

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

*ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS*

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
CEMHTI UPR 3079 CNRS

THÈSE

présentée par :

Antonii ZHADAN

soutenue le : 31 Janvier 2022

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Chimie des matériaux

Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus à haute température

THÈSE dirigée par :

Catherine Bessada
Mohammed Malki

Directrice de Recherche, CEMHTI-CNRS, Orléans
Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Pierre Chamelot
Ioana Nuta

Professeur, Université de Toulouse
Chargée de Recherche - HDR, SIMAP-CNRS, Grenoble

JURY :

Annie Pradel
Michel Cassir
Catherine Bessada
Mohammed Malki

Présidente du jury, Directrice de Recherche, ICGM, Montpellier
Professeur, Chimie ParisTech
Directrice de Recherche, CEMHTI-CNRS, Orléans
Professeur, Université d'Orléans

Remerciements

Mes premiers remerciements s'adressent à Mme Catherine Bessada Directrice du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute température et Irradiation (CEMHTI-CNRS UPR 3079) pour m'avoir si bien accueilli au sein du laboratoire au cours des trois dernières années.

Je lui exprime aussi toute ma reconnaissance en tant que directrice de thèse tout comme M. Mohammed Malki, pour m'avoir dirigé et guidé avec attention et gentillesse pendant ces années de thèse. Un grand merci pour votre bonne humeur, pour les discussions diverses et variées, pour votre écoute, et surtout pour vos encouragements et vos remarques qui ont largement contribué à l'aboutissement de cette thèse.

Je remercie Leire del Campo et Vincent Sarou-Kanian, pour leur aide précieuse dans les mesures à haute température et la discussion des résultats. Vous m'avez inspiré et donné des idées intéressantes pour les nouveaux montages adaptés pour ces systèmes pas toujours simples à étudier. Ce projet n'aurait pas été possible sans vous. Je remercie également Aurélien Canizarès et Patrick Simon pour leur aide en Raman, ainsi que pour les discussions autour des résultats. Merci aussi à Sandra Ory pour l'analyse ATG et à Emmanuel Véron pour les mesures de DRX.

Je souhaite également remercier Lionel Cosson et Philippe Melin pour la réalisation des montages expérimentaux pour la conductivité électrique.

Je remercie aussi Ludovic Brutinot, Anne-Marie Heuveline, Géraldine Kazmierczak et Nadege Perrier pour leur aide dans les différentes démarches administratives, ainsi que Marie France Rouillier qui n'est plus au laboratoire aujourd'hui mais qui m'a beaucoup aidé à mon arrivée.

J'adresse un sincère remerciement à M. Pierre Chamelot et Mme Ioana Nuta pour avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse, ainsi qu'aux autres membres du jury, Mme Annie Pradel et M. Michel Cassir d'avoir accepté d'examiner ce travail de recherche.

Je souhaite remercier tous les partenaires de l'ANR et en particulier Michel Cassir, Rodolphe Vuilleumier et Antoine Carof pour les discussions scientifiques et le partage de connaissances au cours de ces trois années de travail collaboratif. Je n'oublie pas bien sûr, Fabrice Gaillard et Zineb Nabyl pour leur aide dans les expériences à haute pression.

Je voudrais adresser mes remerciements également à Aydar Rakhmatullin et Pierre Florian qui m'ont aidé dans l'observation de l' ^{17}O par RMN du solide, et pour les calculs des déplacements chimiques dans les carbonates solides.

J'aimerais remercier aussi tous les membres de l'équipe RMN pour les discussions, leur disponibilité et conseils. J'ai beaucoup appris pendant nos réunions du « café science ». Enfin, je suis très reconnaissant envers mes collègues de bureau qui m'ont supporté pendant ces trois ans ...et surtout pendant la période de rédaction et tous les étudiants du laