na sous $P(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$ à une température plus élevée, 650 °C . En augmentant la température, on observe des pics de réduction plus affinés et une dérive des potentiels de pics moins importante. La réduction de CO_2 apparaît moins lente à 650 °C ($-1,28\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$) qu'à 600 °C ($-1,35\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$) ; cette différence est plus importante que ne le laisse prévoir la thermodynamique pour 50 °C d'écart (de l'ordre de 7 mV). On ne retrouve plus de linéarité pour la fonction $j_p = f(\sqrt{v})$, ni non plus pour $E_p = f(\log v)$, ce qui tend à montrer qu'en augmentant la température de travail, la réduction est devenue plutôt quasi-rapide que lente. Par ailleurs, et c'est l'aspect le plus notable, on observe nettement deux pics en oxydation. L'un autour de $-0,87\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ semble être lié au pic de réduction de CO_2 et l'autre autour de $-0,45\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ sera étudié ultérieurement.

II.1.3. Analyse des pics d'oxydation

Afin de mieux comprendre l'origine des pics d'oxydation, nous avons effectué préalablement au balayage de potentiel en oxydation une pré-électrolyse à un potentiel suffisamment négatif de $-1,3$ à $-1,5\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 180 à 360 s . La figure 4.8 (A) sous $P(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$ montre qu'à une pré-électrolyse à $-1,3\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, on n'observe pratiquement pas de pic d'oxydation, alors qu'à des potentiels plus négatifs, on voit apparaître un pic vers $-0,42\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ qui

croît lorsque le potentiel passe de -1,4 à -1,5 V vs. Ag^+/Ag . Ce pic de forme symétrique, caractéristique d'une espèce solide ou adsorbée, augmente avec le potentiel de pré-électrolyse et sa durée. Le même type de test a été réalisé sous $P(\text{Air}) + P(\text{CO}_2) = 0,7 + 0,3$ bar, et là aussi on a pu observer le même pic d'oxydation au même potentiel ainsi qu'un autre pic à plus faible potentiel, de -0,83 V vs. Ag^+/Ag qui est vraisemblablement dû à CO dissous. En première analyse, le pic d'oxydation à plus haut potentiel pourrait être attribué à du C ou du CO adsorbé. Aucune trace de C n'étant visible sur l'électrode d'or et la réduction de CO_2 en CO étant plus favorable thermodynamiquement dans nos conditions de travail, on peut en déduire qu'il s'agirait d'un pic de post-oxydation du CO.

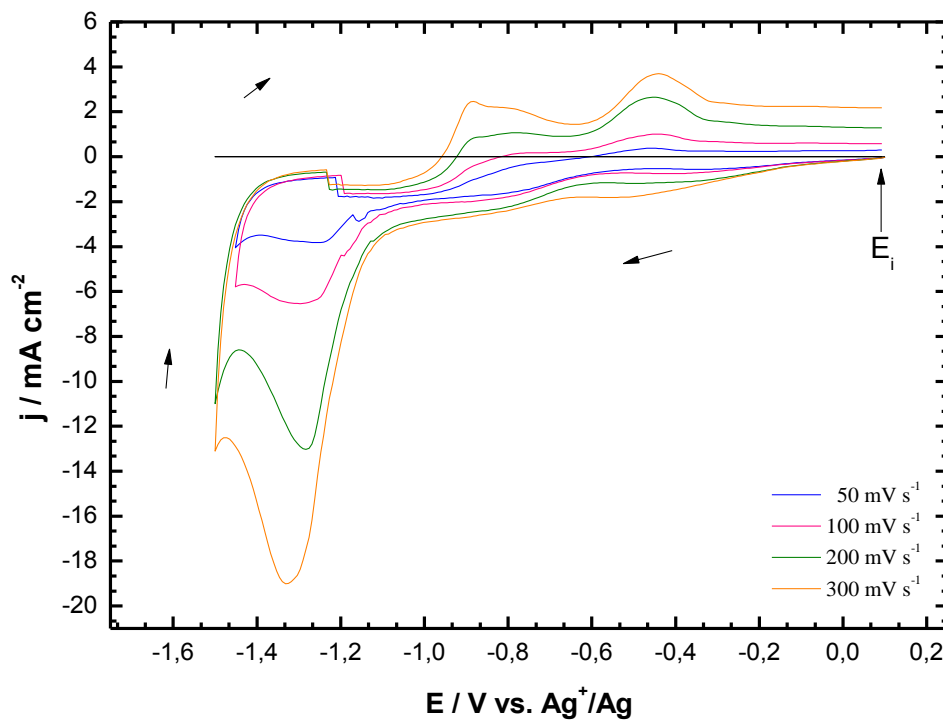
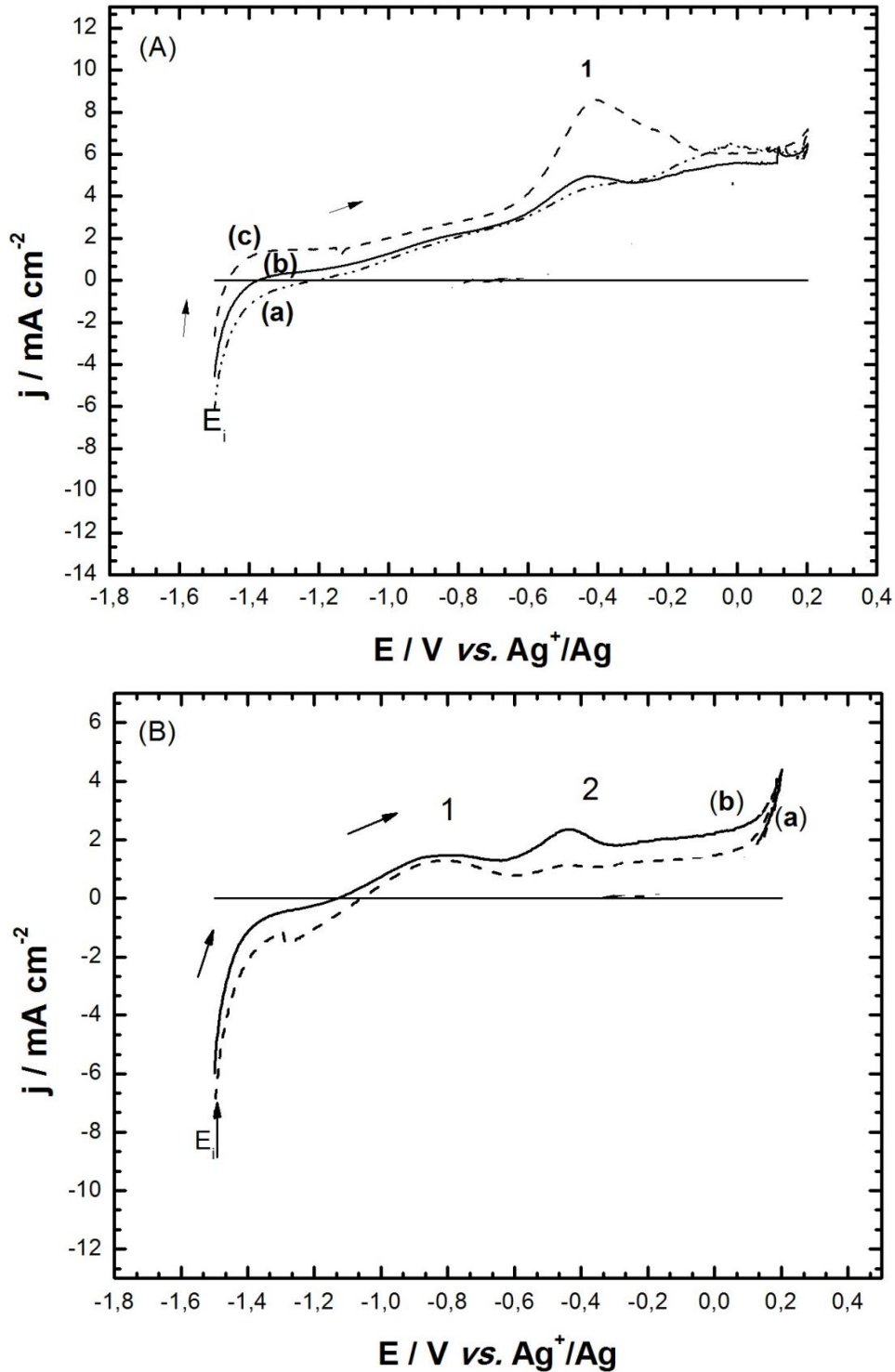


Figure 4.7 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ pour différentes vitesses. $E_i = 0,10 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.



Figures 4.8 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode de disque d'or ($S = 2,1 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$: (A) sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ à (a) $-1,3 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 180 s , (b) $-1,4 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 180 s , (c) $-1,5 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s . $E_i = -1,5 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$; (B) sous $P(\text{CO}_2) + P(\text{air}) = 0,3 + 0,7 \text{ bar}$ à (a) $-1,3 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s , (b) $-1,4 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s . $E_i = 0 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Vu que les pics en oxydation, même sans pré-électrolyse, sont favorisés à plus haute température, nous avons choisi de travailler en milieu Na-K qui permet d'atteindre des températures plus élevées. La figure 4.9 montre les voltampérogrammes cycliques obtenus sur

électrode d'or, sous atmosphère $P(\text{CO}_2) + P(\text{Argon}) = 0,3 + 0,7 \text{ bar}$. On observe toujours le même type d'évolution pour le pic principal de réduction (2) correspondant à la réduction de CO_2 qui est contrôlée par la diffusion de cette espèce vers l'électrode d'or. L'évolution de j_p en fonction de v ou de \sqrt{v} n'est pas linéaire, montrant qu'il s'agit bien d'une espèce dissoute et non d'une espèce adsorbée et que le système n'est ni rapide ni lent. Par ailleurs, la relation $E_p = f(\log v)$ n'est pas non plus linéaire, ce qui montre que le système est quasi-rapide. On avait déjà vu que dans Li-Na à 650 °C, la réduction du CO_2 est aussi quasi-rapide. La température semble bien favoriser la vitesse de la cinétique de réduction de CO_2 . L'évolution en fonction de la vitesse de balayage du pic d'oxydation (3), vraisemblablement lié au pic de réduction (2), est difficile à analyser, car les densités de courant sont trop faibles. En revanche, comme on le voit sur la figure 4.10, le deuxième pic d'oxydation (4) varie linéairement en fonction de la vitesse de balayage v ($y = 8,4 \cdot 10^{-3} x + 6 \cdot 10^{-4}$, avec $R^2 = 0,99$), ne varie pas linéairement avec \sqrt{v} et son potentiel de pic n'évolue pratiquement pas avec $\log v$; de plus, ce pic a une forme plutôt symétrique et doit être représentatif d'une espèce adsorbée, probablement CO adsorbé (pas de trace de C sur l'électrode d'or). Le pic de réduction (1) qui est associé au pic d'oxydation (4) varie aussi linéairement avec v ($y = 1,0 \cdot 10^{-2} x + 4 \cdot 10^{-4}$, avec $R^2 = 0,99$) (cf. figure 4.10) mais non avec \sqrt{v} et très faiblement avec $\log v$; il a aussi une forme symétrique et doit aussi être dû à une espèce adsorbée. Est-ce un pré-pic d'adsorption de CO_2 ? Il est impossible de conclure à ce stade de l'étude.

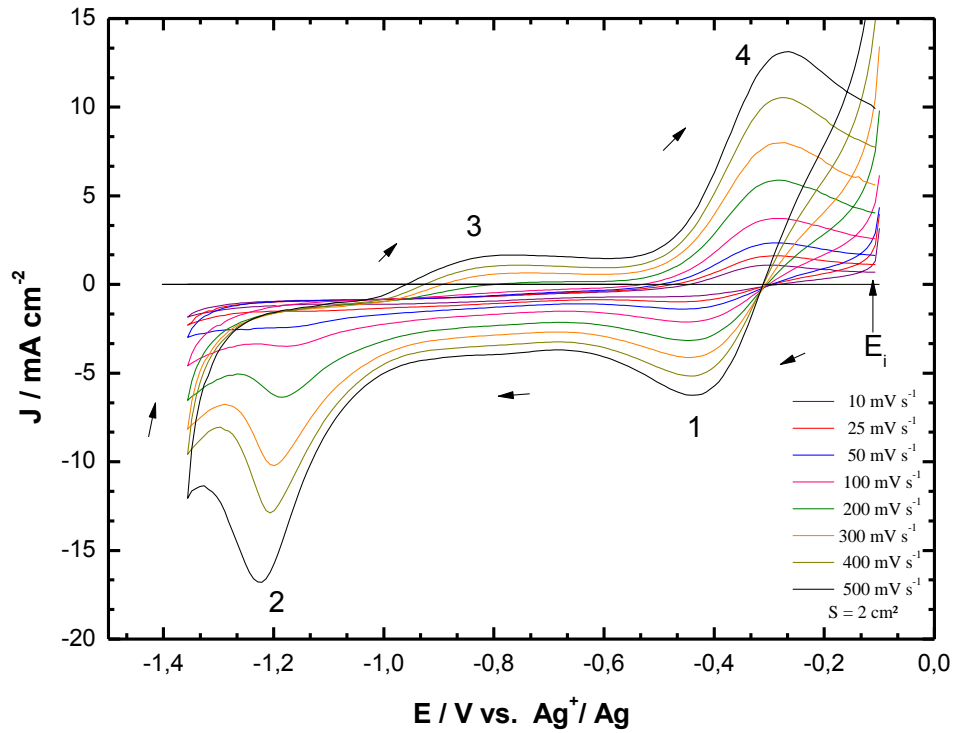


Figure 4.9 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $\text{CO}_2\text{-Argon}$ (30-70) pour différentes vitesses. $E_i = 0,10 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

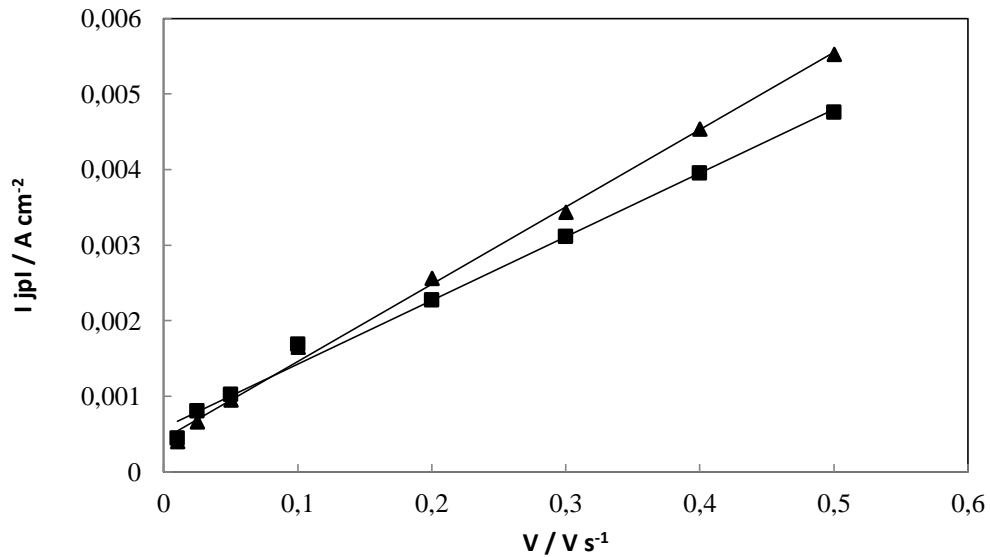


Figure 4.10 : Influence de la vitesse sur les courants de pic dans $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 sous $\text{CO}_2\text{-Argon}$ (30-70), (carré) oxydation 4, (triangle) réduction 1.

II.1.4. Conclusion partielle

Cette partie de l'étude réalisée, dans sa grande majorité, sans traitement électrochimique préalable (pré-électrolyse) a permis de mettre en évidence la réduction de CO_2 en CO dans plusieurs eutectiques de carbonates fondus. Ce système peut être considéré comme lent à des températures ≤ 600 °C, mais tend à devenir quasi-rapide à des températures au moins égales à 650 °C. Les pics d'oxydation ne deviennent suffisamment visibles, et donc analysables, qu'à condition d'effectuer une pré-électrolyse à potentiels suffisamment négatifs ou de travailler à plus haute température, par exemple dans Na-K à 750 °C. De premières hypothèses ont pu être émises, avec un premier d'oxydation de faible amplitude dû à CO dissous et un deuxième pic d'oxydation vraisemblablement dû à CO adsorbé. Afin de confirmer et compléter cette première partie, nous avons décidé d'opérer après conditionnement électrochimique de l'électrode d'or, à travers une pré-électrolyse à potentiel négatif. Ce prétraitement est rendu nécessaire, non seulement pour mieux voir apparaître les pics d'oxydation, mais aussi pour mieux faire ressortir les réponses en réduction et affiner nos interprétations.

II.2. Prétraitement électrochimique sur électrode d'or

Un conditionnement par pré-électrolyse de l'électrode d'or est mis en œuvre dans cette deuxième partie uniquement dans le cas des eutectiques dont le point de fusion est nettement plus faible que celui des sels purs et dont l'utilisation est plus réaliste pour des applications futures. Nous avons choisi de faire varier l'oxoacidité en abaissant la pression partielle de CO_2 par ajout d'argon plutôt que d'air pour réduire la présence d'espèces oxygénées qui pourraient compliquer l'étude des mécanismes réactionnels (de plus, l'utilisation d'argon serait compatible avec une détection par chromatographie de gaz prévue pour de futures études au laboratoire). Les principaux paramètres influençant la réduction électrochimique du CO_2 en CO sont analysés, le potentiel de pré-électrolyse, la durée de la pré-électrolyse, l'isolement de la contre-électrode, l'oxoacidité et la température.

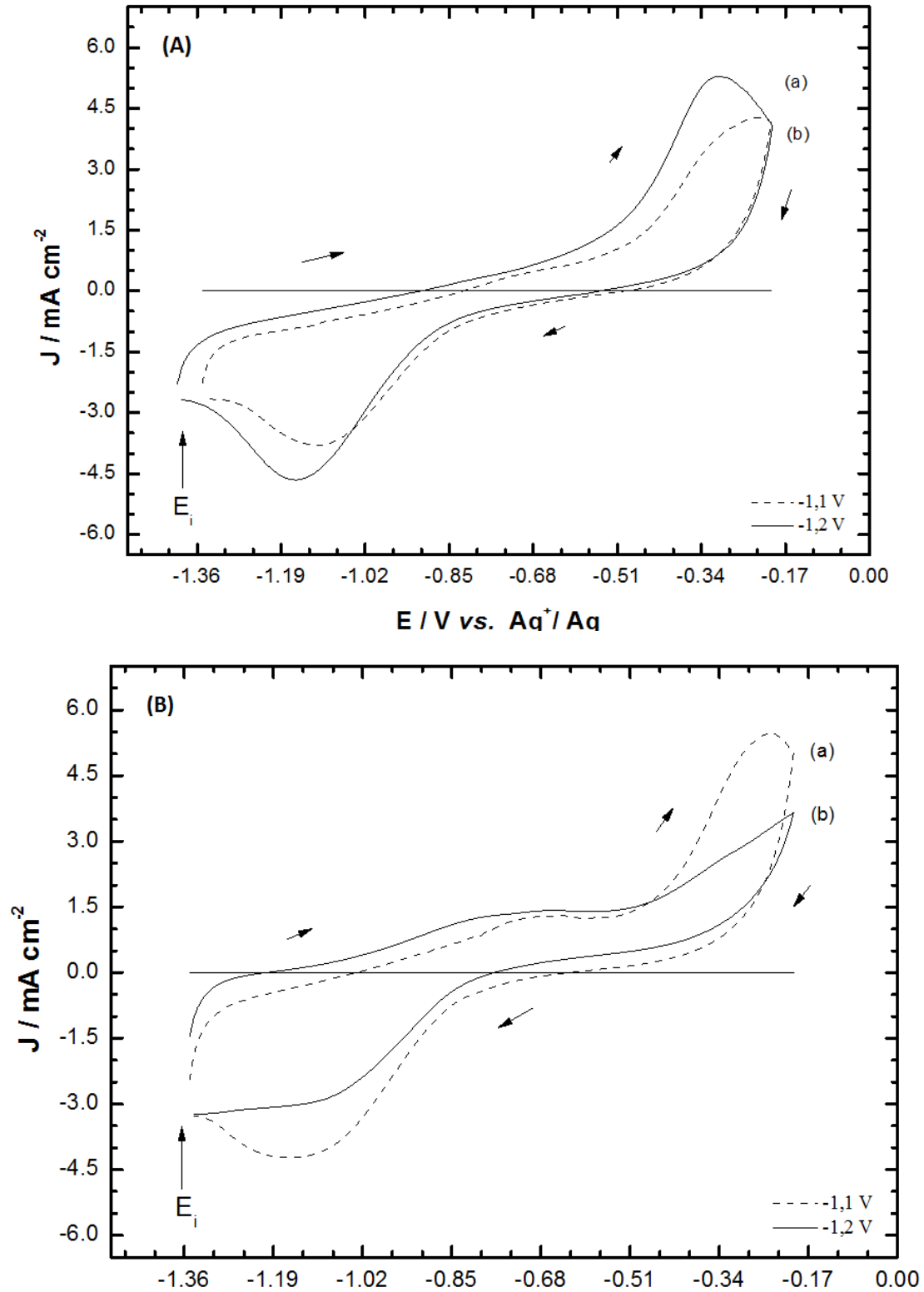
II.2.1. Potentiel de pré-électrolyse

L'effet du potentiel de pré-électrolyse a été étudié dans Li-Na-K à 600 °C à une faible pression partielle de CO₂ (CO₂-Argon (20-80)) et à une pression partielle de CO₂ augmentée (CO₂-Argon (70-30)). Deux potentiels de pré-électrolyse ont été imposés pendant 360 secondes (-1,1 V et -1,2 V *vs.* Ag⁺/Ag) sous une pression totale de 1 bar. Le potentiel de départ de la voltampérométrie cyclique est inférieur au potentiel de pré-électrolyse, il est de -1,4 V *vs.* Ag⁺/Ag et la vitesse de variation linéaire est fixée à 100 mV s⁻¹. Li-Na-K est l'un des eutectiques de carbonates fondus couramment utilisé ; CO y est largement moins soluble par rapport aux eutectiques binaires, ce qui favoriserait son utilisation en vue d'une récupération industrielle de monoxyde de carbone (cf. chapitre III). Il est donc justifié de l'étudier de manière plus approfondie.

Sous faible pression partielle de CO₂ (P (CO₂) = 0,20 bar), les voltampérogrammes obtenus aux deux potentiels différents de pré-électrolyse ont la même allure, comme montré sur la figure 4.11 (A). L'abaissement du potentiel d'électrolyse provoque une augmentation de la densité de courant tant du pic de réduction de CO₂ que de l'unique pic d'oxydation visible.

La même étude est réalisée sous une pression partielle plus élevée de CO₂ (P (CO₂) = 0,80 bar), représentée en figure 4.11 (B). Ici aussi, les deux voltampérogrammes obtenus à deux potentiels de pré-électrolyse différents ont la même allure. Par contre, c'est au potentiel de pré-électrolyse le plus positif (-1,1 V *vs.* Ag⁺/Ag) que les densités du courant de réduction et du second pic d'oxydation sont les plus élevées. Le premier pic d'oxydation, visible dans ces conditions, est peu affecté par le potentiel de départ, à part un léger déplacement de potentiel. On peut en déduire que l'augmentation de la pression de CO₂ augmente, l'effet du potentiel de pré-électrolyse. On note aussi que le premier pic de réduction attribué à l'oxydation de CO soluble est favorisé par une pression partielle de CO₂ plus élevée et peu affecté par la valeur du potentiel de pré-électrolyse.

Il est difficile de trancher sur la valeur du potentiel de pré-électrolyse, car les voltampérogrammes obtenus dépendent à la fois de l'atmosphère, de l'eutectique et de la température. Nous choisirons l'un ou l'autre des potentiels de pré-électrolyse selon les conditions opératoires et en fonction des résultats obtenus.



Figures 4.11 : Effet du potentiel de pré-électrolyse : -1,1 V ou -1,2 V vs. Ag^+ / Ag pendant 360 s à une électrode l'or dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à 600 °C suivi d'une voltampérométrie cyclique à 100 mV s^{-1} . $E_i = -1,40 \text{ V vs. Ag}^+ / \text{Ag}$. (A) sous CO_2 -Argon (20-80), (B) sous CO_2 -Argon (70-30).

II.2.2. Contre-électrode

Bien que le potentiel imposé pour la réduction soit très négatif, le fait d'effectuer une pré-électrolyse à l'électrode de travail dans le même milieu électrolytique que la contre-électrode (CE) pourrait affecter les espèces présentes à l'équilibre. Nous avons donc voulu vérifier cet effet en isolant la CE du milieu électrolytique contenant l'électrode de travail. L'étude a été réalisée dans Li-Na-K à 600 °C sous faible pression partielle de CO₂ ($P(\text{CO}_2) = 0,20 \text{ bar}$) après avoir imposé un potentiel de $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s et dans des conditions similaires à l'étude développée dans la section II.2.1. Le matériel utilisé pour l'isolement de la contre-électrode est décrit en I.3. Electrodes.

Les voltampérogrammes cycliques obtenus à l'aide d'une CE isolée et non isolée sont présentés en figure 4.12. L'allure de ces voltampérogrammes est identique. La réduction est observée aussi bien à l'aide de la CE isolée (courbe (a)) qu'à l'aide de la CE non isolée (courbe (b)). Le pic de réduction (1) est situé à $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ et celui d'oxydation (2) à $-0,29 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$. Pour les pics (1) et (2), la valeur absolue de la densité de courant est légèrement augmentée lorsque la CE est isolée ; de plus, dans ce cas, le premier pic d'oxydation de CO autour de $-0,85 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, est plus visible en isolant la contre-électrode. Malgré ces légères différences qui favoriseraient le choix de l'isolement de la contre-électrode, nous avons préféré poursuivre notre l'étude avec une CE non isolée, plus facile à mettre en œuvre. On notera aussi que l'isolement de la contre-électrode peut introduire une chute ohmique qui dans certains des tests effectués complique les interprétations.

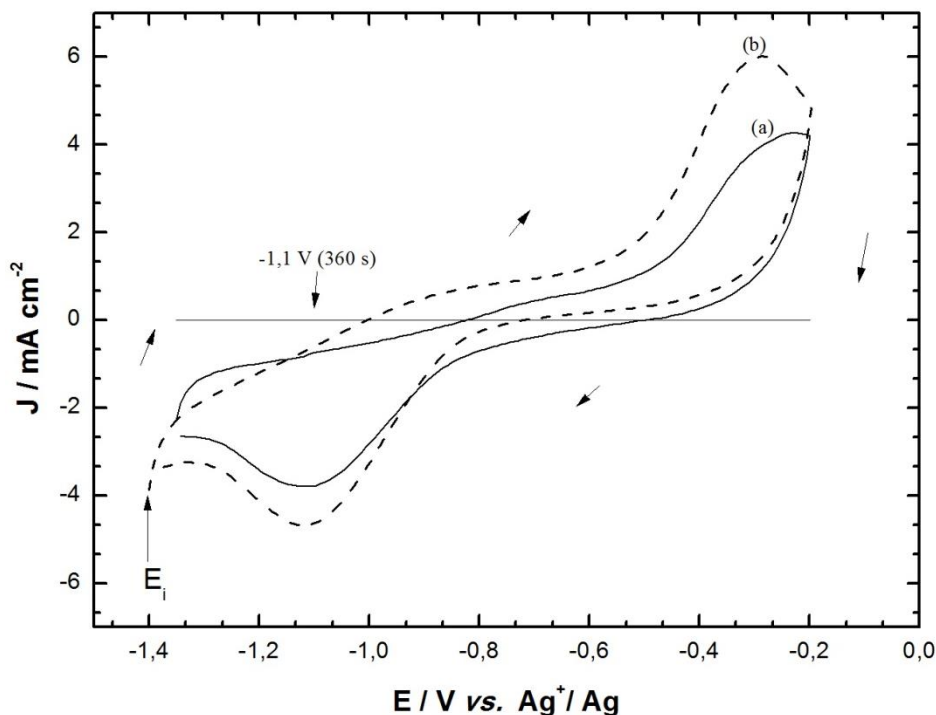


Figure 4.12 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $\text{CO}_2\text{-Agon}$ (20-80) après une électrolyse à $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s (a) contre-électrode non isolée, (b) contre-électrode isolée. $E_i = -1,40 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

II.2.3. Oxoacidité

L'oxoacidité est un paramètre clef régi par la pression partielle de CO_2 dans les carbonates fondus, mais dépend aussi de la nature du sel et de la température de travail. Nous étudions donc l'influence de l'atmosphère en fixant la température, le potentiel et le temps de pré-électrolyse.

Nous avons étudié le cas de l'eutectique ternaire Li-Na-K à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $P(\text{CO}_2)$ 0,30 bar, 0,50 bar et 0,7 bar, après une pré-électrolyse à $-1,2 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s. Les voltampérogrammes cycliques sont présentés en figure 4.13. Ils présentent la même allure : un pic de réduction (1) et deux massifs d'oxydation (2) et (3). Ces trois pics tendent à augmenter avec la pression partielle de CO_2 , ce qui montre encore une fois la dépendance des réactions électrochimiques mises en jeu : la concentration de CO_2 dépend de sa pression partielle et l'espèce CO (soluble ou adsorbée) est formée par réduction de CO_2 , par pré-électrolyse et par balayage dans le sens des potentiels négatifs en voltampérométrie cyclique. Le pic d'oxydation (2) peu visible à faible pression de CO_2 tend à augmenter légèrement avec cette pression.

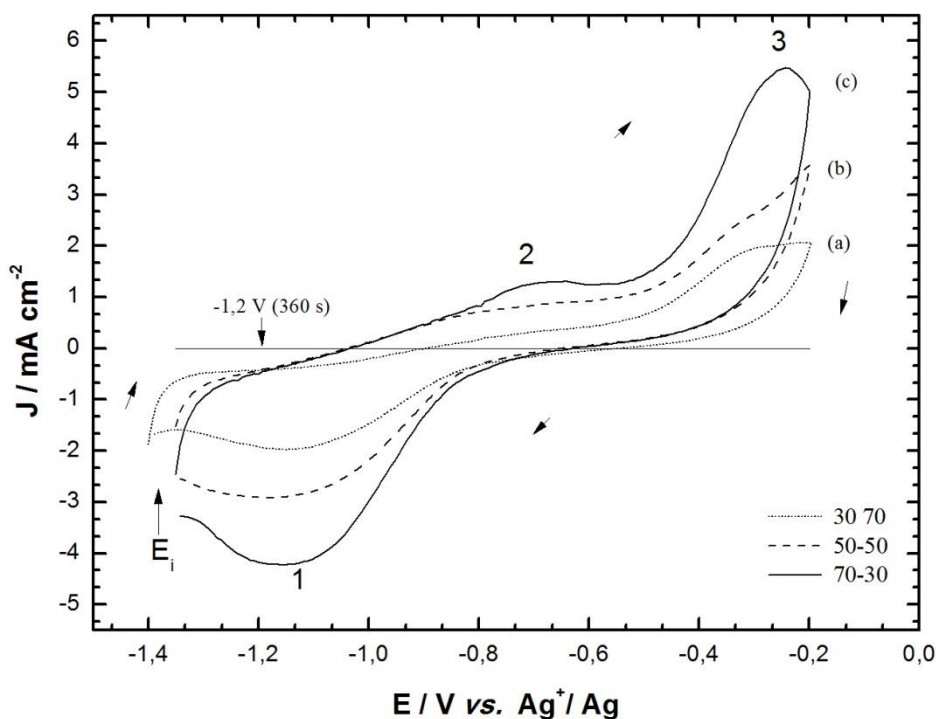


Figure 4.13 : Voltampérogrammes cycliques dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$ après électrolyse à $-1,2\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s sous différentes pressions (a) $\text{CO}_2\text{-Argon}$ (30-70) ; (b) $\text{CO}_2\text{-Argon}$ (50-50) et $\text{CO}_2\text{-Argon}$ (70-30). $E_i = -1,40\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pour $0,30\text{ bar}$ et $E_i = -1,35\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pour $0,50$ et $0,70\text{ bar}$, $v = 100\text{ mV s}^{-1}$.

Nous avons de même étudié l'influence de l'oxoacidité dans Li-Na à $600\text{ }^\circ\text{C}$ et avec une pré-électrolyse à $-1,1\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 180 s et pour deux pressions partielles de CO_2 . A ces faibles pressions de CO_2 et après pré-électrolyse, on observe sur la figure 4.14, pour la première fois, deux pics de réduction (1) et (2). Le premier pic est très peu affecté par l'augmentation de $P(\text{CO}_2)$, alors que le second tend à augmenter de façon plus significative.

Un seul pic de réduction de CO_2 avait été observé jusque-là dans toutes les conditions opératoires, même dans le cas de Li-Na sans pré-électrolyse ; ce qui semblait indiquer un échange simultané de 2 électrons pour obtenir CO. Dans le cas présent, nous pouvons émettre une première hypothèse d'une réduction en deux étapes faisant intervenir vraisemblablement une espèce intermédiaire peu stable et qui a pu avoir un effet sur les voltampérogrammes obtenus sur une surface de l'électrode d'or « activée » par le prétraitement électrochimique. Ceci peut constituer une première approche pour élucider de façon plus fine le mécanisme de réduction de CO_2 , en définissant la nature de l'espèce intermédiaire.

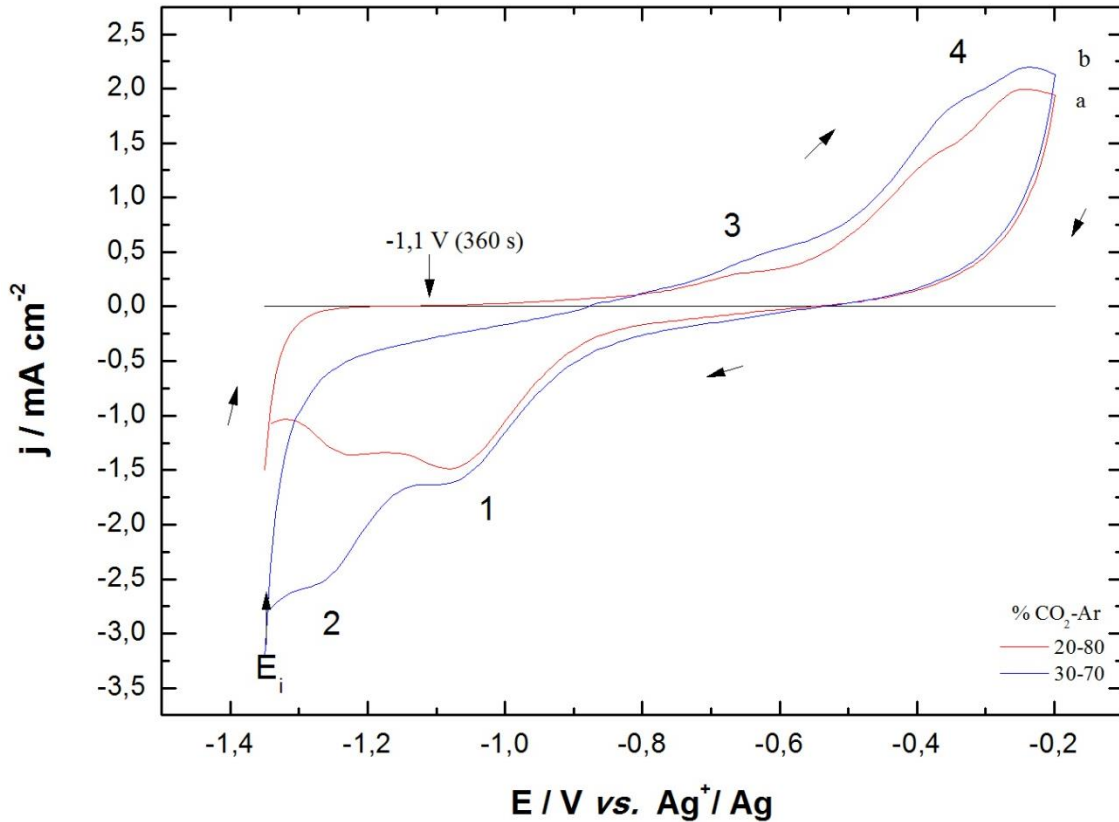


Figure 4.14 : Voltampérogrammes cycliques dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à $600\text{ }^\circ\text{C}$ à une plaque d'or ($S = 2\text{ cm}^2$) après électrolyse à $-1,1\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s sous différentes atmosphères (a) CO_2 -Argon (20-80), (b) CO_2 -Argon (30-70) et (c) CO_2 -Argon (50-50).
 $E_i = -1,35\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, $\nu = 100\text{ mV s}^{-1}$.

II.2.4. Température

La température est un paramètre essentiel ayant une influence directe sur l'oxoacidité, sur la stabilité des espèces mises en jeu et sur les cinétiques réactionnelles. Par exemple, il a été montré d'un point de vue théorique qu'à pression de CO fixe, l'augmentation de la température tend à élargir le domaine d'existence de CO (chapitre II : II.2.a) et à déplacer lorsque le potentiel de réduction de CO_2 en CO a lieu à des valeurs plus positives. De plus, nous avons observé une incidence directe de l'augmentation de la température sur les pics d'oxydation de CO, notamment celui qui correspondrait à l'oxydation de l'espèce adsorbée.

L'effet de la température est étudié pour Li-K, Li-Na et Li-Na-K à différentes pressions partielles de CO_2 . Les eutectiques binaires (Li-K et Li-Na) sont étudiés suite à une pré-électrolyse sous deux pressions partielles de CO_2 ; tandis que l'eutectique ternaire est étudié sans pré-électrolyse sous atmosphère de CO_2 pure. Les bornes des voltampérogrammes sont

identiques $[-0,2 ; -1,35]$ V vs. Ag^+/Ag pour chaque eutectique tout comme la vitesse qui est de 100 mV s^{-1} .

II.2.4.a. Li-K à faible pression partielle de CO_2

L'étude est menée dans Li-K à 575, 600 et 650 °C à une électrode d'or sous une atmosphère de CO_2 -Argon (20-80). La figure 4.15 représente les voltampérogrammes cycliques obtenus après une électrolyse à $-1,1$ V vs. Ag^+/Ag pendant 360 s.

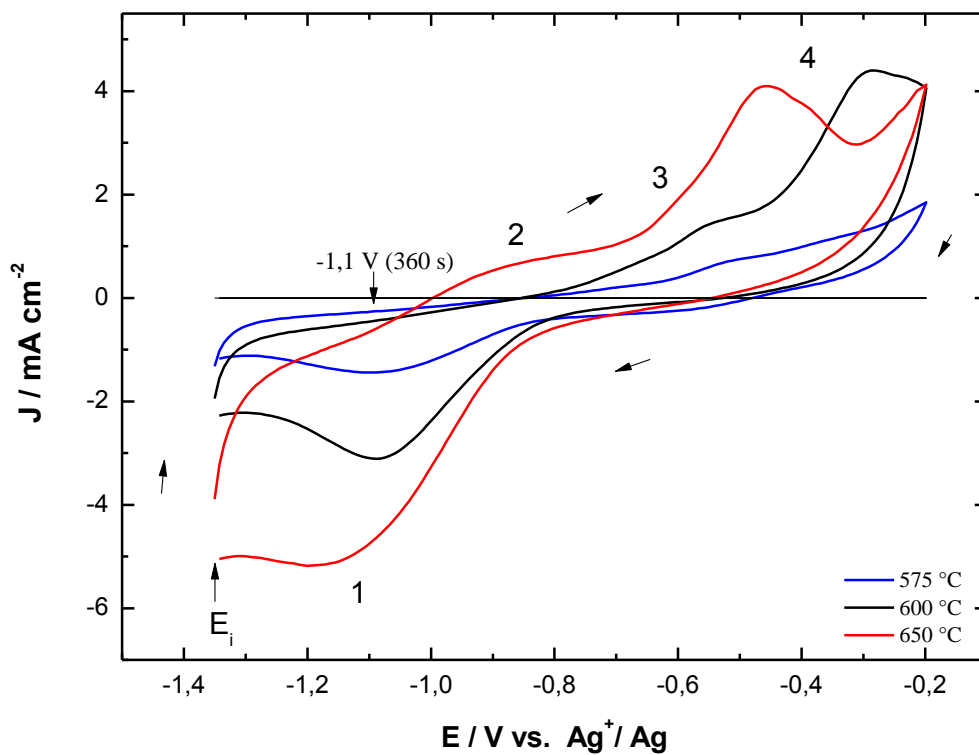


Figure 4.15 : Effet de la température sur $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ sous une atmosphère de CO_2 -Argon (20-80). Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) à 100 mV s^{-1} après une électrolyse à $-1,1$ V vs. Ag^+/Ag pendant 360 s.
 $E_i = -1,35$ V vs. Ag^+/Ag , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Chaque voltampérogramme présente un pic de réduction (1) et d'une à trois vagues d'oxydation (2, 3, 4). Lorsque la température augmente, la densité de courant des pics de réduction tend à augmenter et les potentiels des pics dérivent vers les potentiels négatifs.

Tableau 4.2 : Valeurs des potentiels du pic de réduction (1) dans Li-K en fonction de la température, d'après la figure 4.15.

T (°C)	Potentiel observé du pic (1) (V vs. Ag ⁺ /Ag)	Potentiel théorique du pic (1) pour P(CO ₂) = 0,2 bar et P(CO) = 10 ⁻¹ bar (V vs. O ₂ /Li ₂ O)
575	-1,06	-0,61
600	-1,08	-0,62
650	-1,11	-0,64

Comme le montre le tableau 4.2, la différence des potentiels entre les pics est quasiment identique, qu'elle provienne de données expérimentales ou de prévisions thermodynamiques. L'augmentation de la densité de courant en valeur absolue du pic (1) avec la température confirme que la quantité de CO₂ dissoute dans le bain fondu s'accroît avec la température.

Par ailleurs, les pics d'oxydation relatifs à CO tendent à augmenter et se déplacer vers les potentiels négatifs avec la température. Cette augmentation des densités de courant peut être due, d'une part, à plus de CO₂ réduit et, d'autre part, à l'accroissement du domaine d'existence du CO avec la température. La vague d'oxydation (2) n'est visible qu'à 650 °C, ce qui laisse supposer que le CO est plus facilement solubilisé dans Li-K à 650 °C qu'à 575 °C et que, de même, il s'adsorbe plus facilement à la surface de l'électrode à 650 °C qu'à 575 °C. Par ailleurs, comme évoqué dans le chapitre III, la solubilité de CO augmente avec la température et ceci se reflète par des courants d'oxydation plus importants à plus haute température. Le déplacement marqué du potentiel du pic d'oxydation (4) devrait être lié à une cinétique d'oxydation plus favorable à plus haute température. On note à partir de 600 °C un épaulement (3) avant le pic d'oxydation (4) et qui augmente légèrement avec la température. Ce pré-pic est-il lié à l'adsorption de CO sur d'autres sites d'adsorption que pour le pic d'oxydation (4) ? Il est difficile de conclure sans analyse fine de l'extrême surface de l'électrode d'or.

II.2.4.b. Li-Na à pression partielle élevée de CO₂

Cette étude est menée à 600, 650 et 700 °C à une électrode d'or sous atmosphère de CO₂-Argon (70-80) dans Li-Na. Les voltampérogrammes cycliques obtenus après électrolyse à -1,1 V vs Ag⁺/Ag pendant 360 s sont représentés sur la figure 4.16.

Chaque voltampérogramme présente un pic de réduction (1) et un pic d'oxydation (3) ; un pré-pic d'oxydation (2) apparaît uniquement à partir de 650 °C. Lorsque la température augmente, le pic de réduction (1) est décalé vers les potentiels plus négatifs et les densités de courant

tendent à augmenter ; en effet, le pic de réduction (1) à 650 °C est à un potentiel de 15 mV plus négatif qu'à 600 °C, il en est de même pour celui à 650 et 700 °C. D'après les prévisions thermodynamiques, on prévoit une différence de 9 mV entre les pics de 600 et 650 °C et une différence de 8 mV entre les pics de 650 et 700 °C ($P(\text{CO})$ fixée à 10^{-1} bar et $P(\text{CO}_2)$ à 0,7 bar). La différence entre les potentiels expérimentaux de réduction (1) est un peu plus importante que celle attendue théoriquement, probablement pour des raisons de cinétique.

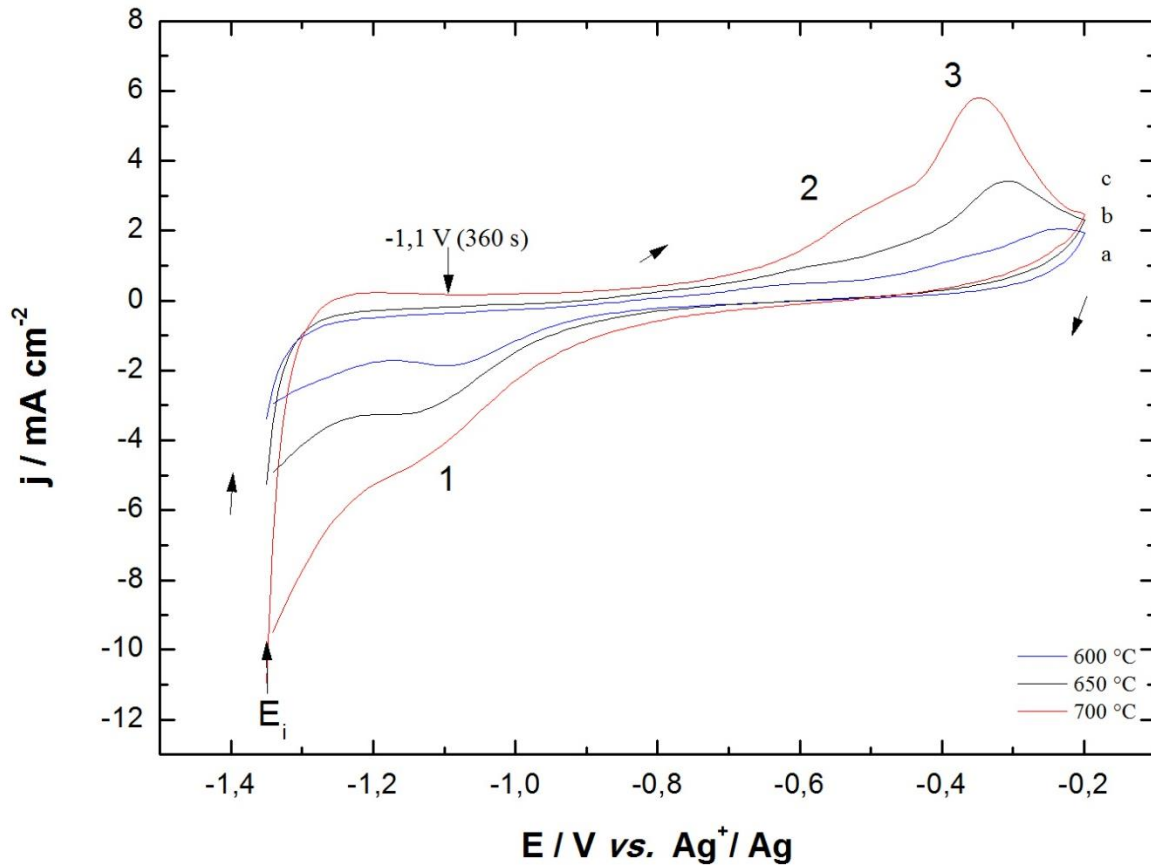


Figure 4.16 : Effet de la température sur $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ sous une atmosphère de $\text{CO}_2\text{-Argon}$ (70-30). Voltampérogrammes cycliques obtenues à une électrode d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) après une électrolyse à $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s. $E_i = -1,35 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

II.2.4.c. Li-Na-K sous CO_2 pur

Le comportement de Li-Na-K entre 600 °C et 700 °C sous une pression totale de CO_2 de 1 bar, après une pré-électrolyse de $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s, est observé sur la figure 4.17.

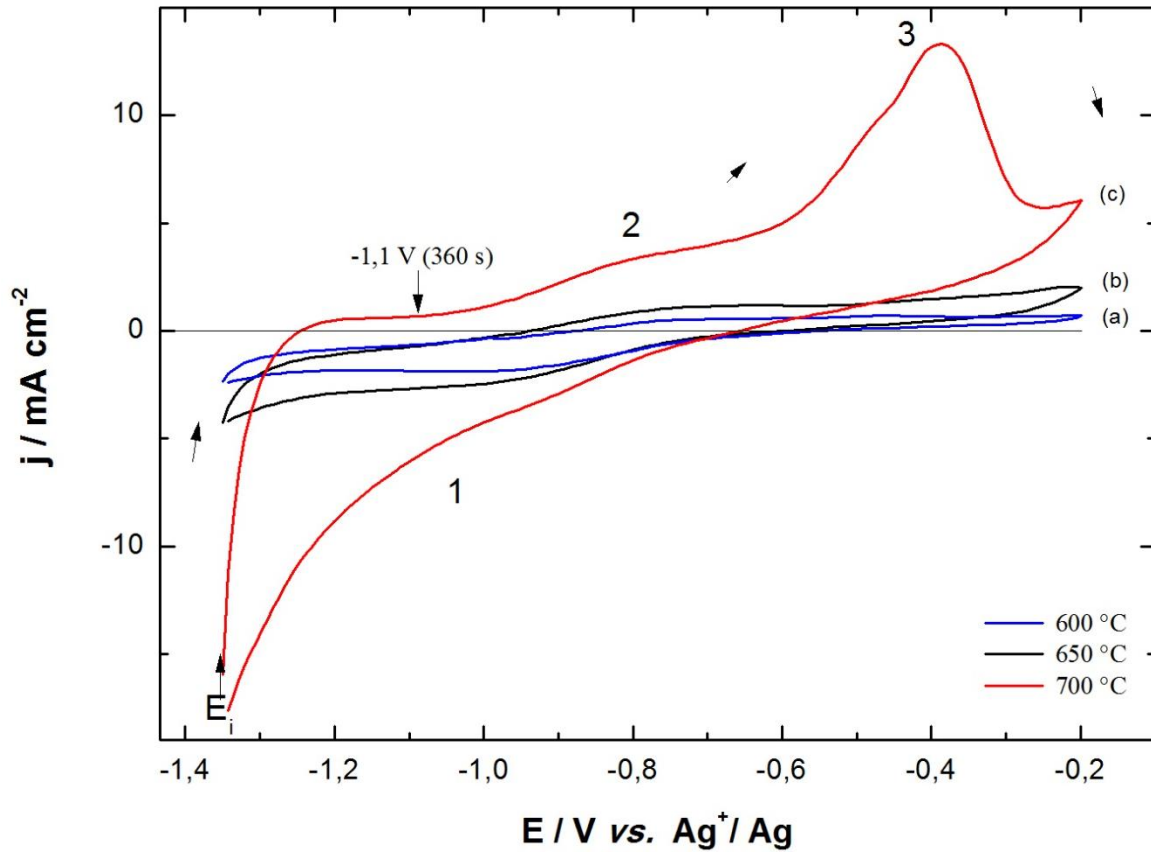


Figure 4.17 : Effet de la température sur $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ sous une atmosphère de 100 % CO_2 , $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$. Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec une électrode d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) après une pré-électrolyse à $-1,1 \text{ V}$ (360 s) à différentes températures (a) $600 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $650 \text{ }^\circ\text{C}$ et (c) $700 \text{ }^\circ\text{C}$. $E_i = -1,35 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Là aussi la densité de courant pour le pic de réduction est nettement plus importante à $700 \text{ }^\circ\text{C}$ qu'à 650 ou $600 \text{ }^\circ\text{C}$, bien qu'à $700 \text{ }^\circ\text{C}$, la définition du pic devient mauvaise à cause de l'augmentation du mur de réduction. Du point de vue de l'oxydation, la densité de courant de courant relative au pic (3), très faible à 600 et $650 \text{ }^\circ\text{C}$, augmente de façon spectaculaire à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Le pré-pic du pic (3) n'apparaît qu'à la plus haute température d'étude, $700 \text{ }^\circ\text{C}$. La vague d'oxydation (2) est observable pour toutes les températures.

II.2.4.d. Synthèse de l'effet de la température

D'un point de vue expérimental, l'augmentation de la température active l'adsorption du CO ou de sa forme intermédiaire pour Li-K, Li-Na et Li-Na-K. En effet, la densité de courant des pics d'oxydation (3) sur les figures 4.15 à 4.17 augmente. Le potentiel de ces pics est décalé vers les potentiels plus négatifs et un pré-pic se forme à $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Sur ces mêmes figures, la densité de courant du pic de réduction (1) du CO_2 en CO augmente devient moins nettement

visible à 700 °C à cause de la proximité du mur de réduction. La température est un paramètre important qui peut influencer non seulement sur la distribution des produits de réaction mais aussi sur les équilibres d'adsorption.

Comme nous l'avons déjà vu, la solubilité du CO₂ augmente avec la température et la pression partielle de CO₂ dans les carbonates alcalins fondus. La réduction électrochimique du CO₂ en CO est exaltée par l'augmentation de la pression partielle en CO₂ et de la température. Elle est plus nettement observable à 650 °C et pour un temps d'électrolyse de 360 secondes. Afin de mieux comprendre le mécanisme de réduction électrochimique du CO₂ en CO et la complexité des phénomènes d'oxydation, pouvant mettre jeu des espèces adsorbées, il faut s'intéresser aux espèces intermédiaires, notamment l'espèce C₂O₅²⁻, citée dans la littérature [6] et analysée par simulation moléculaire, mais aussi CO₂⁻ [11] et C₂O₄²⁻ (par réaction de CO sur les carbonates) ou des espèces radicalaires. La seule espèce qu'il est possible stable qu'il est possible d'acquérir commercialement est l'espèce oxalate dont nous analysons à continuation l'effet dans le bain fondu.

II.3. Hypothèse mécanistique

II.3.1. Etude des carbonates ternaires à basse température

Pour compléter les études précédentes, nous avons étudié l'eutectique ternaire à 575°C par voltampérométrie cyclique suite à une pré-électrolyse à -1,2 V vs. Ag⁺/Ag. La figure 4.18 représente les voltampérogrammes obtenus à des vitesses de 10 à 400 mV s⁻¹. On observe dans tous les cas un pic de réduction et deux pics d'oxydation.

Le pic principal de réduction correspond à la réduction de CO₂ qui est contrôlée par la diffusion de cette espèce vers l'électrode d'or. L'évolution de j_p en fonction de v n'est pas linéaire, montrant qu'il s'agit bien d'une espèce dissoute et non d'une espèce adsorbée. L'évolution de j_p en fonction de \sqrt{v} et de $E_p = f(\log v)$, ne sont pas non plus linéaires, montrant que le système est quasi-rapide.

Du point de vue de l'oxydation, on observe clairement à 575 °C le premier pic d'oxydation, vraisemblablement lié au pic de réduction (1), et dont la densité de courant augmente avec la vitesse de balayage. Il est difficile de déterminer une tendance précise vu l'étalement et la complexité de ce pic qui tend à s'étaler, mais son E_p n'évoluant pas linéairement avec $\log v$, on

aurait tendance à le définir comme quasi-rapide. Concernant le deuxième pic d'oxydation, il est impossible à analyser à 575 °C car les densités de courant sont trop faibles ; cependant, nous avons vu qu'à plus haute température, notamment dans Na-K à 750°C (Figure 4.9) que cette oxydation est due à une espèce adsorbée de CO.

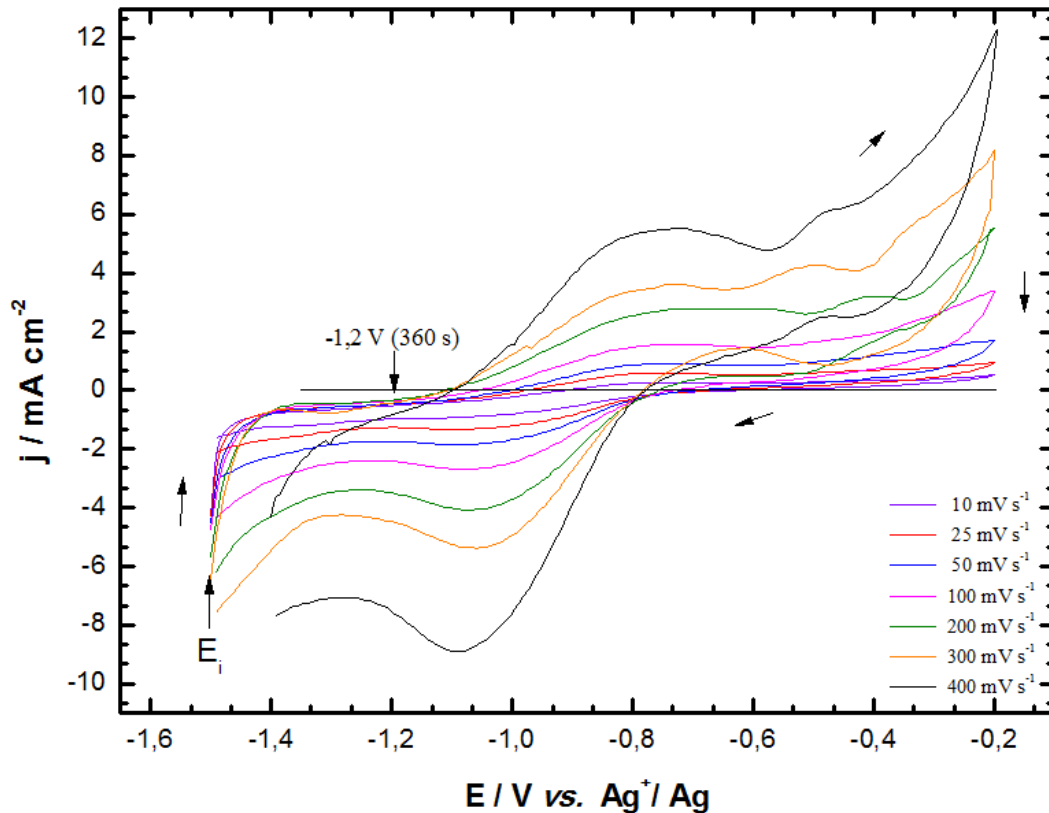


Figure 4.18 : Etude de la vitesse dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à 575 °C sous 100 % CO_2 , $P_{\text{CO}_2} = 1$ bar à une électrode d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) après pré-électrolyse à -1,2 V pendant 360 s pour différentes vitesses de balayage allant de 10 à 400 mV s^{-1} . $E_i = -1,50 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

II.3.2. Oxalates

Les oxalates seraient une des formes sous laquelle se trouve le CO dissous dans les carbonates. L'autre forme supposée est l'ion CO_2^{2-} [5]. L'objectif est de mettre en évidence si une des espèces intermédiaires est observée lors de la réduction électrochimique du CO_2 en CO et si elle serait due aux oxalates.

L'ajout d'oxalates de potassium a été réalisé dans Li-Na-K à 600 °C, sous atmosphère de CO_2 pur pour éviter la formation d'oxyde de carbonate de potassium qui serait due à la présence d'oxygène.

Avant l'ajout d'oxalates, deux pré-électrolyses suivies de voltampérométries cycliques sont montrées sur la figure 4.20 (A). Le pic de réduction de CO_2 (1) est observé au même potentiel (-0,99 V vs. Ag^+/Ag) quel que soit le potentiel de pré-électrolyse ou la borne de départ de la voltampérométrie. Le premier pic d'oxydation (3) est observé après les deux pré-électrolyses. Il a lieu à potentiel un peu plus négatif lorsque la borne inférieure est abaissée (-0,78 V vs. Ag^+/Ag pour $E_i = -1,50$ V vs. Ag^+/Ag et -0,71 V vs. Ag^+/Ag pour $E_i = -1,35$ V vs. Ag^+/Ag). Le second pic d'oxydation (4) est mieux défini lorsque la borne inférieure est abaissée et est observé à -0,50 V vs. Ag^+/Ag .

La figure 4.19 montre l'effet de la borne inférieure. Le potentiel du pic de réduction (1) est indépendant du potentiel de borne inférieure. Le second pic de réduction (2) est observé à partir d'un potentiel suffisamment négatif (-1,55 V vs. Ag^+/Ag) mais est mieux défini pour un potentiel de borne inférieure de -1,65 V vs. Ag^+/Ag . Le potentiel du premier pic d'oxydation (3) varie très peu avec la diminution du potentiel de la borne inférieure et est mieux défini pour un pour un potentiel de borne inférieure de -1,65 V vs. Ag^+/Ag . Le second pic d'oxydation (4) est visible uniquement pour ce même potentiel de borne inférieure. Pour ces raisons, c'est ce dernier potentiel que nous allons conserver pour effectuer les voltampérométries cycliques

Après avoir ajouté les oxalates dans le bain, une voltampérométrie cyclique est réalisée sans électrolyse comme le montre la figure 4.20(B). Dès lors, deux pics de réduction (1) et (2) et deux pics d'oxydation (3) et (4) sont observés. Un second pic de réduction (2) apparait donc à un potentiel plus négatif (-1,28 V vs. Ag^+/Ag). Le premier pic de réduction (1) est observé au même potentiel que celui sans ajout (-0,99 V vs. Ag^+/Ag). Les oxalates sont en équilibre dans les carbonates et forment du CO selon [5], [9], [10] :



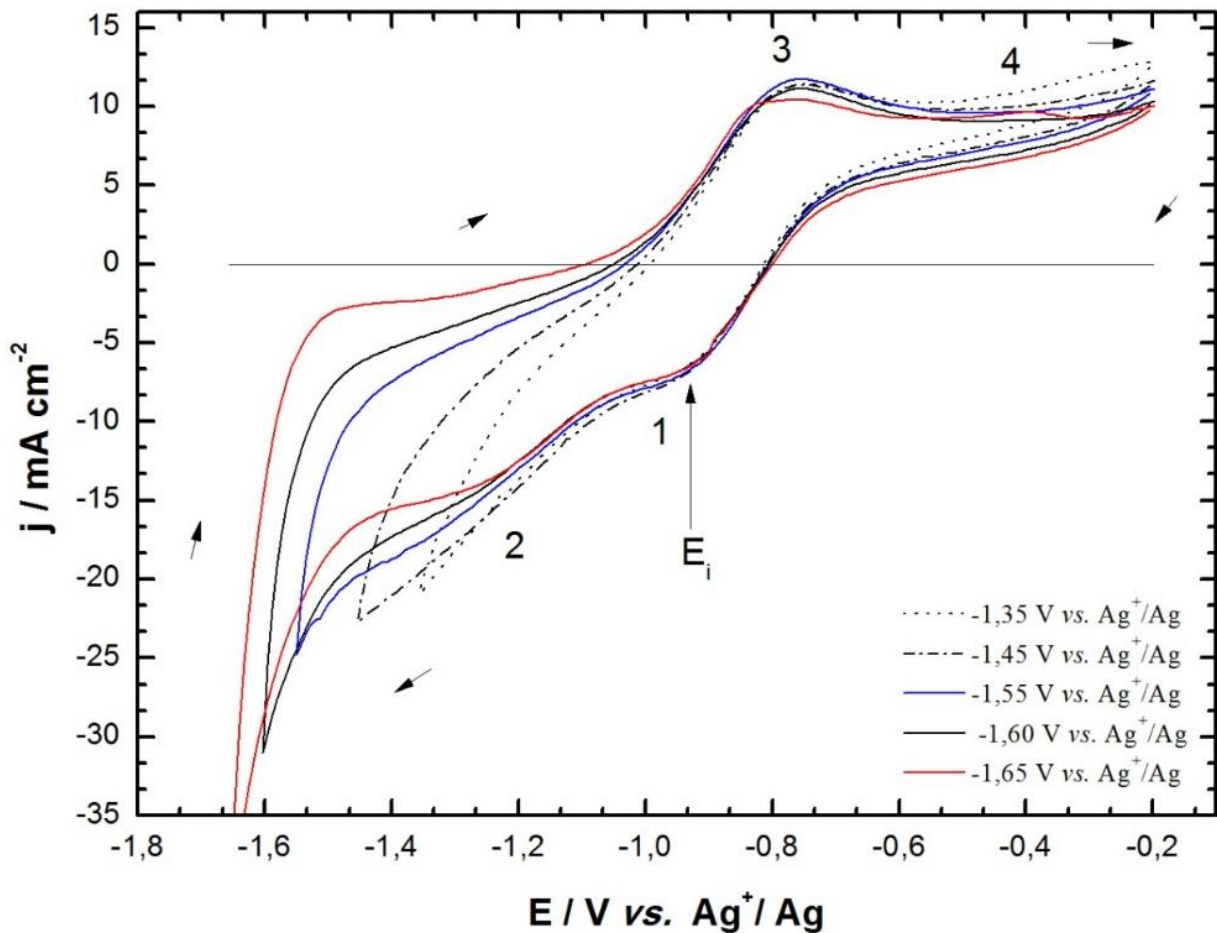
Il existe donc forcément du CO solvaté dans le bain lorsqu'on ajoute des oxalates.

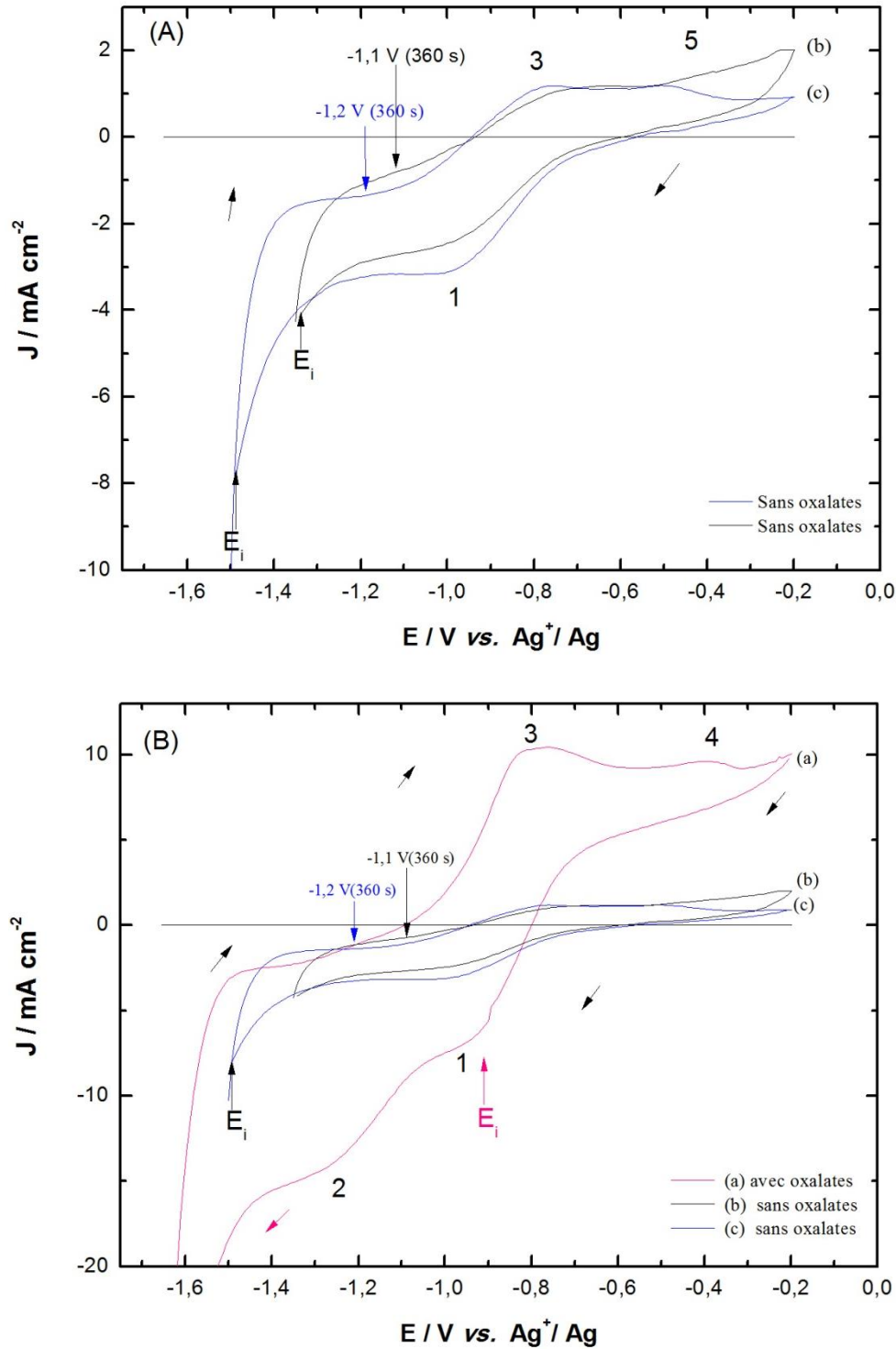
Dans un premier temps, le CO_2 va se réduire en CO à -0,99 V vs. Ag^+/Ag comme en milieu exempt d'oxalates. Puis il est supposé que le CO issu des oxalates et celui produit par la réduction électrochimique sont adsorbés à la surface de l'électrode puis se réduiraient en carbone au second potentiel de réduction (2). Une autre hypothèse est de suggérer que les oxalates se complexent puis se réduisent au second potentiel de réduction (2).

Concernant l'oxydation, le potentiel du pic (3), de -0,78 V vs. Ag^+/Ag est identique à celui observé sans oxalates (courbe (c)). Etant donné que le CO est présent en grande quantité dans les carbonates selon l'équilibre (4.4), l'augmentation de la densité de courant des pics d'oxydation (3) et (4) est justifiée. Il pourrait être dû à l'oxydation du carbone en CO, ou des

oxalates complexés. Cependant, comme le pic d'oxydation (3) était déjà observé avant l'ajout des oxalates et que son potentiel n'évolue pas avec l'ajout d'oxalates et que sa densité de courant augmente, on ne peut supposer que le pic d'oxydation (3) est dû au CO dissous. D'autant plus qu'aucune trace de carbone n'est observée sur électrode d'or.

Les pics de réduction (2) et d'oxydation (4) s'affaiblissent puis disparaissent avec le temps (au bout de 30 minutes pour 0,1004 g d'oxalates ajoutés). Ils sont donc liés à la présence des oxalates.





Figures 4.20 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 100 % de CO_2 à 1 bar à 100 mV s^{-1} (a) après ajout d'oxalates, $E_i = -0,90 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ (b) après $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ (360 s), $E_i = -1,50 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, (c) après $-1,2 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ (360 s), $E_i = -1,35 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$. (A) sans oxalates, (B) comparaison avec et sans oxalates.

La figure 4.21 montre des voltampérogrammes pour différentes vitesses de balayage. Le pic de réduction de CO_2 (1) varie linéairement en fonction de la vitesse de balayage

($y = 3,15x - 3,6911$, $R^2 = 0,967$), et en fonction de la \sqrt{v} ($y = 3,0x - 2,9$, $R^2 = 0,99$). Aussi, son potentiel de pic évolue linéairement avec $\log v$ ($y = -0,14x - 1,1$, $R^2 = 0,98$) et se déplace vers les valeurs négatives lorsque v augmente. Ce qui est représentatif d'un système lent. Le second pic de réduction, qui est probablement celui de CO (2), varie linéairement en fonction de la vitesse de balayage ($y = -6,3x - 1,8$, $R^2 = 0,97$), et en fonction de la \sqrt{v} ($y = -6,2x - 3,3$, $R^2 = 0,99$), caractéristique d'un système lent ou quasi-rapide. Aussi, son potentiel de pic évolue linéairement avec $\log v$ ($y = -28 \cdot 10^{-3}x - 0,94$, $R^2 = 0,99$) et se déplace vers les valeurs positives lorsque v augmente. Ce qui est représentatif d'un système quasi-rapide.

Les pics d'oxydation (3) et (4) sont indépendants de la vitesse de balayage et de \sqrt{v} . Les potentiels de ces pics n'évoluent pas linéairement avec $\log v$. La différence de potentiel entre le pic de réduction (2) et le pic d'oxydation (3) est de l'ordre de 105 mV. La différence de potentiel entre le pic de réduction (1) et le pic d'oxydation (4) est de l'ordre de 810 mV, ce qui confirme que le système est quasi-rapide.

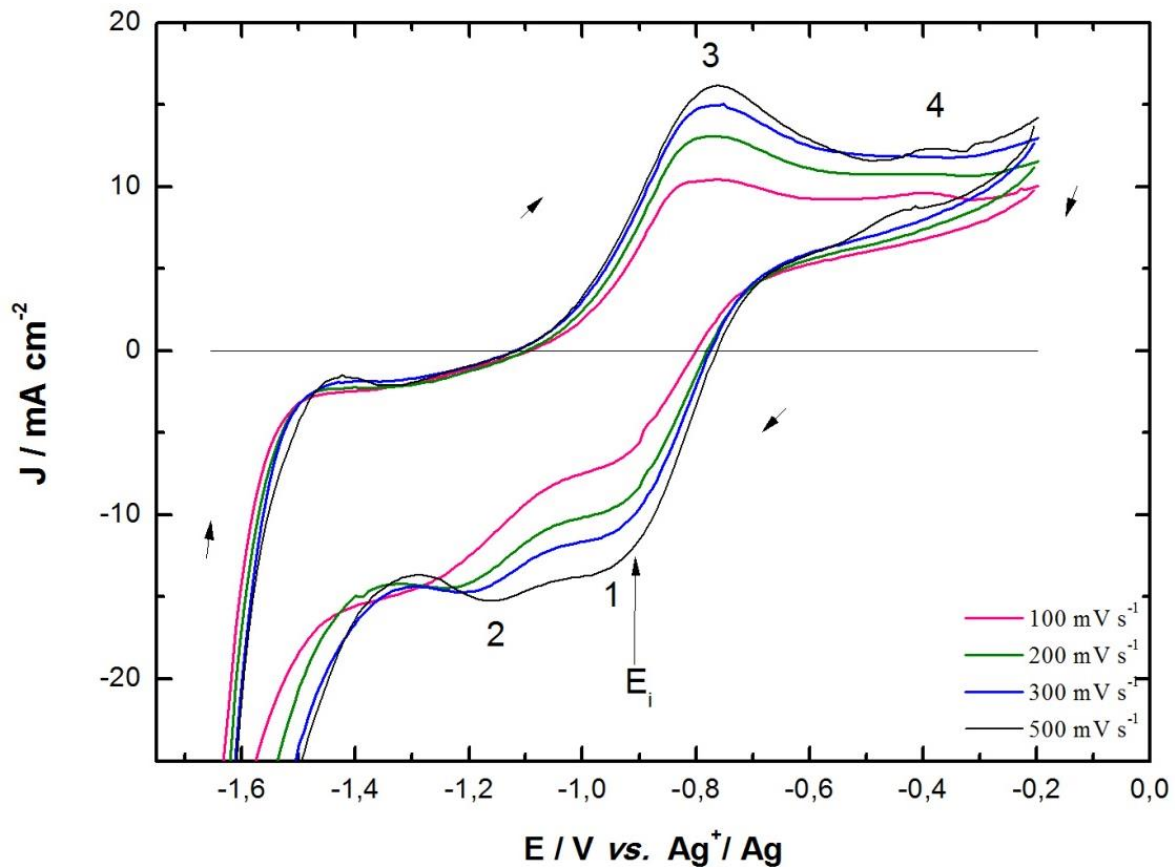


Figure 4.21 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 100% de CO_2 à 1 bar , après ajout de 10 mg d'oxalates, à différentes vitesses de balayage : (a) 100 mV s^{-1} . (b) 200 mV s^{-1} . (c) 300 mV s^{-1} . (d) 500 mV s^{-1} . $E_i = -0,90 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

II.4. Mécanismes proposés

L'ajout d'oxalates de potassium dans l'eutectique Li-Na-K nous a permis de constater que c'est effectivement du CO qui se forme lors de la réduction de CO₂. Ainsi, nous pouvons maintenant proposer un premier mécanisme de la réduction électrochimique de cette molécule dans les carbonates alcalins fondus, comme montré en figure 4.22. Pour ce mécanisme nous considérons qu'il y a un seul pic de réduction aux alentours de $-1,1 \pm 0,2$ V vs. Ag⁺/Ag et un pic d'oxydation proche de $-0,8 \pm 0,2$ V vs. Ag⁺/Ag, selon l'oxoacidité et la nature des sels fondus. Dans le cas de Li-Na-K, le pic de réduction (1) est à $-0,99$ V vs. Ag⁺/Ag et le pic d'oxydation (3) à $-0,78 \pm 0,07$ V vs. Ag⁺/Ag (figure 4.18).

➤ Expliquons dans un premier temps le pic de réduction :

CO₂ (g) est introduit dans la cellule électrochimique et se solvate dans les carbonates fondus ; il est alors en équilibre sous sa forme solvatée moléculaire CO₂ (solv) ou, d'après la littérature, sous forme d'ions C₂O₅²⁻ [7], [8]. De là, CO₂ (solv) diffuse jusqu'à l'électrode d'or et peut s'y adsorber partiellement en CO₂ (ads). Une fois le potentiel de réduction du couple CO₂/CO atteint, CO₂ se réduit électrochimiquement en CO₂⁻, espèce intermédiaire pouvant être partiellement adsorbée lors de son processus de formation :



L'anion CO₂⁻ va se transformer en CO selon :



Soit la réaction globale :



La réduction du CO₂ en CO à la surface d'une électrode d'or, *via* la formation de l'anion CO₂⁻ (4.5) a déjà été proposée par Peelen et *al.* [11]. Une fois le CO formé à la surface de l'électrode, il tend à diffuser vers la solution et être en équilibre avec sa phase vapeur. Le CO solvaté est aussi en équilibre avec les ions oxalate C₂O₄²⁻ (formés par réaction avec les ions carbonates) [9], [10], [12], [13]. Ceci ne contredit pas le fait que CO peut aussi être partiellement adsorbé à la surface de l'électrode et s'y désorber progressivement.

➤ Expliquons maintenant le pic d'oxydation :

Le CO formé électrochimiquement peut donc se ré-oxyder en CO₂ à la surface de l'électrode selon la réaction inverse (4.5c). Ce courant est en général très faible, vu la faible solubilité de cette molécule.

Les espèces intermédiaires produites par la solvatation de CO₂ et de CO sont représentées en vert sur les figures 4.22 et 4.23.

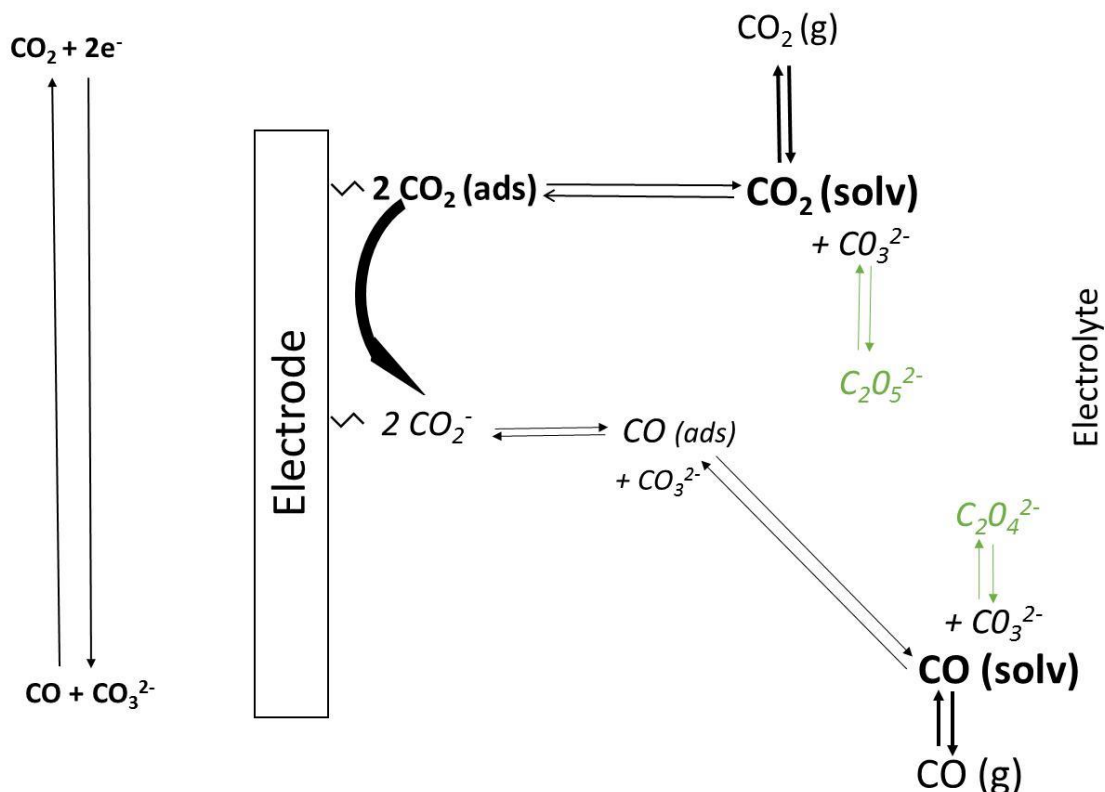


Figure 4.22 : Schéma hypothétique du mécanisme de réduction électrochimique du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus à la surface d'une électrode d'or pour un pic de réduction et d'oxydation.

Cependant, il a été observé deux pics de réduction et d'oxydation dans Li-Na à 600 °C, avec prétraitement de l'électrode d'or, (cf. 4.14) et en présence d'oxalates (cf. figure 4.20 (B)). Un second mécanisme de la réduction électrochimique du CO₂ peut être proposé sur la figure 4.23. Pour ce second mécanisme, nous considérons les pics (1) et (2) de réduction et les pics (3) et (4) d'oxydation sur la figure 4.20 (B). Le second mécanisme est au départ similaire au premier mécanisme, du point de vue de la réduction (1) et l'oxydation (3). Cependant, une seconde réaction de réduction (2) semble avoir lieu à partir de l'espèce CO₂⁻ qui se réduit en CO₂²⁻ (qui se transforme par la suite chimiquement en CO). On peut supposer que la seconde réaction d'oxydation (4) due à une espèce adsorbée, comme nous l'avons déjà montré, est attribuable à l'oxydation de CO₂ adsorbé. Les réactions proposées sont les suivantes :

Pour la réduction (2) :



L'anion CO_2^{2-} va se retransformer en CO selon :



Pour l'oxydation (4) :

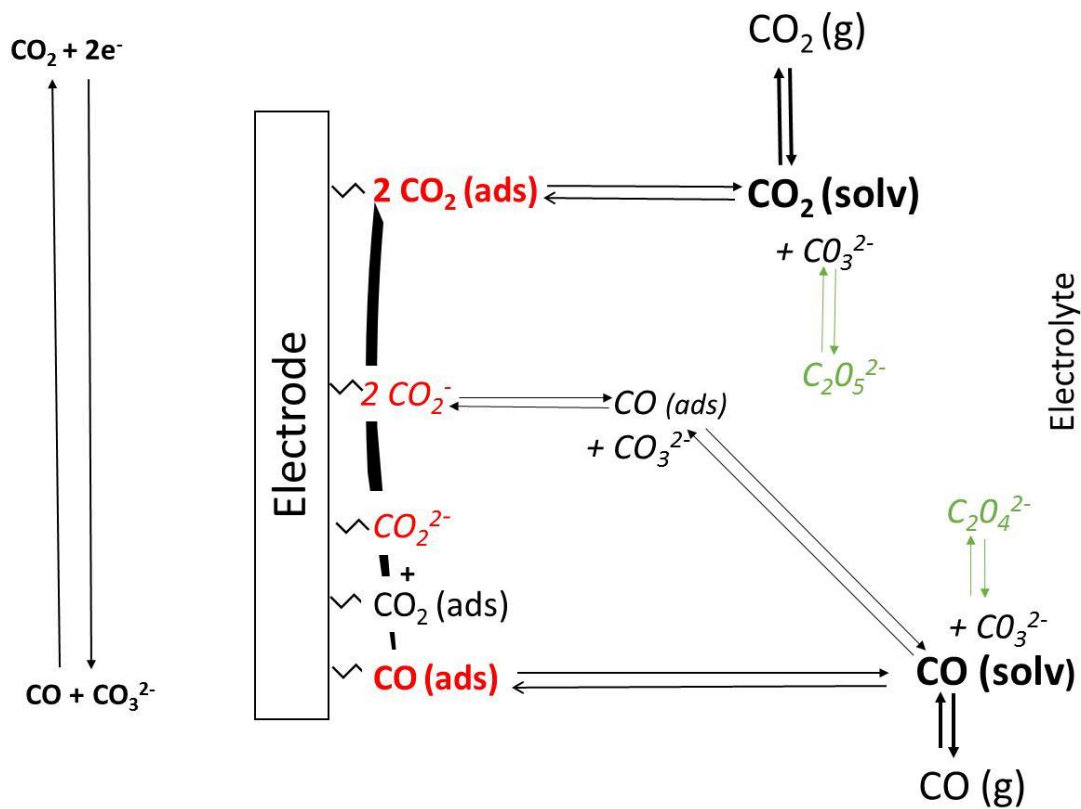


Figure 4.23 : Schéma hypothétique du mécanisme de réduction électrochimique du CO_2 dans les carbonates alcalins fondus à la surface d'une électrode d'or pour deux pics de réduction et d'oxydation.

II.5. Autres matériaux d'électrodes : carbone graphite

Il est évident que l'électrode d'or ne peut pas être utilisée pour une électrolyse à grande échelle et que son rôle est limité à la compréhension des mécanismes réactionnels aux électrodes. Nous avons initié l'exploration d'autres matériaux d'électrodes plus compatibles d'un point morphologique (rugosité, porosité), électrocatalytique et économique avec l'application. Nous avons choisi le carbone graphite qui est déjà utilisé dans plusieurs processus électrolytiques.

Nous avons constaté que la réduction du CO_2 sur cette électrode ne nécessite pas de prétraitement électrochimique et que le courant de réduction facilement mis en évidence par un balayage dans le sens des potentiels négatifs à partir d'un potentiel E_i correspondant au potentiel à circuit ouvert. La figure 4.24 montre les voltampérogrammes obtenus dans l'eutectique ternaire à $575\text{ }^\circ\text{C}$ sous CO_2 pur à différentes vitesses de balayage. Le potentiel de pic dérive de façon significative avec la vitesse de balayage. La fonction $j_p = f(\sqrt{v})$ est linéaire et montre bien une limitation du courant de réduction par la diffusion de CO_2 . $E_p = f(\log v)$ ($y = -0,21 x - 1,5$ avec $R^2 = 0,99$) étant linéaire, on peut en conclure que le transfert de charge est plus nettement lent que dans le cas d'une électrode d'or dans les mêmes conditions. On n'observe pas de courant d'oxydation significatif.

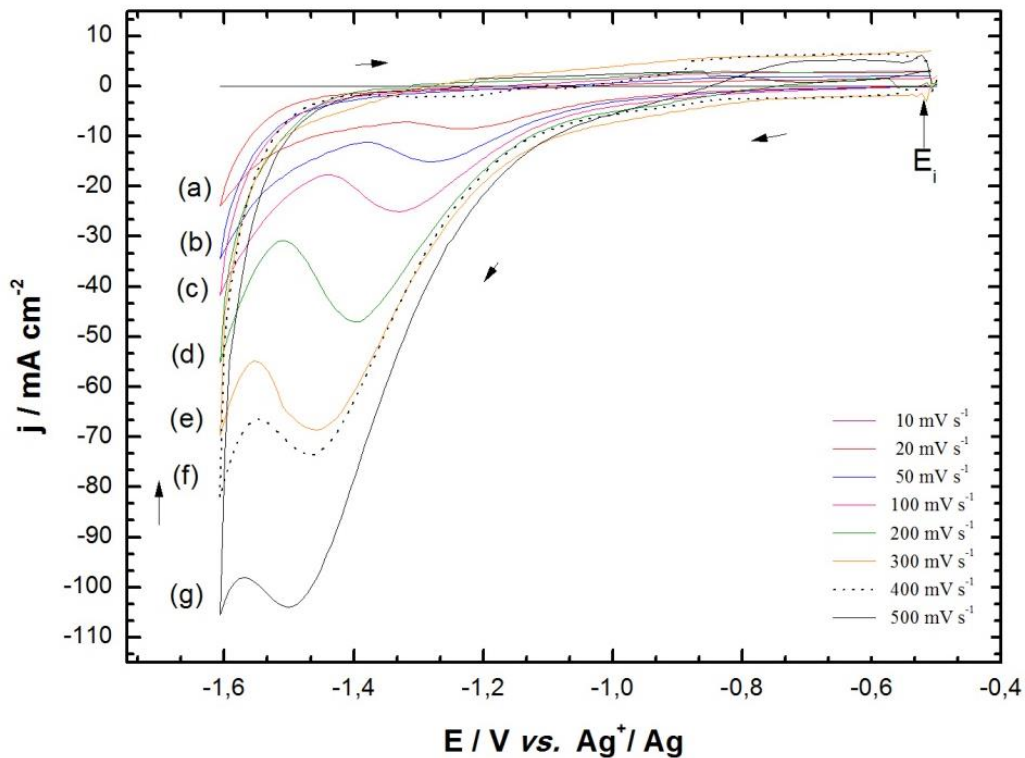


Figure 4.24 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque de carbone graphique ($S = 2,8\text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $575\text{ }^\circ\text{C}$ sous 100 % de CO_2 ($P(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$), à différentes vitesses (a) 10 mV s^{-1} , (b) 20 mV s^{-1} (c) 50 mV s^{-1} , (d) 100 mV s^{-1} (e) 200 mV s^{-1} , (f) 300 mV s^{-1} , (g) 400 mV s^{-1} , (h) 500 mV s^{-1} . $E_i = -0,30\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

Nous avons de même tracé des voltampérogrammes dans l'eutectique Li-K à $650\text{ }^\circ\text{C}$ sous $P(\text{Argon}) = P(\text{CO}_2) = 0,5\text{ bar}$ sur la figure 4.25 dans des conditions similaires. On note un système de réduction du CO_2 qui tend à devenir plus lent avec la vitesse de balayage. Si on observe de plus près les voltampérogrammes aux plus hautes vitesses de balayage, comme montré sur la figure 4.26, on observe progressivement un dédoublement du pic de réduction,

du même type que celui observé dans certains cas après traitement par électrolyse sur électrode d'or et après ajout des oxalates. Le mécanisme complexe que nous avons déjà décrit s'applique à ce cas. En augmentant la vitesse de balayage, comme observé sur la figure 4.27 on a le temps d'observer la deuxième réaction de réduction de CO_2^- en CO_2^{2-} (transformé ensuite en CO).

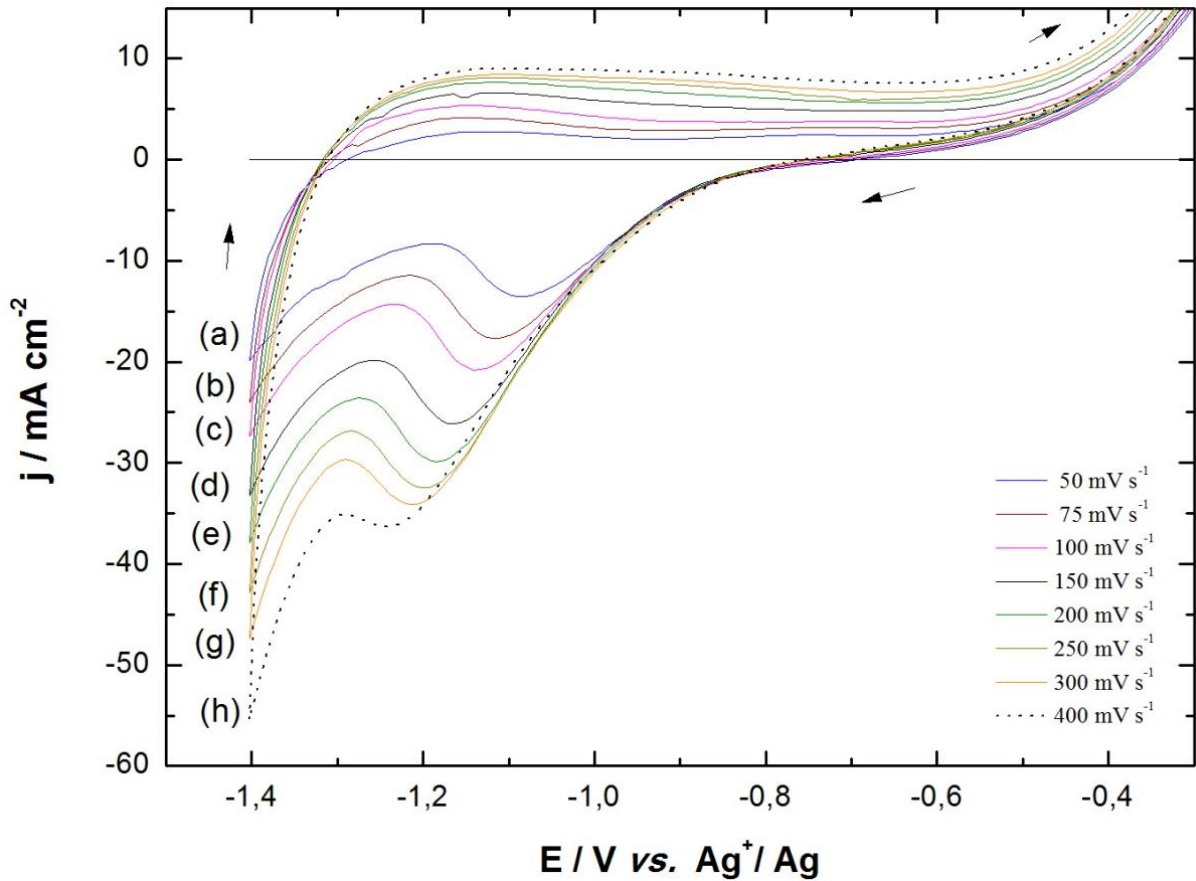


Figure 4.25: Voltampérogrammes cycliques à une électrode de carbone graphite ($S = 2,8 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à 650 °C sous $P \text{ totale} = 1 \text{ bar}$ avec $P (\text{Argon})=P (\text{CO}_2) =0,5 \text{ bar}$ pour différentes vitesses à différentes vitesses (a) 50 mV s^{-1} , (b) 75 mV s^{-1} (c) 100 mV s^{-1} , (d) 150 mV s^{-1} (e) 200 mV s^{-1} , (f) 250 mV s^{-1} , (g) 400 mV s^{-1} . $E_i = -0,2 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.3

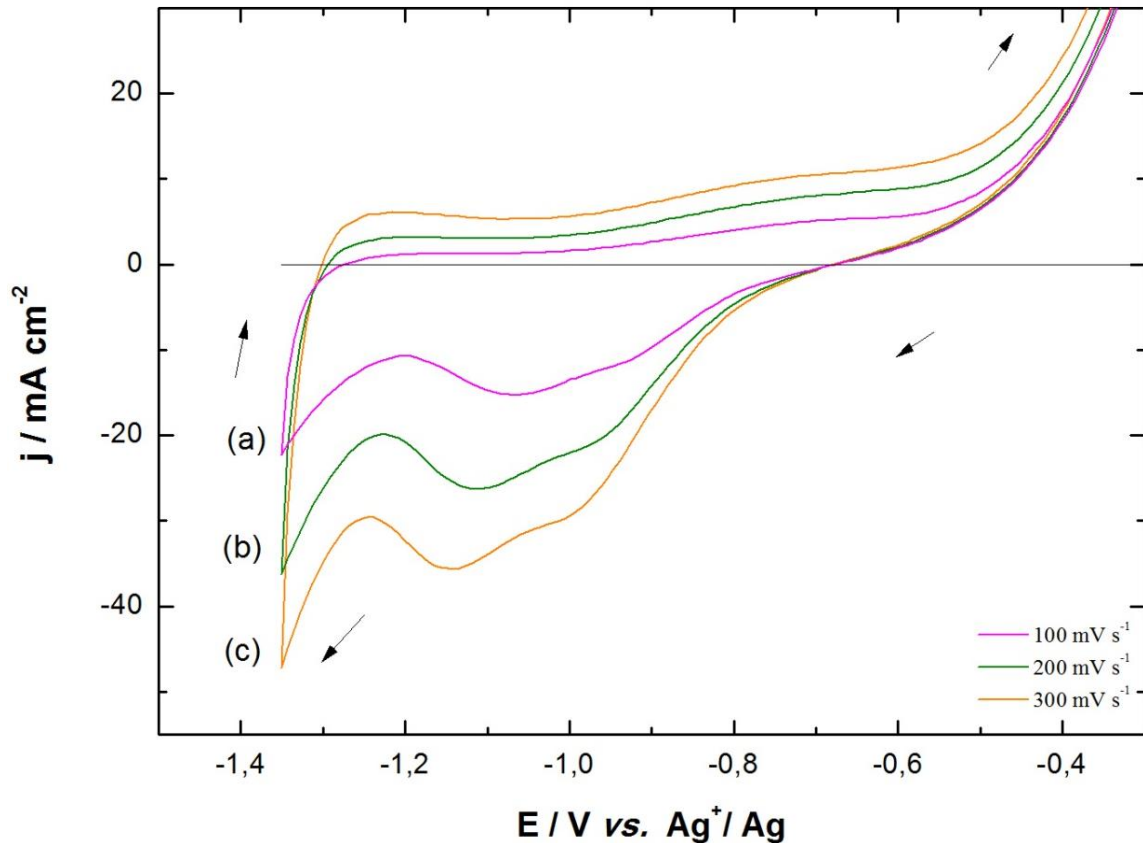


Figure 4.26 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode carbone graphique ($S = 2,8 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à 650 °C sous $P \text{ totale} = 1 \text{ bar}$ avec $P(\text{Argon})=P(\text{CO}_2) = 0,5 \text{ bar}$ pour différentes vitesses, v à différentes vitesses (a) 100 mV s^{-1} , (b) 200 mV s^{-1} (c) 300 mV s^{-1} , (d) 100 mV s^{-1} (e) 200 mV s^{-1} , (f) 300 mV s^{-1} , (g) 400 mV s^{-1} , (h) 500 mV s^{-1} . $E_i = -0,2 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

Nous venons donc de même de mettre en évidence l'effet de la vitesse de balayage sur le mécanisme de réduction, au même titre que nous l'avons fait par traitement électrochimique et par ajout d'oxalates. Il est tout de même à noter que sous des pressions plus faibles de CO_2 (0,1 bar), on n'observe plus ce dédoublement à hautes vitesses de balayage. Finalement, avec l'eutectique Na-K à 750 °C , on observe sur la figure 4.27 la dérive du potentiel de réduction avec la vitesse de balayage et, dans ce cas, le deuxième pic d'oxydation au potentiel le plus élevé, ce qui est encore une fois dû à l'augmentation de la température.

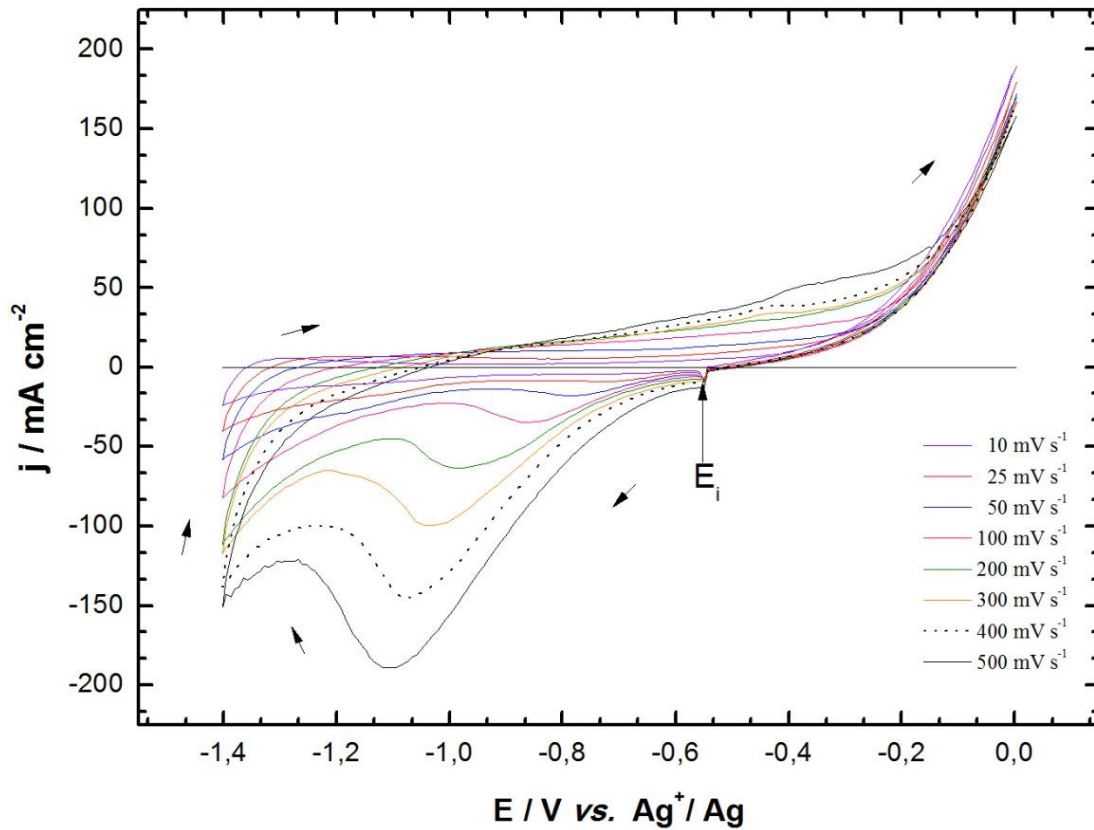


Figure 4.27 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode de carbone graphique ($S = 2,8 \text{ cm}^2$) dans $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $\text{CO}_2\text{-Argon}$ (70-30) à différentes vitesses. $E_i = -0,55 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

Au bilan, l'électrode de graphite ne permet pas de bien observer les courants d'oxydation du CO et des espèces dérivées, avec en plus un ou deux systèmes de réduction de CO_2 plus lents que sur or. Les prétraitements électrochimiques n'ont par ailleurs pas d'effet significatifs sur les courants. On peut en conclure que l'électrode de graphite n'est pas la meilleure électrode, ni pour poursuivre les études mécanistiques, ni pour l'application qui consiste à préparer du CO dans les conditions les plus favorables cinétiquement.

III. Conclusions et perspectives

Nous avons réussi à prouver expérimentalement la faisabilité de la valorisation du dioxyde de carbone dans les carbonates fondus sur électrode d'or, et dans une moindre mesure sur électrode de carbone graphite. Elle a lieu par réduction électrochimique pour des températures supérieures à 550 °C. Trois intermédiaires réactionnels possibles, au sein de l'électrolyte ou à l'interface avec l'électrode, ont été évoqués dans la littérature lors de la réduction électrochimique du CO₂ dans les carbonates (C₂O₄²⁻, CO₂⁻ ou C₂O₅²⁻), mais jamais, à la fois, de façon très systématique dans un grand nombre d'eutectiques ou de conditions expérimentales.

Un certain nombre d'observations expérimentales nous ont permis de conclure qu'il n'est pas nécessaire d'isoler la contre-électrode de l'électrode de travail, ce qui simplifie le montage expérimental de l'électrolyse et évite la chute ohmique due à la jonction.

La définition des voltampérogrammes cycliques et l'apparition des différents pics de réduction dépendent fortement de la nature des eutectiques de carbonates alcalins fondus, de l'oxoacidité, de la température et du traitement de l'électrode de travail.

Sans traitement de l'électrode d'or et à faible température, la réduction de CO₂ en CO est identifiable, c'est un système quasi-rapide à lent et contrôlé par la diffusion de la molécule de CO₂ ; par contre, les pics d'oxydation attribuables à CO sont très faibles et quelquefois non identifiables. En augmentant la température dans ces conditions, on note une meilleure définition des pics et l'apparition de pics d'oxydation plus exploitables, un premier pic est globalement dû à CO soluble et un second à une espèce adsorbée qui pourrait être CO adsorbé.

A l'aide d'un traitement de l'électrode par pré-électrolyse à un potentiel légèrement plus négatif que celui dû à la réduction de CO₂, on obtient une bien meilleure définition des différents pics et, notamment, on met mieux en évidence les pics d'oxydation même à des températures peu élevées autour de 600 °C. Un phénomène remarquable dans le cas de Li-Na avec prétraitement de l'électrode d'or est le dédoublement du pic de réduction qui peut être dû à une deuxième étape de réduction ou à deux étapes du même phénomène.

En ajoutant des oxalates, espèces existant dans le commerce contrairement aux autres espèces intermédiaires peu stables et hypothétiques, nous avons réussi à émettre des hypothèses mécanistiques plus réalistes, fondées sur l'analyse de la littérature et sur nos résultats

expérimentaux. Par leur décomposition dans le milieu fondu, les oxalates exaltent la présence de CO, ce qui se reflète par et un pic d'oxydation de CO soluble très important, qui tend ensuite à décroître au fur et à mesure du passage en phase gazeuse du CO formé. Le deuxième pic d'oxydation, proportionnel à la vitesse de balayage, est dû à CO adsorbé, il est lié à un pic de réduction vraisemblablement dû à CO₂ adsorbé. Par ailleurs, on note deux pics de réduction qui font intervenir des espèces intermédiaires CO₂⁻ et CO₂²⁻. Même si les espèces citées, en y ajoutant l'espèce C₂O₅²⁻ qui justifie la plus grande solubilité de CO₂ dans ces milieux fondus, n'ont pas été mise en évidence physiquement, leur existence est plausible, d'une part, parce que l'existence de certaines a été prévue par modélisation et, d'autre part, parce que nos analyses électrochimiques confrontées à la littérature tendent à prouver leur existence. Ces aspects mécanistiques doivent être poursuivis sur d'autres électrodes, par modélisation moléculaire et par des analyses *in situ*, par exemple la RMN, la spectroscopie RAMAN et l'analyse de surface XPS, ToF-SIMS.

D'un point de vue pratique, nous avons déterminé l'influence d'un grand nombre de paramètres expérimentaux, confrontés pour certains à des prévisions thermodynamiques, ce qui doit nous amener dans une deuxième étape au choix d'autres électrodes plus intéressants que le carbone graphite pour mettre en œuvre un procédé viable d'électrolyse de CO₂. Des électrodes à base de Ni, de Cu ou d'alliages semblent être la bonne voie, mais on peut aussi bien envisager des dépôts de couches minces contenant des électrocatalyseurs très actifs sur des substrats poreux. Des études préliminaires sur des dépôts ultra fins de cérine sur électrode d'or ont donné de premiers résultats encourageants. Ces dépôts de cérine ou de cérine dopée sur des substrats poreux de nickel ou de carbone pourraient être d'intérêt. Le champ d'exploration est encore très vaste, mais cette première étude trace une voie qui nous semble fertile.

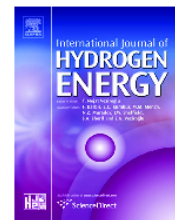
Références bibliographiques

- [1] G. Danner and M. Rey, "Electrodes de reference pour hautes temperatures," *Electrochim. Acta*, vol. 4, no. 2–4, pp. 274–287, **1961**.
- [2] A. Borucka and C. M. Sugiyama, "Correlation of the equilibrium potentials and micropolarization characteristics of the O₂/CO₂ and CO/CO₂ gas electrodes in molten carbonates," *Electrochim. Acta*, vol. 14, no. 9, pp. 871–881, **1969**.
- [3] A. Borucka, "Thermodynamic evaluation of the O₂/CO₂/Au gas electrode in molten alkali carbonates", *Electrochim. Acta*, vol. 13, no. 2–4, pp. 1887–1897, **1968**.
- [4] M. Cassir, B. Malinowska, W. Peelen, K. Hemmes, and J. H. W. de Wit, "Identification and electrochemical characterization of in situ produced and added reduced oxygen species in molten Li₂CO₃ + K₂CO₃," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 433, no. 1–2, pp. 195–205, **1997**.
- [5] P. Claes, B. Thirion, and J. Glibert, "Solubility of CO₂ , in the molten Na₂CO₃-K₂CO₃ (42 mol %) eutectic mixture at 800 ° C," *Electrochim. Acta*, vol. 41, no. 1, pp. 141–146, **1996**.
- [6] P. Claes, D. Moyaux, and D. Peeters, "Solubility and solvation of carbon dioxide in the molten Li₂CO₃-Na₂CO₃—K₂CO₃ (43,5:31,5:25,0 mol %) eutectic mixture at 973K. Part I. Experimental part," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 4, no. 1, pp. 583–588, **1999**.
- [7] D. Peeters, D. Moyaux, and P. Claes, "Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten LiNaK Eutectic Mixture at 973 K Part II . Theoretical Part," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 4, pp. 589–592, **1999**.
- [8] Y. Kanai, K. I. Fukunaga, K. Terasaka, and S. Fujioka, "Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 100, pp. 153–159, **2013**.
- [9] C. Duval, "Sur la stabilité thermique des étalons analytiques vii," *Anal. Chim. Acta*, vol. 20, pp. 263–267, **1959**.
- [10] D. Dollimore, "The thermal decomposition of oxalates. A review," *Thermochim. Acta*, vol. 117, pp. 331–363, **1987**.
- [11] W. H. A. Peelen, K. Hemmes, and J. H. W. de Wit, "CO₂ reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 7, pp. 763–769, **1998**.
- [12] W. M. Vogel, L. J. Bregoli, and S. W. Smith, "Electrochemical Oxidation of H₂ and CO in Fused Alkali Metal Carbonates," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 127 , no. 4 , pp. 833–839, **1980**.

- [13] A. Borucka and A. J. Appleby, "Kinetics and mechanism of electrochemical oxidation of carbon monoxide in molten carbonates. Confirmation of the existence of the CO ion," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 73, no. 0, pp. 1420–1435, **1977**.
- [14] Y. Hori, "Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes," in *Modern Aspects of Electrochemistry SE - 3*, vol. 42, C. Vayenas, R. White, and M. Gamboa-Aldeco, Eds. Springer New York, pp. 89–189, **2008**.
- [15] J.-P. Jones, G. K. S. Prakash, and G. a. Olah, "Electrochemical CO₂ reduction: recent advances and current trends," *Isr. J. Chem.*, vol. 54, no. 10, pp. 1451–1466, **2014**.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

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

Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates

D. Chery, V. Albin, V. Lair*, M. Cassir

Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 January 2014
 Received in revised form
 14 March 2014
 Accepted 17 March 2014
 Available online xxx

Keywords:

CO₂ reduction
 Molten carbonates
 Potential-oxoacidity diagram
 Li–K and Li–Na carbonate eutectics
 Cyclic voltammetry

ABSTRACT

This work is dedicated to the feasibility of CO₂ dissolution and transformation into CO by an electroreduction process. It is first based on a predictive thermodynamic study, through the establishment of potential-oxoacidity diagrams, mainly focused on competing reduction processes (CO₂/CO, CO₂/C, H₂O/H₂, M⁺/M) relative to pure Li, Na and K carbonates, Li₂CO₃–K₂CO₃ (62–38 mol.%) and Li₂CO₃–Na₂CO₃ (52–48 mol.%) carbonate eutectics. Due to their lower melting points, only the Li–K and Li–Na eutectics are investigated experimentally by cyclic voltammetry at a gold flag or planar disk working electrode at temperatures from 575 °C to 650 °C. CO₂ reduction wave gives evidence for both eutectics, showing that CO₂/CO system is relatively slow in the present conditions. Re-oxidation of CO formed at the Au electrode only produces a very low intensity signal, indicating a lower solubility of this species. Microelectrolysis at a potential corresponding to the reduction wave of CO₂ increases the amount of CO and an oxidation wave probably corresponding to adsorbed CO can be observed. The whole electrochemical process is complex, involving both soluble and adsorbed CO₂, mostly adsorbed CO and probably other intermediate species.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

In order to achieve the European Union Energy Security and Solidarity Action Plan aiming at decarbonizing electricity supply by 2050, two solutions are in view. The first one consists in avoiding the emission of greenhouse effect gas, which could be reached up to a certain point by renewable energies (solar, wind, geothermal energies...). The second one, that also can be combined with renewable energies and/or fossil fuels, is focused on the sequestration and re-use of carbon

dioxide, which seems to be realistic because whatever we try, most of the fuels (fossil or not, when produced or when consumed) emit CO₂. Therefore, the most promising route would be to capture CO₂ and to transform it into energetic vectors or fuels, such as hydrogen, carbon monoxide (CO) or even methane. Electrolysis of abundant elements such as CO₂ (CO₂ = CO + 1/2O₂, with Δ_rG = 189.2 kJmol⁻¹), even if energy-consuming (additional energy could be produced by clean technologies like solar photovoltaic), would allow to valorize CO₂. Molten carbonates, successfully used as electrolytes in

* Corresponding author.

E-mail address: virginie.lair@chimie-paristech.fr (V. Lair).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

0360-3199/Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

molten carbonate fuel cells (MCFC: performing prototypes, reaching the MW scale, with 4 years lifetimes are already available) and experimented in CCS devices (Carbon Capture & Storage), with dissolving properties with respect to CO_2 , could be interesting media for the electrolysis of this gas and its transformation into valuable fuels. Nevertheless, it appears compulsory optimizing the properties of such electrolytes to improve CO_2 dissolution and enhance its electrochemical reactivity.

Electrochemical reduction in molten carbonates of CO_2 into CO or C has already been evidenced by some authors [1–8]. From a general point of view, the formation of carbon graphite needs higher temperatures than the formation of carbon monoxide. Peelen et al. [1] observed carbon dioxide decomposition into carbon monoxide at a gold flag electrode in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ carbonate eutectic, at temperatures between 575 and 650 °C, and determined activation energy of 32.20 kJ mol⁻¹, which is in accordance with thermodynamic predictions [9]. Kaplan et al. studied the conversion by continuous electrolysis of carbon dioxide into carbon monoxide in a cell constituted by titanium cathode, graphite anode and molten lithium carbonate at 900 °C, obtaining current densities superior to 100 mA cm⁻² [2]. It is also well-known that, under specific conditions, carbon dioxide may be decomposed into carbon in molten carbonates. An example is the synthesis of carbon nanoparticles in molten alkali carbonates for application in lithium-ion batteries [5]. Recently, Licht and his team have done an important investigation effort to exploit STEP (solar thermal electrochemical production) to produce energetic molecules at high solar efficiency (around 50%). These authors have coupled STEP to CO_2 electrolysis into graphite or carbon monoxide, according to the temperature, in carbonates melts such as Li_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--BaCO}_3$ [6–8].

Electroreduction of carbon dioxide into CO is feasible thermodynamically and experimentally; nevertheless, avoiding the simultaneous decomposition of CO_2 into carbon or the reduction of water into hydrogen is already complex from a thermodynamic viewpoint, which added to the complexity of a selective and quantitative electrolysis constitutes an open challenge requiring both a thermodynamic and electrochemical kinetic approach. The key point, even before selecting the best electrocatalytic electrode, is the choice of the molten carbonate electrolyte composition, temperature and oxoacidity level, which will allow to predict the electrochemical reactivity of the CO_2 [10–12].

In this work, a combination of theoretical calculations and electrochemical measurements are carried out in different molten carbonate systems. A systematic thermodynamic strategy is first developed in order to acquire a new set of characteristic data, such as equilibrium properties, and analyze which are the best carbonate melts and conditions. In parallel, two classical molten carbonate mixtures are studied ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ 62–38 mol.% and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ 52–48 mol.%) in the range of 575–650 °C [13,14]. Cyclic voltammetry and linear sweep voltammetry are carried out to study the redox system of CO_2 . As the system appears to be quite complex, a gold working electrode is exclusively used in the present study.

Theoretical approach

As in aqueous solutions, electrochemical or chemical reactions which take place in molten carbonates are strongly dependent on the acidity of the system. Auto-dissociation of molten carbonates can be described as follows [15]:



The corresponding equilibrium constant is:

$$K^* = \frac{a(\text{M}_2\text{O}) \cdot P(\text{CO}_2)}{a(\text{M}_2\text{CO}_3)} \\ = \exp\left(\frac{\Delta_f G^\circ(\text{M}_2\text{CO}_3(\text{l})) - \Delta_f G^\circ(\text{M}_2\text{O}(\text{s})) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))}{RT}\right) \quad (2)$$

wherein $a(\text{M}_2\text{O})$ and $a(\text{M}_2\text{CO}_3)$ are the activities of the corresponding species and $P(\text{CO}_2)$ is the partial pressure of carbon dioxide. To evaluate the value of the constant dissociation of a pure molten carbonate, the values of the standard Gibbs energy, $\Delta_f G^\circ$, are required for all the species involved. The acidity level of a molten carbonate is defined by $\text{pO}^{2-} = -\log [a(\text{O}^{2-})]$. The acidity domain is limited on the acid part by the saturation of CO_2 (arbitrary chosen at 1 bar) and on the basic part by the precipitation of the most stable oxide $\text{M}_2\text{O}(\text{s})$.

For pure molten carbonates, the expression of K^* is simplified in K_d^* because the activity of the molten salt $\text{M}_2\text{CO}_3(\text{l})$ is equal to 1; thus, this constant only depends on the temperature and is given by $K_d^* = a(\text{M}_2\text{O}) \cdot P(\text{CO}_2) = K^* \cdot a(\text{M}_2\text{CO}_3)$. It has already been shown that for alkali molten carbonates, at a fixed temperature: $\text{pK}_d^*(\text{Li}_2\text{CO}_3) < \text{pK}_d^*(\text{Na}_2\text{CO}_3) < \text{pK}_d^*(\text{K}_2\text{CO}_3) < \text{pK}_d^*(\text{Rb}_2\text{CO}_3) < \text{pK}_d^*(\text{Cs}_2\text{CO}_3)$ [16–20].

In the case of a mixture of two or three molten salts, the limiting equilibrium is determined by the most stable oxide, knowing that the stability order is $\text{Li}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ for the most common alkali molten carbonates.

The effect of oxoacidity (or the capacity to gain or release an oxide ion) on the electrochemical reactions can be evidenced through the establishment of potential-oxoacidity (or $E = f(\text{pO}^{2-})$ or $E = f(-\log P(\text{CO}_2))$) diagrams, making necessary defining the predominant oxidation and reduction reactions, as developed in the literature [16,20,21].

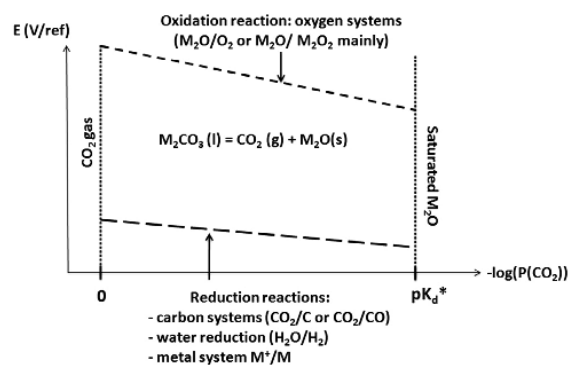


Fig. 1 – Scheme of a potential-oxoacidity diagram in molten carbonate salt.

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

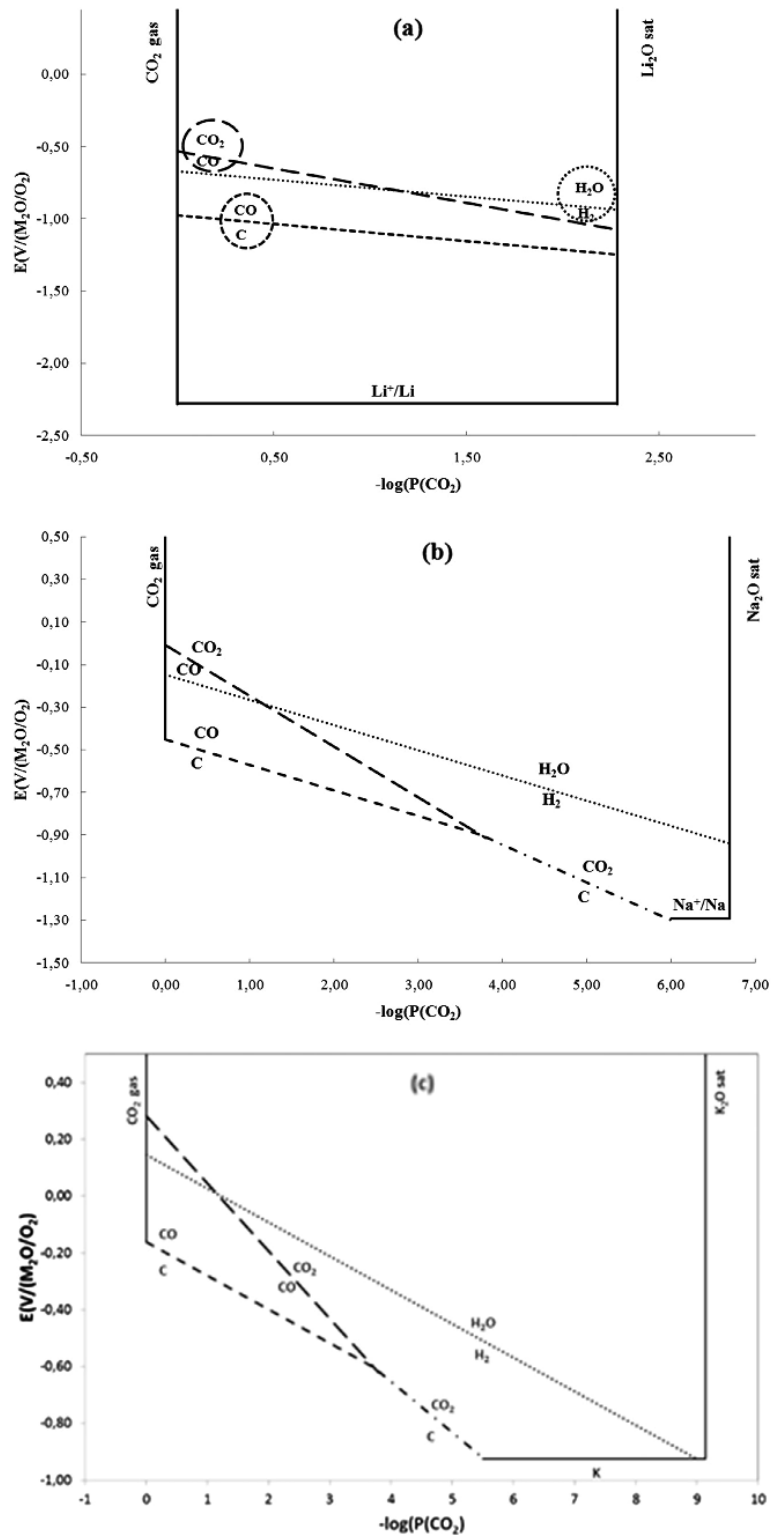


Fig. 2 – Potential-oxoacidity diagrams for pure (a) Li_2CO_3 , (b) Na_2CO_3 and (c) K_2CO_3 molten carbonates at 927 °C for $P(\text{H}_2/\text{H}_2) = 1$ and $P(\text{CO}) = 0.1$ bar.

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

Fig. 1 gives a generic scheme of the potential-oxoacidity diagram of a molten carbonate, with the different limits that could be involved. In this work, we will focus specifically on the reduction reactions, less developed explicitly in the literature, as our interest is here the reduction and the valorization of the CO₂. The basic concepts have already been presented previously and we will remind only the main reactions and equations.

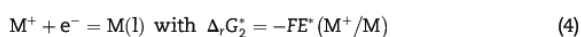
First, all the potentials will be referred to the oxide ions/oxygen system:



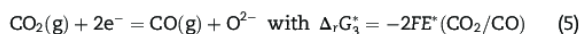
This Gibbs energy is then directly in relation with the potential E^* : $\Delta_r G_1^* = -4FE^*(\text{O}_2/\text{O}^{2-})$, where F is the Faraday constant. Conventionally, the standard potential is zero, $E^*(\text{O}_2/\text{O}^{2-}) = 0 \text{ V}$, in molten carbonates.

Here, we will consider different reduction reactions:

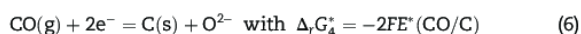
- The reduction of the alkali cation:



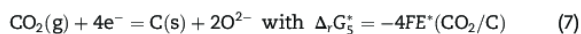
- The reduction of CO₂ into CO:



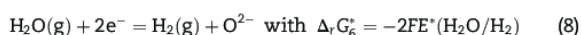
- The reduction of CO into C:



- In certain conditions, the direct reduction of CO₂ into C:



- As the gas and the system are often humidified, the reduction of water may occur as well:



All the potentials can be easily calculated from thermodynamic data [22]. Each limit of a given reaction in the E - $p\text{O}^{2-}$ diagram, either for pure or mixed alkali molten carbonates, is given by the corresponding Nernst equation, as already described [16–21]. In this current work, the apparent standard potential includes the autodissociation constant of each molten systems studied whereas pK value has been omitted in previous work [23]. However, it has a significant impact on the standard potential value. This more rigorous calculation explains why the starting potential differs whereas the slopes of the line are unchanged.

Materials and method

Molten carbonate eutectic preparation

The Li–K (62–38 mol.%) or Li–Na (52–48 mol.%) carbonate eutectics were prepared by mixing up the right amount of

lithium carbonate (Li₂CO₃, Alfa Aesar, 99% purity) and potassium carbonate (K₂CO₃, Aldrich, 99.8% purity) or sodium carbonate (Na₂CO₃, Aldrich, 99.8% purity). These powders were dried at 180 °C for 12 h before mixing them and were introduced into an alumina crucible cell. The total weight of the mixture of carbonates was 70 g. The molten state was obtained by heating the cell at 650 °C for 12 h under controlled gas atmosphere (CO₂, 1 bar) to avoid decarbonation. The studies were carried out at different temperatures, from 575 °C to 650 °C. In order to reach a stable state, the required temperature was kept constant for 12 h before measurements and the temperature rate was 3 °C min⁻¹.

Electrochemical measurements

The high-temperature electrochemical cell was a single-compartment crucible of dimensions 70 × 50 mm² contained in an alumina Al₂O₃ reactor of dimensions 250 × 60 mm², hermetically sealed by a stainless steel cover with a Viton O-ring. The whole electrochemical set-up was fully described in a previous paper [24]. Temperature was controlled at kept constant at 650 °C by means of a calibrated chromel/alumel thermocouple. Cyclic voltammetry was carried out in a three-electrode set-up. The working electrode was either a gold flag (2.1 cm² surface, 0.5 mm thick) or a gold planar disk (2 mm of diameter). The surface of the Au electrode was polished on SiC grinding paper of P1200, P2400, and P4000, with a 300 rpm rotational speed. The reference electrode was a silver wire dipped into an Ag₂SO₄ (10⁻¹ mol Kg⁻¹) eutectic melt in an alumina cylinder closed by a porous alumina membrane (porosity of less than 1 μm). Comparing this reference to the O₂/O²⁻ system commonly used in molten carbonates, it has been found that the potential difference varies between 20 and 50 mV [25]. The counter electrode was a gold wire. Measures were performed using a PGSTAT 30 Autolab Ecochemie BV. The scanning rate varied between 50 and 300 mV s⁻¹ at different temperatures (575, 600 and 650 °C).

Results and discussion

Thermodynamic aspects

In order to better define the reduction limits in alkali molten carbonates and, in particular the feasibility of CO₂ reduction into CO, pure Li, Na, and K carbonates were first analyzed. To ensure they are in a molten state, calculations were done at 927 °C. Only the reduction part from the potential-oxoacidity diagrams will be depicted in the next figures.

Fig. 2 presents the E - $p\text{O}^{2-}$ diagrams of pure Li, Na, K carbonates, at 927 °C and clearly shows that the oxoacidity domain becomes larger from Li to K. The reduction limit evolves according to the nature of the melt and its oxoacidity. In oxobasic media (low partial pressures of CO₂), according to the melt, the limit is due to the reduction of K⁺ or Na⁺ but never to Li⁺. Reduction of H₂O is favored in oxobasic or intermediate oxoacidic media. The possibility of reducing CO₂ occurs in oxoacidic media whatever the nature of the melt. Thermodynamically, the reduction of CO₂ into CO is possible in all the melts under high CO₂ partial pressures (oxoacidic

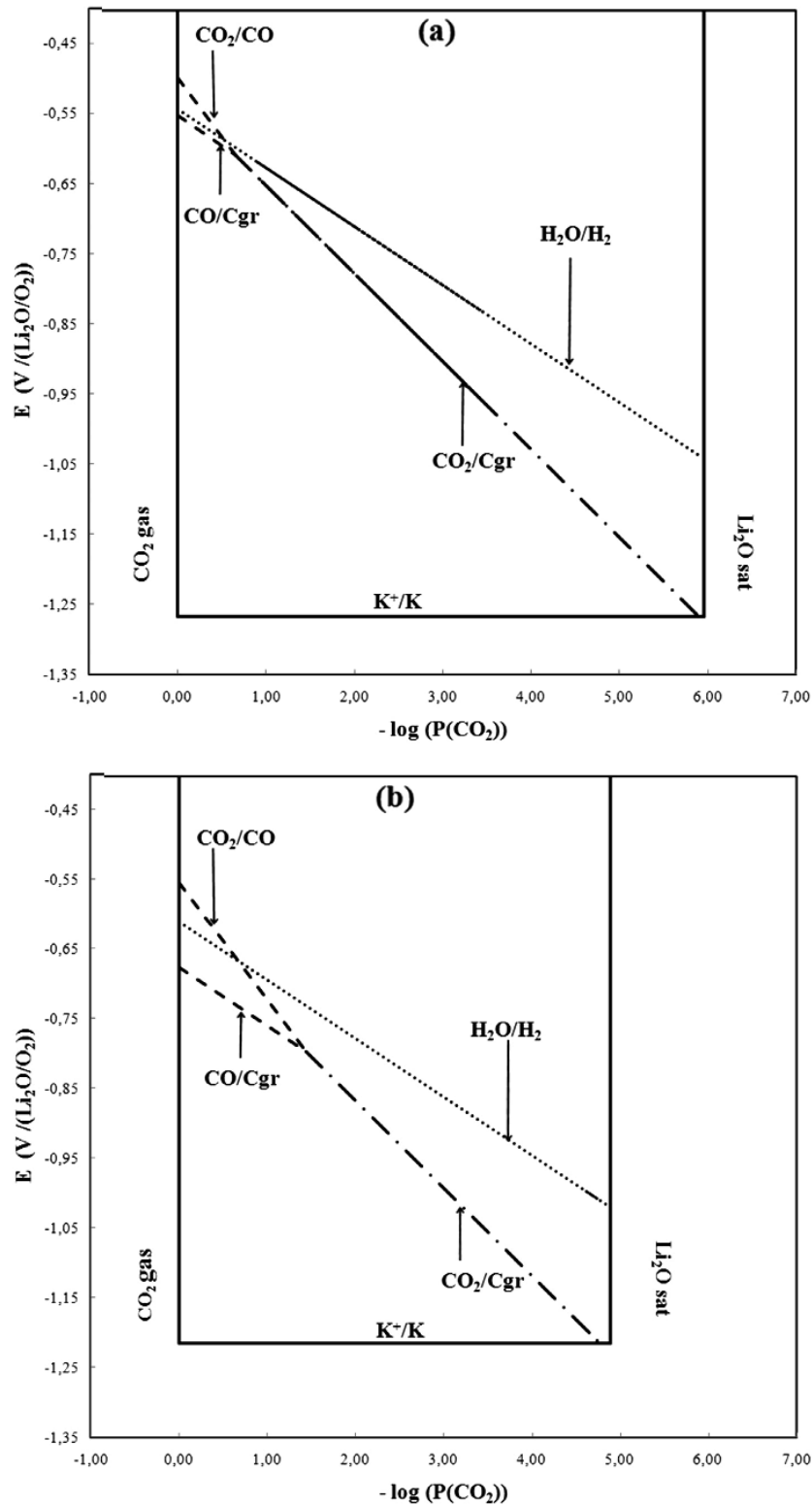


Fig. 3 – Potential-oxoacidity diagrams for eutectic $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol.%) at (a) 575 °C and (b) 650 °C for $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$ and $P(\text{CO}) = 0.1$ bar.

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

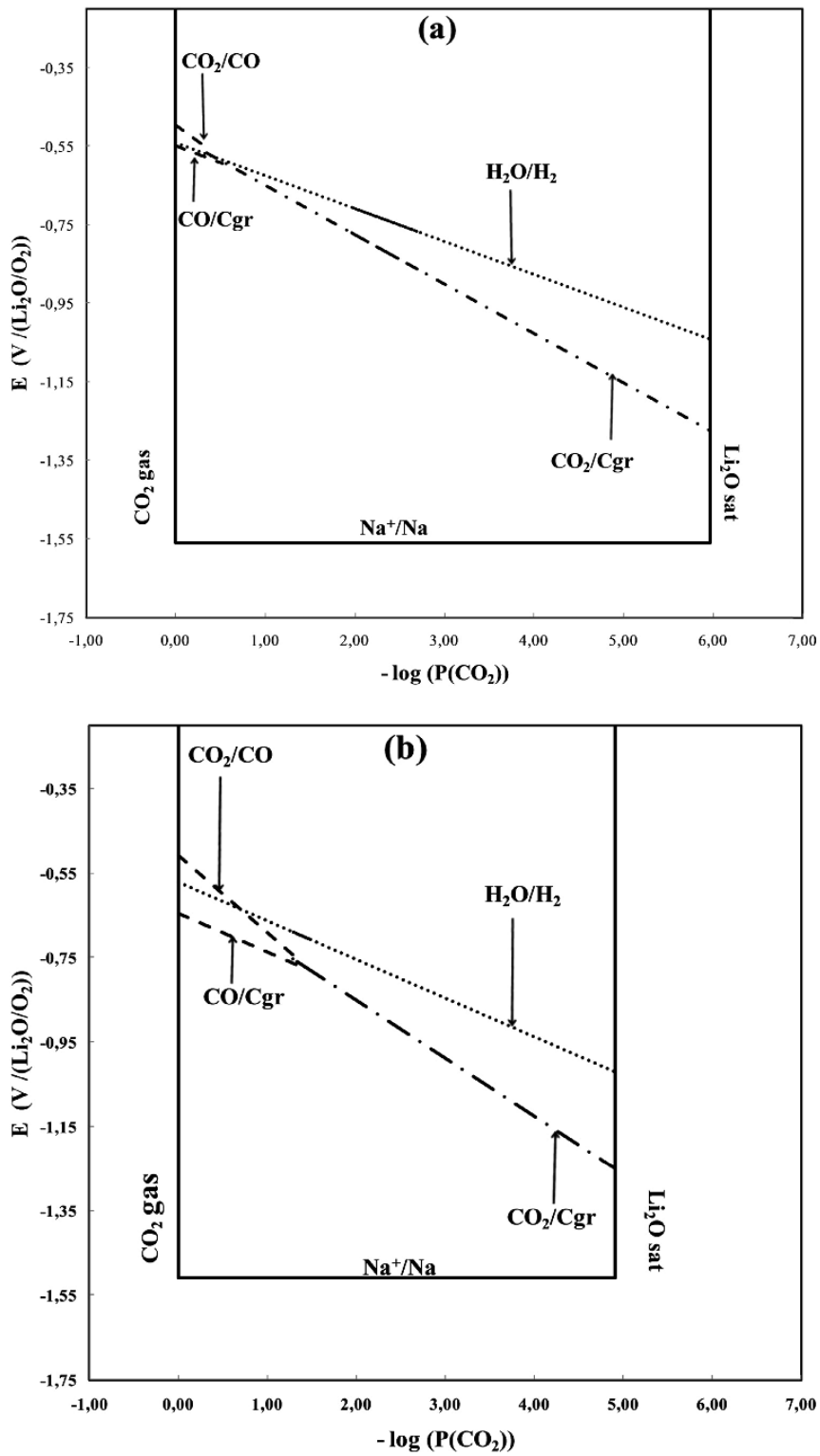


Fig. 4 – Potential-oxoacidity diagram for eutectic $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52:48 mol.%) at (a) 575°C and (b) 650°C for $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$ and $P(\text{CO}) = 0.1 \text{ bar}$.

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

conditions). However, the reduction domain is larger for K and Na carbonates than for Li melt. Furthermore, the reduction potential is higher in the case of the heavier alkali cations: $K^+ > Na^+ > Li^+$. In addition, solubility of gases increases with the increasing pressure according to Henry's law, so it is worth working in the oxoacidic range. Nevertheless, in any case, the reduction of water may occur close to that of CO_2 , which could involve co-electrolysis and gases (CO and H_2) would have to be separated. It is clear that a fine selection of experimental conditions is required in order to obtain a selective reduction of CO_2 into CO , even though transforming CO_2 into $CO + H_2$ would also be challenging but out of our specific scope.

In brief, K_2CO_3 or Na_2CO_3 seem to be the best candidates for the CO_2 reduction but their high melting points (900 °C and 860 °C, respectively [26]) does not allow a common use due to higher corrosiveness and high cost of materials at such temperatures. Even if Li_2CO_3 has a lower melting point (730 °C [26]), it could be better to mix two alkali carbonates in order to reduce the working temperature, to reduce the cost, to reduce the corrosiveness and to combine the benefits of the low melting point for Li and the high potential of CO_2 reduction of Na or K carbonates. For these reasons, the $E-pO^{2-}$ diagrams relative to Li–Na (52–48 mol.%) and Li–K (62–38 mol.%) molten carbonate eutectics were established at different temperatures.

Potential-oxoacidity diagrams represented in Figs. 3 and 4 show potential-oxoacidity diagrams of Li–K and Li–Na, respectively, at two temperatures 575 °C (Figs. 3a and 4a) and 650 °C (Figs. 3b and 4b). In both cases, the oxobasicity domain is limited by the precipitation of the most stable oxide, Li_2O , in both cases. This means that pK_d^* is the same either in Li–K, or in Li–Na for a given temperature (e.g. Figs. 3a and 4a). Thus, decreasing the temperature increases the oxoacidic domain of CO_2 reduction (e.g. Fig. 3a and b). Moreover, the reduction domain of CO_2 into CO is larger at higher temperatures in both Li–Na or Li–K mixtures. If we compare the reduction potentials of CO_2 into CO in two different eutectic melts, at a given temperature, it can be noticed that they are very close but the

potential is slightly higher in Li–Na than in Li–K. Even if the temperature is lower than for pure salts, the reduction domain for CO_2 is smaller compared to pure molten salts by 2–3 orders.

Thermodynamically, both eutectics could be used for the reduction of CO_2 into CO , but Li–Na electrolyte at 650 °C presents a more extended favorable domain for this operation. Moreover, it is well known in such molten salts that CO_2 solubility increases with temperature [27]. As kinetics phenomena are known to be improved at high temperature, it should be favorable to work at 650 °C compared to 575 °C. Nevertheless at high CO_2 partial pressure, the corrosiveness of the electrolyte is enhanced. Thus, a compromise in the temperature choice has to be done in order to reduce the CO_2 at low cost and long lifetime of the cell components. For these reasons, experimental results should be very helpful to make the best choice.

Electrochemical results

First of all, the experimental results have shown that it seems better to work at 575 or 600 °C, depending on the molten carbonate mixture. In fact, curves are better defined at the lowest temperatures. For these reasons, only the results obtained at 575 and 600 °C are presented hereby. Fig. 5 gives a first evidence of a carbon dioxide reduction wave through the evolution of cyclic voltammograms corresponding to $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ (52:48 mol.%) eutectic at 600 °C with the oxoacidity of the melt. In fact, under a pure CO_2 atmosphere with the highest oxoacidity, a reduction wave can be observed at around -1.3 V vs. Ag^+/Ag with a current peak density of about -3.2 mA cm^{-2} (see peak 1). This wave decreases dramatically to -0.8 mA cm^{-2} under a less oxoacidic atmosphere containing $P(CO_2) = P(air) = 0.5$ bar. Even though this potential is more negative than that expected thermodynamically or obtained by Peelen et al. under close-by

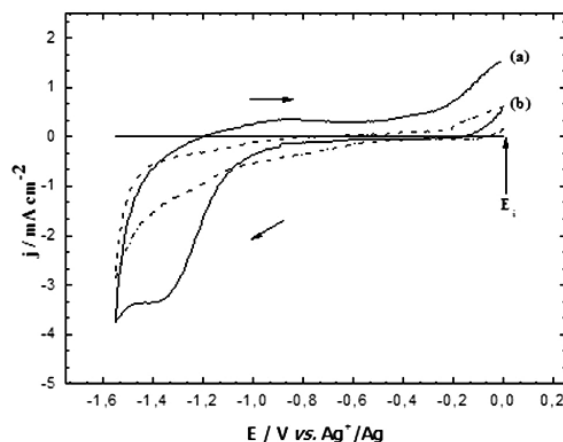


Fig. 5 – Cyclic voltammograms at a gold flag electrode ($S = 2.1$ cm²) in $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ (52:48 mol.%) at 600 °C for different atmospheres (a) $P(CO_2) = 1$ bar, (b) $P(CO_2) = P(air) = 0.5$ bar, $E_i = 0$ V vs. Ag^+/Ag .

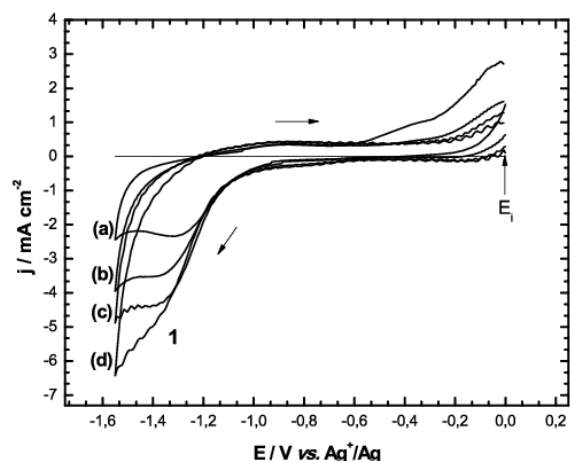


Fig. 6 – Cyclic voltammograms at a gold flag electrode ($S = 2$ cm²) in $Li_2CO_3-Na_2CO_3$ at 600 °C under $P(CO_2) = 1$ bar for different scan rates (a) 50 mV s⁻¹ (b) 100 mV s⁻¹ (c) 200 mV s⁻¹ (d) 300 mV s⁻¹, $E_i = 0$ V vs. Ag^+/Ag .

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates, International Journal of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

conditions [1], the reduction corresponds most probably to CO_2 into CO:



Figs. 6 and 7 depict the evolution of cyclic voltammogram at different scan rates corresponding to $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ at 600°C and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ at 575°C , respectively, at a gold flag electrode under oxoacidic conditions. For both eutectics, the reduction peak potential evolves negatively when increasing the scan rate, which implies that the CO_2/CO system is quasi-rapid or slow. At the same scan rate of 100 mV s^{-1} , the peak reduction potential is higher for Li–K than Li–Na melt: $-1.23\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ (Fig. 7c peak 2) instead of $-1.35\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ (Fig. 6b peak 1); the difference between these potentials of 0.12 V , which is bigger than the difference between the potentials predicted thermodynamically (see Figs. 3 and 4). This is probably due to kinetics phenomena. On the oxidation side, only a flattened peak insensitive to scan rate can be noted, at $-0.83\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for Li–Na and $-0.87\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for Li–K. This peak could be due to the oxidation of dissolved CO, which is about 10 times less soluble in molten carbonates than in CO_2 , and therefore more difficult to quantify [28–30]. Apart of the predominant CO_2 reduction peak, another minor reduction peak can be detected at a higher potential, around $-0.80\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for Li–K (Fig. 7 peak 1) and $-0.87\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for Li–Na. This peak could be due to the pre-reduction of adsorbed CO_2 ; however it is difficult to prove it because of its very low intensity and non-significant evolution with scan rate. Following this hypothesis, adsorbed CO_2 would be more easily reduced than the soluble fraction of this species.

Evolution of the peak reduction current density with respect to scan rate, v or \sqrt{v} , relative to $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ melt (with respect to voltammograms of Fig. 7) was investigated. Function $j_p = f(v)$ is non-linear (the equation is $y = 3.0556x + 0.3704$, with $R^2 = 0.8963$), while $j_p = f(\sqrt{v})$ is almost linear (equation is $y = 2.1081x + 0.028$, with $R^2 = 0.9485$), showing that the reduction process is diffusion-limited.

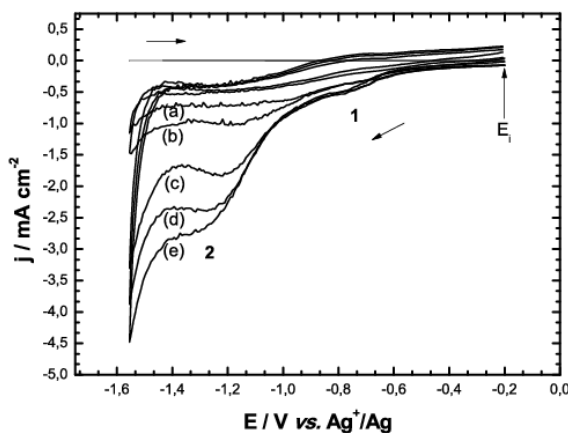


Fig. 7 – Cyclic voltammograms at a gold flag electrode ($S = 2\text{ cm}^2$) in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol.%) at 575°C under $P(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$ for different scan rates (a) 10 mV s^{-1} , (b) 20 mV s^{-1} , (c) 100 mV s^{-1} , (d) 150 mV s^{-1} , (e) 200 mV s^{-1} , $E_i = -0.2\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$.

Furthermore, function $E_p = \log v$ is linear ($y = -0.1218x - 1.3127$, with $R^2 = 0.9674$) is close to linearity. According to these results the hypothesis of a slow CO_2/CO system involving soluble species in which j_p evolves linearly with \sqrt{v} and E_p with $\log v$ is likely. Similar results were also obtained by us with $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ eutectic.

Investigation of CO_2 reduction process in the case of the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ melt was followed by microelectrolysis tests realized at potentials lower than the peak reduction potential of CO_2 . The first test was done under pure CO_2 atmosphere, with the same scan rate but different microelectrolysis potentials and durations, and then a linear sweep voltammogram was plotted beginning at a potential of $-1.5\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ towards oxidation potentials. Fig. 8a shows that a new oxidation wave was found at around $-0.42\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ (see peak 1); this

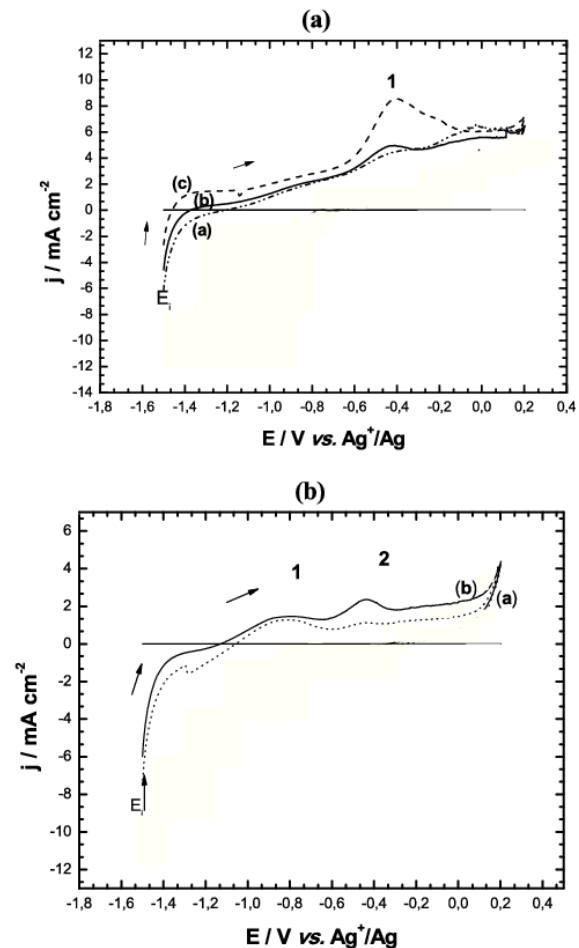


Fig. 8 – Cyclic voltammograms at a gold planar disk electrode (2 mm of diameter) in $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol.%) at 650°C for different atmospheres (a) $P(\text{CO}_2) = 1\text{ bar}$ at (a) $-1.3\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for 180 s, (b) $-1.4\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for 180 s, (c) $-1.5\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for 360 s. (b) under $P(\text{air}) + P(\text{CO}_2) = 0.7 + 0.3\text{ bar}$ at (a) $-1.3\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ and (b) $-1.4\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ for 360 s of electrolysis, $E_i = -1.5\text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, $v = 50\text{ mV s}^{-1}$.

wave with a symmetrical shape tends to increase with the microelectrolysis potential and its duration. The same kind of test was also recorded under $P(\text{air}) + P(\text{CO}_2) = 0.7 + 0.3$ bar and again an oxidation peak appeared at the same potential, but in this case another peak is also favored at a lower potential: -0.83 V vs. Ag^+/Ag (Fig. 8b, peak 1); this last peak is likely to be due to dissolved CO oxidation. Due to the shape of the peak at -0.42 V vs. Ag^+/Ag (Fig. 8b peak 2) and the fact that it is produced after the CO_2 microelectrolysis, it could be attributed to adsorbed CO , constituting a post-oxidation peak.

It was deduced from all these experiments that CO_2/CO system is complex and involves most probably dissolved and adsorbed species. $\text{CO}_2(\text{l})/\text{CO}(\text{l})$ involving dissolved species is the main system: it is slow and only $\text{CO}_2(\text{l})$ reduction can be well-evidenced and analyzed, $\text{CO}(\text{l})$ is less soluble and difficult to detect. A pre-reduction peak could be due to adsorbed $\text{CO}_2(\text{ads})$ and a post-oxidation peak due to adsorbed $\text{CO}(\text{ads})$, which means that $\text{CO}(\text{ads})$ is more strongly adsorbed to the Au surface than $\text{CO}_2(\text{ads})$. Finally, due to the potential difference between $\text{CO}_2(\text{ads})$ reduction (-0.80 V vs. Ag^+/Ag) and $\text{CO}(\text{ads})$ oxidation (-0.42 V vs. Ag^+/Ag), it can be also deduced that $\text{CO}_2(\text{ads})/\text{CO}(\text{ads})$ is slow. A hypothetic scheme is given in Fig. 9, where CO_2 and CO are involved in their gaseous, liquid and adsorbed forms. Of course, the electrochemical reactivity is due to liquid and adsorbed phases, but gas/liquid equilibrium is very important since it defines the solubility of the involved species. The mechanisms could also involve other species as stated in the literature. An intermediate species CO_2^- has been mentioned as plausible by Peelen et al. [1]: $2\text{CO}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{CO}_2^-$, followed by $2\text{CO}_2^- = \text{CO} + \text{CO}_3^{2-}$, but no further evidence of it has been given in the recent literature. Another species that might exist in molten carbonates and could influence the solubility of $\text{CO}_2(\text{l})$ is $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$ due to the reaction of carbon dioxide with carbonates [26]. A complete figure of the real mechanism is still not possible with the present results and the reduced literature on the subject.

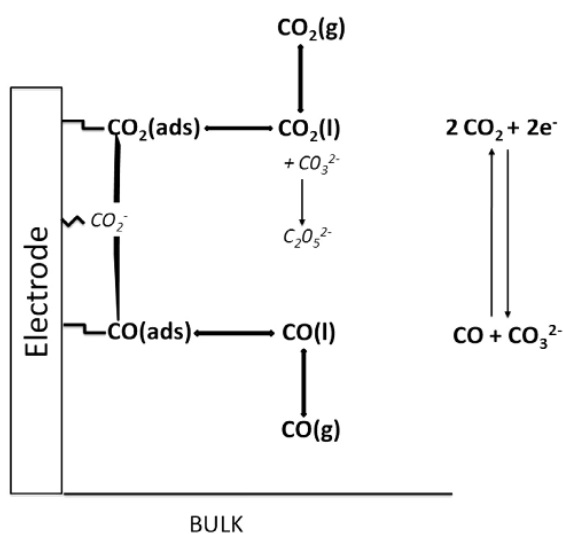


Fig. 9 – Hypothetic reactive scheme of carbon dioxide electroreduction.

Conclusions

The present study pointed out the key challenge in both energy and environmental fields of CO_2 valorization in molten carbonates. The reactivity of the carbon dioxide molecule in such molten salts is already known and highly exploited in MCFC devices which are already a mature technology. Thermodynamic predictions allowed us to better understand the behavior of CO_2 in single alkali molten carbonates, as well in two commonly used eutectics: $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$. Our purpose being electrolyzing CO_2 into CO , a good comprehension of other competing systems, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ and CO_2/C , was necessary to select the nature, composition and operating conditions of the mentioned molten carbonates. Single alkali carbonates are interesting and present a large oxoacidity domain where CO_2/CO system is predominant. K and Na carbonates are more interesting than Li carbonates, due to their higher favorable oxoacidity ranges and their higher CO_2 reduction potential; however, their melting temperatures are too high for a practical use with common and cheap materials. Li–Na and Li–K eutectics seem to be a good compromise, even though the CO_2 reduction potential is significantly lower and the useful oxoacidity domain narrower. The electrochemical experiments focused on the two carbonate eutectics showed that CO_2 reduction into CO is feasible, but the whole process involving this system is complex. CO_2/CO system involving soluble species appears relatively slow on Au electrode in our conditions. CO re-oxidation yielded a flattened signal which is due to the low solubility of this species in the mentioned media. Moreover, the appearance of oxidation and reduction waves due to adsorbed CO and CO_2 , respectively, is a plausible hypothesis, showing that CO_2/CO process involves a multistep mechanism. It is clear that further studies are necessary in view of a deeper and more rigorous approach. Gas analyses, combined with solubility measurements of CO_2 and CO in real conditions and further electrochemical tests with new electrodes with better electrocatalytic properties seem to be one of the possible routes. It will be also compulsory to design a real electrolysis cell with separated compartments.

Acknowledgments

This work was partially supported by the French program PLANEX ANR-11-EQPX-0-01. Dr. Armelle Ringuedé is warmly acknowledged for fruitful advices.

REFERENCES

- [1] Peelen WH, Hemmes K, de Wit JH. CO_2 reduction in molten 62/38 mole% Li/K carbonate mixture. *Electrochim Acta* 1997;43:763–9.
- [2] Kaplan V, Wachtel E, Gartsman K, Feldman Y, Lubomirsky I. Conversion of CO_2 to CO by electrolysis of molten lithium carbonate. *J Electrochem Soc* 2010;157:B55.
- [3] Cassir M, McPhail S, Moreno A. Strategies and new developments in the field of molten carbonates and high-

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO_2 in molten carbonates, *International Journal of Hydrogen Energy* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

- temperature fuel cells in the carbon cycle. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:19345.
- [4] Claes P, Moyaux D, Peeter D. 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. *Eur J Inorg Chem* 1999;4:583–8.
- [5] Le Van K, Groult H, Lantelme F, Dubois M, Avignand D, Tressaud A, et al. Electrochemical formation of carbon nano-powders with various porosities in molten alkali carbonates. *Electrochim Acta* 2009;54:4566–73.
- [6] 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.
- [7] Licht S. Efficient solar-driven synthesis, carbon capture, and desalination, STEP: solar thermal electrochemical production of fuels, metals, bleach. *Adv Mater* 2011;23:5592–612.
- [8] Licht S, Cui B, Wang B. STEP carbon capture – The barium advantage. *J CO₂ Util* 2013;2:58–63.
- [9] Maru HC. In: Mamantov, Braunstein J, editors. *Advances in molten salt chemistry*, vol. 4. New York: Plenum Press; 1981.
- [10] Yuh C, Johnsen R, Farooque M, Maru H. Status of carbonate fuel cell materials. *J Power Sources* 1995;56:1–12.
- [11] Orfield ML, Shores DA. The solubility of NiO in binary mixtures of molten carbonates. *J Electrochem Soc* 1989;136:2348–51.
- [12] Park DS, Li Z, Devianto H, Lee H-I. Characteristics of alkali-resistant Ni/MgAl₂O₄ catalyst for direct internal reforming molten carbonate fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:5673–80.
- [13] Li ZL, Devianto H, Yoon SP, Han J, Lim T-H, Lee H-I. Electrolyte effect on the catalytic performance of Ni-based catalysts for direct internal reforming molten carbonate fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:13041–7.
- [14] Cassir M, Olivry M, Albin V, Malinowska B, Devynck J. Thermodynamic and electrochemical behaviour of nickel in molten Li–Na carbonate modified by addition of calcium carbonate. *J Electroanal Chem* 1998;452:127–37.
- [15] Trémillon B. *Reactions in solution, an applied analytical approach*. New York: John Wiley & Sons; 1997.
- [16] Moutiers G, Cassir M, Piolet C, Devynck J. Thermodynamic and voltammetric study of oxygen systems in molten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ (56–44 mol.%) eutectic at 750°C. *Electrochim Acta* 1991;36:1063–71.
- [17] Moutiers G, Cassir M, Devynck J. Electrochemical characterization of the $\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}$ system in molten $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ eutectic at 750°C. *J Electroanal Chem Interf Electrochem* 1991;315:103–12.
- [18] Moutiers G, Cassir M, Devynck J. Oxygen reduced species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ (42.7 + 57.3 mol%) at 650°C: a thermodynamic, voltammetric and convolution potential sweep characterization. *J Electroanal Chem* 1992;324:175–89.
- [19] Belhomme C, Gourba E, Cassir M, Tessier C. Chemical and electrochemical behaviour of Ni–Ti in the cathodic conditions used in molten carbonate fuel cells. *J Electroanal Chem* 2001;503:69–77.
- [20] Lair V, Albin V, Ringuedé A, Cassir M. Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ modified by additives. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:19357–64.
- [21] Chauvaut V, Cassir M, Denos Y. Behavior of titanium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ under anodic and cathodic conditions. I – thermodynamic predictions at 550–750 °C. *Electrochim Acta* 1998;43:1991–2003.
- [22] Janaf thermochemical tables. 3rd ed. Washington, DC: U.S. Department of Commerce; 1986.
- [23] Cassir M, Moutiers G, Devynck J. Stability and characterization of oxygen species in alkali molten carbonate: a thermodynamic and electrochemical approach. *J Electrochem Soc* 1993;140:3114–23.
- [24] Malinowska B, Cassir M, Delcorso F, Devynck J. Thermodynamic and electrochemical behavior of nickel in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ modified by addition of calcium carbonate. *J Electroanal Chem* 1995;389:21–9.
- [25] Cassir M, Malinowska B, Peelen W, Hemmes K, de Wit JHW. Identification and electrochemical characterization of in situ produced and added reduced oxygen species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$. *J Electroanal Chem* 1997;433:195–205.
- [26] Sangster M, Pelton AD. Special report to the phase equilibria program. Westerville, Ohio: American Ceramic Society; 1987. pp. 4–231.
- [27] Kanai Y, Fukunaga K-I, Terasaka K, Fujioka S. Mass transfer in molten salt and suspended molten salt in bubble column. *Chem Eng Sc* 2013;100:153–9.
- [28] Appleby AJ, Van Drunen C. Solubilities of oxygen and carbon monoxide in carbonate melts. *J Electrochem Soc* 1980;127:1655–9.
- [29] Broers GHJ. Survey of basic research on fuel cells with fused carbonate electrolytes. Inter Rept 69–0667/1272-7211. Appeldoorn: Central Technisch Instituut TNO; 1969.
- [30] Claes P, Thirion B, Glibert J. Solubility of CO₂ in the molten carbonate $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ (42 mol%) eutectic mixture at 800 °C. *Electrochim Acta* 1996;41:141–6.

Please cite this article in press as: Chery D, et al., Thermodynamic and experimental approach of electrochemical reduction of CO₂ in molten carbonates, *International Journal of Hydrogen Energy* (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.113>

Conclusion générale et perspectives

La valorisation du CO_2 dans les carbonates fondus et, plus particulièrement, sa transformation électrochimique en CO a été développée dans ce travail. La revue bibliographique a permis de présenter l'état de l'art en ce qui concerne la réduction du CO_2 en CO et de justifier l'intérêt d'une telle étude dans les sels fondus à base ces carbonates alcalins et d'insister sur l'importance des conditions expérimentales. Trois objectifs étaient visés et voici ce que nous avons pu déterminer.

La justification thermodynamique de l'intérêt de travailler dans ces milieux fondus, à haute température a été abordée au chapitre II. Les calculs et l'établissement des diagrammes potentiel-oxoacidité ont permis de déterminer des conditions théoriques favorables à la réduction électrochimique du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone. En s'appuyant sur l'expertise du laboratoire dans ce domaine, les diagrammes ont été affinés et complétés en prenant en compte des paramètres spécifiques afin de prédire la stabilité théorique des espèces carbonées (CO_2 , CO, C) et hydrogénées (H_2O , H_2) au sein de l'électrolyte. Pour tous les milieux électrolytiques choisis (Li-K, Li-Na, Na-K, Li-Na-K ainsi que les sels purs), la réduction électrochimique du CO_2 et le produit majoritairement formé (CO ou C) dépendent de plusieurs paramètres. Ainsi, la nature de l'électrolyte, la composition de l'électrolyte, l'oxoacidité de l'électrolyte ($P(\text{CO}_2)$ dans les sels), les pressions partielles de CO, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ et la température ont été modélisés par régression linéaire à l'aide des diagrammes potentiel-oxoacidité. Le sel optimal combinerait un intervalle confortable d'oxoacidité à une température basse. De manière générale, la réduction du CO_2 en CO a lieu du côté oxoacide (pression élevée de CO_2), tandis que la réduction directe du CO_2 en C s'opère en milieu plutôt oxobasique. Le domaine d'existence du CO augmente lorsque la pression de CO diminue ou lorsque la température est augmentée. Du gaz de synthèse est théoriquement obtenu en combinant une pression élevée de vapeur d'eau et une faible pression de CO à une température élevée. Le choix du sel pour la formation de CO est en fait plus compliqué car les paramètres sont interconnectés. Par exemple, la pression de CO est liée à sa formation par électroréduction du CO_2 qui dépend-elle-même de la solubilité du CO_2 dans les carbonates fondus et devrait être prise en compte dans les calculs, ainsi que la possibilité de former d'autres espèces carbonées.

Le troisième objectif était de s'assurer de la solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus, et de la proportionnalité de sa valeur avec la température, à l'aide d'une même technique de détermination, la réduction électrochimique du CO₂ ne pouvant se réaliser dans nos conditions que si le CO₂ est dissous dans les carbonates fondus. La littérature indique que les valeurs de solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus sont comprises dans un intervalle de valeurs large, allant de $0,470 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{atm}^{-1}$ à 575 °C à $21,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{atm}^{-1}$ à 806 °C dans Li-K. De plus, ces valeurs dépendent fortement de la technique de détermination utilisée. Ainsi, il a été décidé de déterminer expérimentalement les valeurs de solubilité dans Li-K à l'aide de deux méthodes en utilisant des plateformes expérimentales de niveaux de précision différentes, pour une gamme de température intermédiaire allant de 550 à 750 °C. La première plateforme a donné des valeurs de concentrations de CO₂, alors que la seconde plateforme, optimisée a permis de déterminer la solubilité du CO₂, en accord avec la plus haute valeur de solubilité connue à ce jour dans la littérature. Nous avons constaté que la solubilité du CO₂ augmente avec la température. L'enthalpie expérimentale de solvation du CO₂ dans Li-K est endothermique et du même ordre de grandeur, une vingtaine de kJ mol⁻¹, que celles rapportées dans la littérature. Les perspectives sont de déterminer la solubilité du CO₂ dans différents mélanges de carbonates avant de déterminer la solubilité du CO dans ces mêmes milieux. De manière expérimentale, les constantes de Henry peuvent être déterminées en multipliant les expériences de la solubilité du CO₂ à différentes températures et pour différentes pressions partielles de CO₂. Les pressions partielles seraient alors modifiées par dilution du CO₂ avec un gaz neutre autre que l'azote qui risquerait d'interagir chimiquement avec le solvant. Il serait judicieux de réaliser une étude de modélisation de la solubilité du CO₂ et du CO. Elle pourrait aussi permettre d'obtenir les constantes de Henry du CO₂ et du CO.

Le dernier objectif était de démontrer la faisabilité expérimentale de la réduction électrochimique du CO₂ en CO dans les sels fondus binaires et ternaire à une électrode d'or et de carbone graphite. Pour des températures supérieures à 550 °C, la faisabilité expérimentale de la réduction électrochimique du CO₂ en CO a été prouvée sur électrode d'or, et, dans une moindre mesure, sur une électrode de carbone graphite dans des eutectiques (Li-K, Li-Na, Na-K et Li-Na-K) à l'aide de voltampérométrie cyclique. Cette réduction électrochimique du CO₂ en CO est quasi-rapide à lente, contrôlée par la diffusion. Sans pré-électrolyse, les pics d'oxydation attribuables à CO sont très faibles voir non identifiables. En accord avec les prédictions thermodynamiques, la température améliore l'apparition et la définition des pics

d'oxydation. Un phénomène remarquable dans le cas de Li-Na est le dédoublement du pic de réduction qui peut être dû à une deuxième étape de réduction ou à deux étapes du même phénomène. Pour cette raison, l'ajout d'oxalates a été réalisé afin d'étudier le mécanisme de réduction. Un mécanisme réactionnel en plusieurs étapes de la réduction électrochimique du CO₂ en CO est proposé. Il fait intervenir trois espèces intermédiaires possibles au sein de l'électrolyte ou à l'interface de l'électrode (C₂O₄²⁻, CO₂⁻ ou C₂O₅²⁻). Ainsi, face à ces intermédiaires réactionnels possibles, la contre-électrode n'a pas besoin d'être isolée, donc le montage reste simple et facile à mettre en œuvre. La définition des voltampérogrammes cycliques et l'apparition des différents pics de réduction dépendent fortement des paramètres suivants : nature des eutectiques de carbonates alcalins fondus, oxoacidité, température et traitement de l'électrode de travail. La plupart de ces paramètres ont été étudiée thermodynamiquement, mais tous n'ont pu être confrontés aux prévisions théoriques. La réduction du CO₂ en C n'a pas été observée dans les conditions expérimentales. Le carbone se forme théoriquement à des potentiels plus bas que ceux de nos conditions, à l'électrode d'or comme à l'électrode de carbone graphite. Par la suite, il s'avère nécessaire de réaliser des analyses des espèces formées et notamment le rendement faradique en CO pourrait être calculé. A ce titre, le laboratoire vient d'acquérir des plateformes de caractérisation (ATD/ATG, chromatographie gazeuse couplée à l'infra-rouge et à la spectrométrie de masse) dans le cadre d'un programme Equipex (Planex). Les réactions aux électrodes doivent aussi être étudiées sur des matériaux classiques utilisés dans les électrolyseurs en terme de coût et de propriétés catalytiques. Ainsi, des électrodes à base de Ni, de Cu ou d'alliages doivent être testées, mais on peut aussi bien envisager des dépôts de couches minces contenant des électrocatalyseurs très actifs sur des substrats poreux. Des études préliminaires sur des dépôts ultra fins de cérine sur électrode d'or ont donné des premiers résultats encourageants.

Ce travail nous a permis d'analyser systématiquement les conditions optimales pour réduire CO₂ en CO dans les carbonates fondus, avec une approche prévisionnelle et expérimentale. Nous avons pu poser un certain nombre de questions importantes pour pouvoir réaliser à plus grande échelle cet objectif stratégique de transformer du gaz à effet de serre en produits utiles sur le plan énergétique.

Annexe

Annexe A : Atomic layer deposition, a key technique for processing thin-layered SOFC materials. Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

ANNEXE A : Atomic layer deposition, a key technique for processing thin-layered SOFC materials.

Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

Un article réalisé durant ce Doctorat est présenté dans cette annexe. Il concerne l'élaboration d'une électrode de YSZ à base de cériine déposée par *ALD* et utilisable pour la réduction de l'hydrogène dans une *SOFC*. L'*ALD* est l'une des méthodes qui pourrait être employée pour recouvrir des électrodes de travail utilisées pour la réduction électrochimique du CO₂ de matériaux catalytiques.

Atomic Layer Deposition, a Key Technique for Processing Thin-Layered SOFC Materials - Case of Epitaxial Thin Layers of CeO₂ Catalyst

A. Marizy^a, T. Désaunay^a, D. Chery^a, P. Roussel^b, A. Ringuedé^a, and M. Cassir^a

^aLaboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et Modélisation pour l'Energie
UMR 7575 CNRS, ENSCP Chimie-Paristech, PSL

11 rue Pierre et Marie Curie, F-75231 Paris Cedex 05, France

^bUnité de Catalyse et Chimie du Solide - UMR CNRS 8181

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Bat C7a - BP 90108, F-59652 Villeneuve d'Ascq, France

Composition control, quality and scalability of Atomic Layer Deposition (ALD) - processed thin layers can be major assets to optimise Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). One of the challenging areas, which researchers are currently faced with, is the processing of thin-layered electrode materials, or at least as interfaces to soften their interaction with the electrolyte, e.g. La_xSr_{1-x}MnO₃ and La_{1-x}Ca_xMnO₃. The feasibility of processing proton-conductive materials is under study. The input of ultrathin layers (micro-SOFCs) or interlayers, as diffusion barriers, protective films or catalysts has already shown the unique benefits of this technique. For instance, it has recently been shown that ceria epitaxial layers may improve their catalytic effect towards hydrogen reduction.

Introduction

Atomic Layer Deposition, ALD, is now a well-known technique which has been increasingly used in several types of electrochemical energy conversion processes. Thanks to its ability to tune highly conformal ultrathin layers of less than a micrometer at low temperature and pressure, ALD tends to improve efficiencies of new types of power generation units (photovoltaic cells, high-temperature fuel cells, batteries...). In the past few years, many reviews have focused on the application of ALD to energy harvesting (1-4). This paper is focussed on solid oxide fuel cell (SOFC) applications and is mainly an update of the review published by Cassir et al. in 2010 (1). Two tendencies can be deduced from the recent ALD literature dedicated to SOFCs. The first, which focuses on low operating temperature (<500°C) for micro systems such as portable applications and Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs), tends to favour the use of ultrathin layers of Pt and Pt grid-patterned catalysts. In μ -SOFCs, ultrathin electrolyte layers have a significant role and ALD presents a serious advantage. However, these interesting low-temperature approaches, supposing the direct use of hydrogen, apparently contradict the requirements of SOFCs in cogeneration systems: avoiding precious metals and using fuels with natural gas or biomass which imply a reforming process occurring at around 600°C. Thus, the second tendency concerns cheaper electrode materials activated by ultrathin ALD-processed interlayer materials. Following this trend, this work will focus more precisely on an interesting potential application for SOFCs, which involves the use of epitaxial ceria layers as anode catalysts for hydrogen oxidation and hypothetically for

Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

the direct oxidation of methane. Recently, some authors have deposited oriented ceria layers of less than 20 nm on crystalline YSZ (100) by ALD (5). Our team has also obtained positive results with even thicker ALD-processed ceria layers on different substrates (6) and found that the orientation of ceria layers can improve their catalytic performance, as was developed in a recent paper (7).

Current Trends in ALD Applied to SOFC Devices

A continuous research effort has been dedicated in the last decade to reduce the operating temperature of SOFC devices under 700°C in order to use cheaper materials and to be able to use them in portable or co-generation applications. In order to reach this goal, the thin layers approach seems to be the most interesting one. Among the varied deposition techniques, ALD can be considered as one of the most powerful because it allows one to deposit at low temperature (<400°C) and low pressure (~5 hPa) with highly conformal, pinhole free nano-layers which enhance the electrode kinetics while also acting as a protective layer. ALD can also be used to reduce the amount of deposited materials while maintaining or even enhancing the electrochemical performances. Hence it is a promising technique for μ -SOFCs, in particular, but not exclusively because the use of thin interlayers with catalytic properties in bigger stationary applications has also proven its efficiency. As mentioned by Cassir et al. (1), ALD research has mainly been focused on electrolyte materials and thin interlayers between the electrodes and the electrolyte. We present here only the development made after the previous review.

Electrolytes

Stabilized Zirconia. ALD process of the most commonly used electrolyte, yttria-stabilized zirconia (YSZ) is well known and the benefit brought by ALD has been demonstrated in the literature (8). Recently, Prinz et al. analyzed the correlation between surface exchange kinetics and surface doping concentration and found that a concentration in yttria of 14 mol% in a maximum of 10 nm YSZ film upon a bulk YSZ induces a 5-fold increase in the oxygen surface exchange coefficient without impacting the transport of oxygen even if the concentration of yttria is not optimal for O²⁻ transport (normally 8% mol) (9). Son et al. highlighted that the optimum doping ratio to obtain an in-plane ionic conductivity of ALD YSZ, which is two orders of magnitude greater than that for bulk YSZ, is 10.4% against 8% for bulk YSZ. This phenomenon is thought to be due to the inhomogeneous but periodic doping introduced by ALD (10). In 2011, Chao et al. used one of the major features of ALD: they made a 3D corrugated nanostructure and deposited the YSZ thin film on it by ALD. ALD is one of the best-suited techniques to have an equal thickness everywhere on the substrate even if the surface is corrugated and if the aspect ratio structure is high. An energy density of 1.34 W/cm² at 500°C was achieved with this technique thanks to a larger specific surface (11).

Proton-conductive Materials. Y-doped BaZrO₃ proton conducting membranes (BYZ) of 100 nm was produced by ALD and used in a single cell with two Pt porous electrodes, obtaining a power density of 136 mW/cm² at 400°C (12). In comparison, thin films produced by PLD only reached 120 mW/cm² at 450°C (12). Park et al. produced a proton conduction-based fuel cell with the classical YSZ electrolyte by ALD. In effect, grain

ANNEXE A : Atomic layer deposition, a key technique for processing thin-layered SOFC materials.

Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

sizes of 20-30 nm for ALD thin films result in a high density of grain boundaries, which together with the OH⁻ incorporation tend to provoke the proton conductivity of the YSZ thin film (200 nm). A power density of 10 mW/cm² at 450°C was achieved (13).

Interlayers. Prinz et al. have studied more thoroughly the concept of a thin interlayer between the electrolyte and the cathode deposited by ALD. After having shown the improvement of oxygen incorporation into the electrolyte thanks to a 1nm thick YSZ layer on bulk YSZ, they decided to improve the oxide ion incorporation kinetics by replacing YSZ with YDC which has a much higher oxygen surface exchange coefficient. YDC was first processed by ALD using thd (2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) precursors and ozone (14), whereas Prinz and co-workers used tris(methylcyclopentadienyl)-Yttrium(III) and Ce(thd)₄. These authors tested single cells with electrodes made of sputtered porous platinum and found that adding a ~16nm YDC layer onto YSZ enhanced the maximum power density by a factor of 3 to 6 according to the doping ratio in YDC (15). A thin layer of undoped ceria was also found to improve the performance by 20-50%, which is attributed to impurities causing oxygen vacancies. In another paper, the same authors investigated the reasons behind such performance enhancement and found that when the interfacial activation energy decreases by 0.1 eV, the exchange current density and the charge transfer coefficient are 4 and 1.25 times higher, respectively, with the YDC layer (16). These authors also found that the best performance is obtained with an optimal thickness of YDC, which corresponds to 10 super cycles (6Ce1Y); in these conditions, a power density of 1W cm⁻² was obtained at 500°C (17).

Cathodes

Cathode materials for SOFCs are mainly perovskites. Two cathode materials were mentioned in the review of Cassir et al. (1): La_xSr_{1-x}MnO₃ (LSM) and La_{1-x}Ca_xMnO₃. To our knowledge, no further work was carried out on cathode materials processed by ALD apart from La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSF) deposited successfully by Nilsen and co-workers using β-diketonates (18). Although carbon impurities have been reported as a problem inherent to the single deposition of lanthanum and strontium oxide, they no longer seem to be a problem when mixed in a compound like LSF. In the case of more complex structures, no team has ever attempted to process a compound such as and La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ (LSCF) with four organometallic precursors.

Anodes

There is not yet a serious effort towards ALD-processed SOFC anodes. However, the anode is a key part of the cell operation, not only considering hydrogen oxidation but also for the challenging direct oxidation of hydrocarbons, which implies the use of very efficient and specific catalysts (19).

Pt catalyst

Lower-temperature SOFC devices result in a decrease in the oxygen reduction rate (ORR). Therefore catalysts such as Pt are useful for increasing this ORR; nevertheless, Pt is very expensive. Thus, ALD was thought to be a good way to reduce the use of Pt which is usually DC-sputtered. We will focus only on new works that have been

Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

published since our previous review (1). In 2012, Chao et al. increased the triple phase boundary density thanks to Pt nucleation in the first cycles (20). Pt islands are formed at the very beginning of the deposition process then islands coalesce forming torturous nanostructures, which increases the triple phase boundary density entailing a 90% increase in the peak power density (relatively to sputtered Pt). In 2013, An et al. demonstrated the feasibility of an ALD Pt-patterned thin film as a cathode at 300°C (21). The optimum balance between the triple phase boundary density and a good connectivity was found for a 10 nm thick Pt layer (180 cycles). The corresponding thickness would be 80 nm for equal performance with sputtered Pt patterned layer using 10 times more material.

Epitaxial Ceria Catalyst Layers

Interest

The use of CeO₂ as an oxygen supplier at the anode of SOFCs is significant in hydrogen oxidation. It is potentially interesting for direct methane oxidation as it can prevent carbon deposition (6,7,25,26). When deposited as a thin layer, polycrystalline ceria mainly exposes its most stable surface (111), which is poorly reactive as an oxidizer. It has been shown by DFT modeling and experiments carried out by Temperature Programmed Reduction (TPR) that orientation of ceria particles has a significant effect on their catalytic properties (7). It is therefore important to control the surface orientation of ceria thin layers in order to reduce the SOFC working temperature and improve the fuel consumption efficiency. As already shown by Coll et al. (5), epitaxial CeO₂ thin films measuring up to 20 nm can be deposited on YSZ(100). Our purpose is to get a more thorough understanding of this effect, inclusive with thicker catalytic layers, and to characterize their electrocatalytic properties by the means of electrical/electrochemical measurements. This article will only focus on the feasibility of epitaxial ALD ceria layers at different layer thicknesses: 5 and 30 nm.

Experimental Procedure

Ceria films were deposited in a Picosun Sunale flow type reactor using commercial Ce(thd)₄(tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionatoCe(IV)) (STREM chemicals). Ozone (70%) was used as an oxidizing source and was produced by a USA generator from high purity oxygen. High purity N₂ was used as a carrier and purge gas. 1x1cm² YSZ (100) doped at 9.5 mol% from Crystal GmbH were used as substrate. The temperature within the reaction chamber was set to 300°C and the precursor was warmed up to 180°C. The pulsing sequence is Ce(tmhd)₄ / N₂ / O₃ / N₂ with 3 / 2,5 / 4,5 / 2,5 s as pulsing times.

Characterization of the as-deposited Ceria thin films was carried out on a Rigaku Smartlab X-Ray diffractometer using Cu K α_1 (1.5406 Å). The thickness of the deposits was found to be 5 nm and 30 nm by SEM-FEG and reflectometry. A Gemini DSM 982 SEM-FEG was used to check the good quality of the film deposited and its thickness.

Case of Epitaxial thin layers of CeO_2 catalyst.Characterization

SEM cross-section micrograph in Fig. 1 shows that a ceria thin film of 80 nm (thickness selected for a best visibility of the layer) on non-polished sintered YSZ is highly conformal and rather dense as expected with the ALD technique.

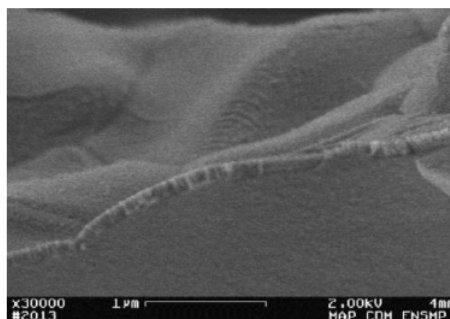


Figure 1. SEM cross-section of CeO_2 coating on non-polished sintered YSZ (100) using ALD.

HRXRD patterns in Fig. 2 show only two CeO_2 peaks; (200) and (400); indicating that deposits are strongly oriented in the (100) direction. Other peaks observed in the 5 nm layer can be attributed to some Laue oscillations. Well-resolved peaks observed for the thicker sample indicate a rise in the crystallite size.

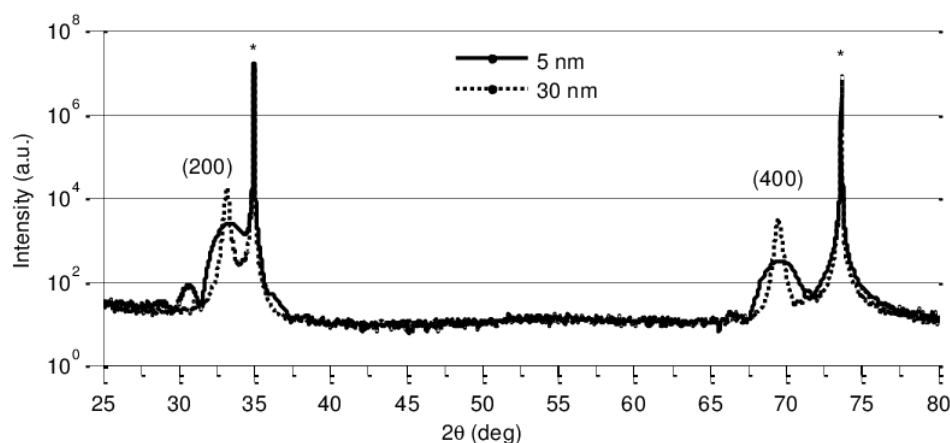


Figure 2. XRD patterns of the CeO_2 films grown on YSZ(100) at 5 nm and 30 nm. The stars indicate the peaks of the substrate.

In order to determine the out-of-plane and the in-plane orientation of the ceria films with respect to the substrate orientation, pole figures were carried out. The results are shown in Figs 3 and 4. The shapes of the rocking curves for the peak show two contributions: a sharp and a broader one. This behavior has already been observed by Becht et al. (22) and Linker et al. (23) with epitaxial CeO_2 on YSZ (100), SrTiO_3 (100) and on r-plane sapphire substrates grown by MOCVD or sputtering. High lattice misfit (4.8% for cube-on-cube epitaxy of CeO_2 on YSZ) entails highly strained layers and as the film grows, the influence of the substrate decreases and misfit dislocation occurs to relieve the strain. This phenomenon is still present in an ALD process as shown by Coll

Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

et al. (5), and is confirmed by the shape of the rocking curves: dislocations are preponderant in the 30 nm thick layer. It has also been shown by Linker et al. that the FWHM of the sharp central peak depends on the thickness of the slit used in the diffractometer, which makes difficult a precise analysis of the out of plane orientation only by XRD; however, the order of magnitude (FWHM $\sim 0.2^\circ$) seems to indicate a good out-of-plane orientation. A more mathematical description of the phenomena can be found in the literature (24).

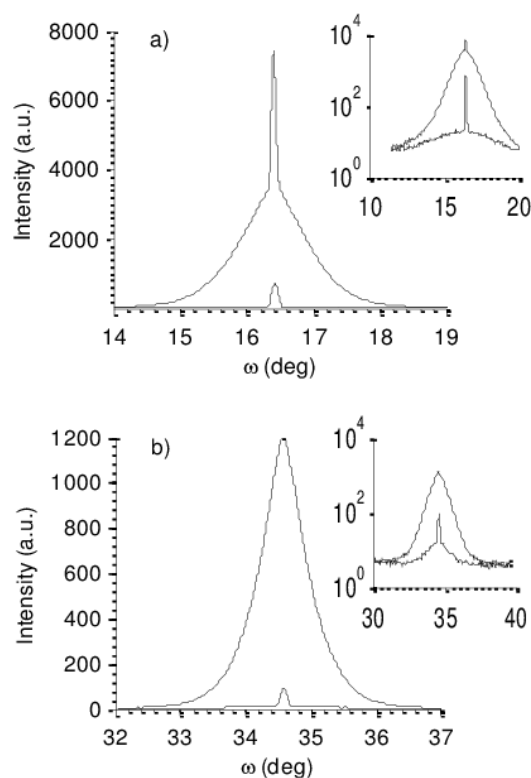


Figure 3. Rocking curves (ω scan) of the (a) (200) and (b) (400) peaks of the CeO₂ films grown on YSZ(100) 5 nm (solid line) and 30 nm (dotted line). The insets show the same graphs with a logarithmic scale.

The pole figure (Figure 4), performed at $2\theta = 47.48^\circ$, i.e. on the (220) position of the CeO₂ film, shows, as expected, eight points. To confirm the orientation, a simulated pole figure, considering a (100) orientation of the ceria film, was undertaken with the Stereopole software (27). The results are in good agreement with such 100 epitaxial film.

Further analyses are in progress to determine the electrochemical properties of such epitaxial layers deposited at low temperature by ALD.

Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

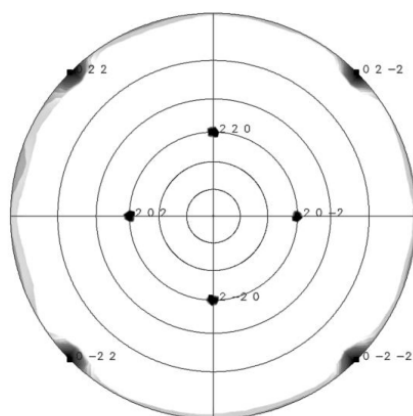


Figure 4. Pole figure measured at $2\theta=47.48^\circ$, corresponding to the (220) position of CeO₂, as well as simulation performed with Stereopole software (27).

Conclusion

ALD is a powerful technique well-adapted to energy devices such as SOFCs. The field of investigation of new ALD-processed thin-layered electrolytes and electrodes materials has never stopped growing in the last ten years. However, the most important topic is that of reactive interlayers with different functions, among which catalytic layers for enhancing the electrochemical kinetics. The feasibility of ALD-grown epitaxial CeO₂ thin layers could have a significant impact on the SOFC efficiency, reducing the operating temperature without losing high reaction rates at the anode.

Acknowledgments

We wish to thank Fabrice Gaslain and Maria Betbeder from the Centre des Matériaux MINES Paristech, CNRS UMR 7633, for their contribution to SEM-FEG analyses.

References

1. M. Cassir, A. Ringuedé, L. Niinistö, and J. Mater. Chem., **20**, 8987 (2010).
2. J. W. Elam, N.P. Dasgupta, and F. B. Prinz, MRS Bulletin, **36**, 899 (2011).
3. C. Marichy, M. Bechelany, and N. Pinna, Advances materials, **24**, 1017 (2012).
4. Q. Peng, J. S. Lewis, P. G. Hoertz, J. T. Glass, and G. N. Parsons, J. Vacuum Sci. & Tech. A: Vacuum, Surfaces, and Films, **30**, 010803 (2012).
5. M. Coll, J. Gazquez, A. Palau, M. Varela, X. Obradors, and T. Puig, Chem. Mater., **24**, 3732 (2012).
6. T. Désaunay, Ph.D. Dissertation, Chimie ParisTech, University of Paris 6 (2011).
7. T. Désaunay, G. Bonura, V. Chiodo, S. Freni, J-P. Couzinie, J. Bourgon, A. Ringuedé, F. Labat, C. Adamo, and M. Cassir, J. Catal., **297**, 193 (2013).

ANNEXE A : Atomic layer deposition, a key technique for processing thin-layered SOFC materials.

Case of Epitaxial thin layers of CeO₂ catalyst.

8. C. Brahim, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, and L. Niinistö, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 3962 (2007).
9. C. Chao, J. S. Park, X. Tian, J. H. Shim, T. M. Gür, and F. B. Prinz, *ACS Nano*, **7**, 2186 (2013).
10. K. Sik Son, K. Bae, J. Woo Kim, J. Suk Ha, and J. Hyung Shim, *J. Vacuum Sci. & Tech. A*, **31**, 01A107 (2013).
11. C.-C. Chao, C.-M. Hsu, Y. Cui, and F. B. Prinz, *ACS Nano*, **5**, 5692 (2011).
12. J. H. Shim, J. S. Park, J. An, T. M. Gür, S. Kang, and F. B. Prinz, *Chemistry of Materials*, **21**, 3290 (2009).
13. J. S. Park, Y. B. Kim, J. H. Shim, S. Kang, T. M. Gür, and F. B. Prinz, *Chemistry of Materials*, **22**, 5366 (2010).
14. E. Ballée, A. Ringuedé, M. Cassir, M. Putkonen, and L. Niinistö, *Chem. Mater.*, **21**, 4614 (2009).
15. Z. Fan, C.-C. Chao, F. Hossein-Babaei, and F. B. Prinz, *J. Mater. Chem.*, **21**, 10903 (2011).
16. Z. Fan and F. B. Prinz, *Nano Letters*, **11**, 2202 (2011).
17. Z. Fan, J. An, A. Iancu, and F. B. Prinz, *J. Power Sources*, **218**, 187 (2012).
18. M. Lie, O. Nilsen, H. Fjellv, and A. Kjekshus, *Dalton Transactions*, 481 (2009).
19. M.D. Gross, J.M. Vohs, and R.J. Gorte, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3071 (2007).
20. C.-C. Chao, M. Motoyama, and F. B. Prinz, *Advanced Energy Materials*, **2**, 651 (2012).
21. J. An, Y.-B. Kim, and F. B. Prinz, *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **15**, 7520 (2013).
22. M. Becht, F. Wang, J.G. Wen, and T. Morishita, *J. Crystal Growth*, **170**, 799 (1997).
23. G. Linker, R. Smithey, J. Geerk, F. Ratzel, R. Shneider, and A. Zaitsev, *Thin Solid Films*, **471**, 320 (2005).
24. V.M. Kaganer, and K.K. Sabelfeld. *Phys. Review B*, **80**, 184105 (2009).
25. B. Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414**, 345 (2001).
26. R.J. Gorte H. Kim, and J.M. Vohs, *J. Power Sources*, **106**, 10 (2002).
27. I. Salzmänn, and R. Resel, *J. App. Cryst.*, **37**, 1029 (2004).

Table des illustrations

Figure 1.1 : Schéma de valorisation du CO ₂ industriel.....	8
Figure 1.2 : Récapitulatif des douze voies de valorisation du CO ₂ , issu du rapport Alcimed .	10
Figure 1.3 : Produits issus de l'électroréduction du CO ₂ dans les liquides ioniques à la surface de différentes électrodes.....	15
Figure 1.4 : Cellule élémentaire d'électrolyse à oxyde solide.....	17
Figure 1.5 : Domaine d'oxoacidité dans les carbonates fondus.....	24
Figure 1.6 : Schéma de principe de la pile MCFC	25
Figure 1.7: Capture de carbone STEP dans laquelle trois électrolyseurs à carbonates fondus en série sont entraînés par un concentrateur photovoltaïque. Le photopotential maximal du Spectrolab CPV est suffisant pour gérer le fonctionnement de trois cellules d'électrolyse de dioxyde de carbone dans Li ₂ CO ₃ fondu en série à 950 ° C	29
Figure 2.1 : Demande d'énergie pour l'électrolyse du CO ₂ (x) et de la vapeur d'eau (+), en fonction de la température dans les conditions standards, avec (tirets) : ΔH, demande totale d'énergie, (ligne continue) : ΔG, demande en énergie électrique et (pointillés) : Q =TΔS, demande de chaleur	52
Figure 2.2 : Enthalpies libres en fonction de la température pour les systèmes de réduction duCO ₂	53
Figure 2.3 : Représentation du pK _d * en fonction de la température	56
Figure 2.4: Diagramme potentiel-oxoacidité pour les carbonates fondus.....	59
Figure 2.5 : Allure générale d'un diagramme potentiel-oxoacidité dans un carbonate alcalin fondu.....	61
Figure 2.6 : Comparaison schématique de l'oxoacidité des trois sels purs à 927 °C pour P (H ₂ O/H ₂) = 1 et P (CO) = 0,1 bar.	63
Figure 2.7 : Effet des pressions de H ₂ O et de H ₂ sur K ₂ CO ₃ pour (a) P (CO) = 10 ⁻¹ bar, (b) P (O ₂) = 1 bar, (c) P (H ₂ O/H ₂) = 1000 et (d) P (H ₂ O/H ₂) = 10 à 927 °C.....	64
Figure 2.8 : Effet de la pression de CO sur Li ₂ CO ₃ pour (a) P (CO) = 10 ⁻¹ bar, (b) P (CO) = 10 ⁻² bar, (c) P (CO) = 10 ⁻³ bar, (d) P (CO) = 10 ⁻⁴ bar et (e) P (H ₂ O/H ₂) =1 à 927 °C.	65
Figure 2.9 : Effet de la température (750 °C, 800 °C et 927 °C) sur Li ₂ CO ₃ pour P(CO) = 10 ⁻¹ bar et P (H ₂ O/H ₂) = 1 et P (O ₂) = 1 bar.....	67

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 2.10 : Influence de la pression de CO dans le cas de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol. %) à 750 °C pour des pressions de CO de (a) 10^{-1} bar, (b) 10^{-2} bar, (c) 10^{-3} bar, (d) 10^{-4} bar et (e) un rapport de pression $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ de 1000.....	69
Figures 2.11: Effet de la température (450 °C, 550 °C et 650 °C) sur $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ pour $P(\text{CO}) = 10^{-2}$ bar et $P(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 1$. (A) Diagramme complet, (B) Zoom sur la zone de réduction.....	72
Figure 3.1 : Première plateforme de mesure de la solubilité du CO_2 basée sur une méthode manométrique.....	95
Figure 3.2 : Seconde plateforme de mesure de la solubilité du CO_2 basée sur une méthode manométrique.....	97
Figures 3.3 : Méthode de détermination de la solubilité avec la première plateforme A.	99
Figure 3.4 : Méthode de détermination de la solubilité avec la seconde plateforme B.....	100
Figure 3.5 : Mesure de la pression en fonction du temps à 650 °C pour Li-K, (carrés) première chute de pression, (losanges) seconde chute de pression, (triangles) troisième chute de pression avec stabilisation.	102
Figure 3.6 : Comparaison des solubilités dans Li-K en fonction de la température. (carré) : valeur de Kanai, (triangles pleins) : solubilités obtenues par la 2 nd e plateforme, (triangles vides) : solubilités apparentes obtenues par la 1 ^{ère} plateforme, (ronds vides) : solubilités calculées par voltampérométrie cyclique de Peelen et Nishina, (ronds pleins) : solubilités de Nishina.	106
Figure 3.7 : Droite d'Arrhenius de la solubilité apparente du CO_2 dans Li-K entre 550 et 750 °C.	108
Figure 3.8 : Solubilités du CO_2 entre 550 et 750 °C en fonction de la température, (triangles vides) solubilités apparentes dans Li-K obtenues de cette étude à l'aide de la première plateforme, (losanges pleins) valeurs dans Li-Na, (losanges vides) valeurs dans Li-Na-K et (ronds pleins) valeurs dans Li-K.	109
Figure 4.1 : Schéma de la cellule électrochimique.....	118
Figure 4.2 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode d'or ($S = 2,1 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à 600°C à 100 mV s^{-1} pour différentes atmosphères, (a) $P(\text{CO}_2) = 1$ bar, (b) $P(\text{CO}_2) = P(\text{air}) = 0.5$ bar, $E_i = 0 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$	124

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 4.3 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $575 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ pour différentes vitesses. $E_i = -0,20 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$. Figure 4.30 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ pour différentes vitesses. $E_i = 0 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ 126

Figures 4.4 : Influence de la vitesse de balayage sur l'évolution de la densité de courant du pic de réduction du CO_2 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (conditions de la figure 4.4). (A) $j_p = f(v)$ et (B) $j_p = f(\sqrt{v})$ 127

Figure 4.5 : Influence de la vitesse sur le potentiel du pic de réduction du CO_2 dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $575 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$, pic (1) de la Figure 4.3. 128

Figures 4.6 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode de disque d'or ($S = 2,1 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $650 \text{ }^\circ\text{C}$: (A) sous $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ bar}$ à (a) $-1,3 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 180 s , (b) $-1,4 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 180 s , (c) $-1,5 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s . $E_i = -1,5 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$; (B) sous $P(\text{CO}_2) + P(\text{air}) = 0,3 + 0,7 \text{ bar}$ à (a) $-1,3 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s , (b) $-1,4 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s , (c) $-1,5 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s . $E_i = 0 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ 130

Figure 4.7 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $\text{CO}_2\text{-Argon (30-70)}$ pour différentes vitesses. $E_i = 0,10 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ 132

Figure 4.8 : Influence de la vitesse sur les courants de pic dans $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $750 \text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 sous $\text{CO}_2\text{-Argon (30-70)}$, (carré) oxydation 4, (triangle) réduction 1. 132

Figures 4.9 : Effet du potentiel de pré-électrolyse : $-1,1 \text{ V}$ ou $-1,2 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s à une électrode l'or dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 135

Figure 4.10 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sous $\text{CO}_2\text{-Argon (20-80)}$ après une électrolyse à $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s (a) contre-électrode non isolée, (b) contre-électrode isolée. $E_i = -1,40 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 137

Figure 4.11 : Voltampérogrammes cycliques dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ après électrolyse à $-1,2 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s sous différentes pressions (a) $\text{CO}_2\text{-Argon (30-70)}$; (b) $\text{CO}_2\text{-Argon (50-50)}$ et $\text{CO}_2\text{-Argon (70-30)}$. $E_i = -1,40 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pour $0,30 \text{ bar}$ et $E_i = -1,35 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pour $0,50$ et $0,70 \text{ bar}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ 138

Figure 4.12 : Voltampérogrammes cycliques dans $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ à une plaque d'or ($S = 2 \text{ cm}^2$) après électrolyse à $-1,1 \text{ V vs. Ag}^+/\text{Ag}$ pendant 360 s sous différentes atmosphères

TABLE DES ILLUSTRATIONS

(a) CO₂-Argon (20-80), (b) CO₂-Argon (30-70) et (c) CO₂-Argon (50-50). $E_i = -1,35$ V vs. Ag⁺/Ag, $v = 100$ mV s⁻¹..... 139

Figure 4.13 : Effet de la température sur Li₂CO₃-K₂CO₃ sous une atmosphère de CO₂-Argon (20-80). Voltampérogrammes cycliques obtenus à une électrode d'or (S = 2cm²) à 100 mV s⁻¹ après une électrolyse à - 1,1 V vs. Ag⁺/Ag pendant 360 s.....140

Figure 4.14 : Effet de la température sur Li₂CO₃-Na₂CO₃ sous une atmosphère de CO₂-Argon (70-30). Voltampérogrammes cycliques obtenues à une électrode d'or (S = 2 cm²) après une électrolyse à -1,1 V vs. Ag⁺/Ag pendant 360 s. $E_i = -1,35$ V vs. Ag⁺/Ag, $v = 100$ mV s⁻¹. ...142

Figure 4.15 : Effet de la température sur Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ sous une atmosphère de 100 % CO₂, P (CO₂) = 1 bar. Voltampérogrammes cycliques enregistrés avec une électrode d'or (S = 2 cm²) après une pré-électrolyse à -1,1 V (360 s) à différentes températures (a) 600 °C, (b) 650 °C et (c) 700 °C. $E_i = -1,35$ V vs. Ag⁺/Ag, $v = 100$ mV s⁻¹. 143

Figure 4.16 : Etude de la vitesse dans Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ à 575 °C sous 100 % CO₂, P CO₂ = 1 bar à une électrode d'or (S = 2 cm²) après pré-électrolyse à -1,2 V pendant 360 s pour différentes vitesses de balayage allant de 10 à 400 mV s⁻¹. $E_i = -1,50$ V vs. Ag⁺/Ag....145

Figure 4.17 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or (S = 2 cm²) dans Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ à 600 °C sous 100 % de CO₂ à 1 bar, après ajout de 10 mg d'oxalates, pour différents potentiels de la borne inférieure de balayage : (a) -1,35 V vs. Ag⁺/Ag, (b) -1,45 V vs. Ag⁺/Ag, (c) -1,55 V vs. Ag⁺/Ag, (d) -1,60 V vs. Ag⁺/Ag et (e) -1,65 V vs. Ag⁺/Ag $E_i = -0,90$ V vs. Ag⁺/Ag, $v = 100$ mV s⁻¹..... 147

Figures 4.18 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or (S = 2 cm²) Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ à 600 °C sous 100 % de CO₂ à 1 bar à 100 mV s⁻¹ (a) après ajout d'oxalates, $E_i = -0,90$ V vs. Ag⁺/Ag (b) après -1,1 V vs. Ag⁺/Ag (360 s), $E_i = -1,50$ V vs. Ag⁺/Ag, (c) après -1,2 V vs. Ag⁺/Ag (360 s), $E_i = -1,35$ V vs. Ag⁺/Ag. (A) sans oxalates, (B) comparaison avec et sans oxalates..... 148

Figure 4.19 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque d'or (S = 2 cm²) dans Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ à 600 °C sous 100 % de CO₂ à 1 bar, après ajout de 10 mg d'oxalates, à différentes vitesses de balayage : (a) 100 mV s⁻¹. (b) 200 mV s⁻¹. (c) 300 mV s⁻¹. (d) 500 mV s⁻¹. $E_i = -0,90$ V vs. Ag⁺/Ag..... 149

Figure 4.20: Schéma hypothétique du mécanisme de réduction électrochimique du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus à la surface d'une électrode d'or pour un pic de réduction et d'oxydation..... 151

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 4.21 : Schéma hypothétique du mécanisme de réduction électrochimique du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus à la surface d'une électrode d'or pour deux pics de réduction et d'oxydation..... 152

Figure 4.22 : Voltampérogrammes cycliques à une plaque de carbone graphique (S = 2,8 cm²) dans Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ à 575 °C sous 100 % de CO₂ (P (CO₂) = 1 bar), à différentes vitesses (a) 10 mV s⁻¹, (b) 20 mV s⁻¹ (c) 50 mV s⁻¹, (d) 100 mV s⁻¹ (e) 200 mV s⁻¹, (f) 300 mV s⁻¹, (g) 400 mV s⁻¹, (h) 500 mV s⁻¹ . E_i = -0,30 V vs. Ag⁺/Ag. 153

Figure 4.23 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode de carbone graphite (S = 2,8 cm²) dans Li₂CO₃-K₂CO₃ à 650 °C sous P totale = 1 bar avec P (Argon)=P (CO₂) =0,5 bar pour différentes vitesses à différentes vitesses (a) 50 mV s⁻¹, (b) 75 mV s⁻¹ (c) 100 mV s⁻¹, (d) 150 mV s⁻¹ (e) 200 mV s⁻¹, (f) 250 mV s⁻¹, (g) 400 mV s⁻¹. E_i = -0,2 V vs. Ag⁺/Ag.3 154

Figure 4.24 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode carbone graphique (S = 2,8 cm²) dans Li₂CO₃-K₂CO₃ à 650 °C sous P totale = 1 bar avec P (Argon) = P (CO₂) =0,5 bar pour différentes vitesses, v à différentes vitesses (a) 100 mV s⁻¹, (b) 200 mV s⁻¹ (c) 300 mV s⁻¹, (d) 100 mV s⁻¹ (e) 200 mV s⁻¹, (f) 300 mV s⁻¹, (g) 400 mV s⁻¹, (h) 500 mV s⁻¹. E_i = -0,2 V vs. Ag⁺/Ag..... 155

Figure 4.25 : Voltampérogrammes cycliques à une électrode de carbone graphique (S = 2,8 cm²) dans Na₂CO₃-K₂CO₃ à 750 °C sous CO₂-Argon (70-30) à différentes vitesses. E_i = -0,55 V vs. Ag⁺/Ag. 156

Table des tableaux

Tableau 1.1 : Densités de courant à différentes pressions lors de la réduction du CO ₂ en CO à la surface d'une électrode d'argent ou de Pd .	13
Tableau 1.2 : Propriétés générales des principaux carbonates alcalins fondus et de leurs eutectiques.	20
Tableau 2.1 : Valeurs calculées des $pK^* = -\log(K^*)$ à différentes températures dans les trois carbonates alcalins fondus purs. Les limites du domaine correspondent au bain saturé d'oxyde alcalin (limite basique) et à la saturation en espèce acide fixée à $P(\text{CO}_2) = 1\text{bar}$.	55
Tableau 2.2 : Domaine d'oxoacidité accessible (pK_d^*) pour des eutectiques de carbonates fondus entre 450 et 750°C.	57
Tableau 3.1 : Trois grandes catégories de méthodes pour la détermination de la solubilité des gaz dans les sels fondus	89
Tableau 3.2 : Valeurs des solubilités de CO ₂ dans les carbonates alcalins, à partir des données de la littérature.	91
Tableau 3.3 : Comparaison des solubilités de CO ₂ , O ₂ , CO et N ₂ dans Li-Na-K d'après la littérature	92
Tableau 3.4 : Solubilités de CO déterminées par thermogravimétrie d'après la littérature	93
Tableau 3.5 : Principales différences entre les deux plateformes expérimentales.	101
Tableau 3.6 : Solubilité du CO ₂ dans Li-K obtenue par électrochimie et calculée d'après la littérature.	105
Tableau 3.7 : Solubilités du CO ₂ dans Li-K entre 550 et 750 °C obtenues à l'aide des deux plateformes et méthodes expérimentales.	106
Tableau 3.8 : Energies de solvation du CO et du CO ₂ en kJ mol ⁻¹ dans divers sels.	109
Tableau 4.1 : Températures de mesure et compositions des gaz utilisés en fonction des eutectiques.	119
Tableau 4.2: Valeurs des potentiels du pic de réduction (1) dans Li-K en fonction de la température, d'après la figure 4.15.	141

Résumé : Approche prévisionnelle de la valorisation électrochimique du CO₂ dans les carbonates alcalins fondus

Ce travail se situe dans le cadre de la valorisation du CO₂ par sa réduction électrochimique en CO par voltampérométrie cyclique dans les carbonates alcalins fondus. Les objectifs principaux sont la détermination théorique des conditions favorables à cette réduction électrochimique dans les carbonates alcalins fondus et l'étude de la faisabilité de cette réduction électrochimique dans des eutectiques binaires et ternaire en conditions expérimentales.

Le mémoire de thèse débute par une étude bibliographique de la valorisation du CO₂ par plusieurs méthodes (douze étudiées), en particulier l'« électrolyse ». Les produits issus de l'électroréduction du CO₂ dépendent principalement de la nature et de la composition de l'électrolyte, de la température et l'(oxo)acidité (pression de CO₂). La réduction est activée à haute température en phase solide ou en phase liquide sous forme de carbonates fondus, ils demandent une température moins élevée. La réduction électrochimique du CO₂ dans les carbonates alcalins conduit à deux produits : CO et C. Le CO a déjà été détecté par chromatographie gazeuse. Le carbone se forme à des potentiels plus négatifs que le CO.

Les diagrammes potentiel-oxoacidité permettent de prévoir le domaine d'existence théorique du CO dans les carbonates purs comme en mélange. Le sel le plus favorable pour l'étude expérimentale est celui qui combine un intervalle confortable d'oxoacidité et une température basse. Parmi les trois sels purs étudiés, le Li₂CO₃ favorise le CO au-delà de 800 °C, les sels de carbonate de sodium et de potassium fondent à des températures trop élevées pour être retenus expérimentalement. Généralement la réduction du CO₂ en CO a lieu du côté oxoacide (pression élevée de CO₂), tandis que la réduction directe du CO₂ en C a lieu en milieu plutôt oxobasique. Le domaine d'existence du CO augmente lorsque la pression de CO diminue ou lorsque la température est augmentée. Du gaz de synthèse est théoriquement obtenu en combinant une pression élevée de vapeur d'eau et une faible pression de CO à une température élevée. La pression de CO est liée à sa formation par électroréduction du CO₂ qui dépend-elle-même de la solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus.

La solubilité du CO₂ dans Li₂CO₃-K₂CO₃ est déterminée par mesure manométrique et augmente avec la température, son enthalpie expérimentale de solvatation est endothermique et est du même ordre de grandeur, une vingtaine de kJ mol⁻¹, que celles rapportées dans la littérature.

La faisabilité expérimentale de la réduction électrochimique du CO₂ en CO dans les sels fondus binaires et ternaire à une électrode d'or et à l'électrode de carbone graphite a été prouvée expérimentalement à des températures supérieures à 550 °C. Un mécanisme réactionnel est proposé, faisant intervenir trois intermédiaires réactionnels possibles, au sein de l'électrolyte ou à l'interface avec l'électrode (C₂O₄²⁻, CO₂⁻ ou C₂O₅²⁻). Le prétraitement de l'électrode par pré-électrolyse améliore la définition des pics. La définition des voltampérogrammes cycliques et l'apparition des différents pics de réduction dépendent fortement des paramètres suivants : nature des eutectiques de carbonates alcalins fondus, oxoacidité, température et traitement de l'électrode de travail. La plupart de ces paramètres a été étudiée thermodynamiquement. Mais tous n'ont pu être confrontés aux prévisions théoriques. L'ajout d'oxalates qui se décomposent en CO dans le milieu réactionnel a permis d'exalter les pics de réduction du CO₂ et d'oxydation du CO, ce qui semble confirmer les hypothèses mécanistiques. La réduction électrochimique du CO₂ en CO est identifiable (système quasi-rapide à lent, contrôlé par la diffusion de la molécule de CO₂), à la fois sans prétraitement de l'électrode d'or, à faible température, et également à l'aide d'un traitement de l'électrode d'or par pré-électrolyse à un potentiel légèrement plus négatif que celui dû à la réduction de CO₂.

Mots clefs : CO₂, Diagramme thermodynamique, Solubilité, Voltampérométrie cyclique, Or.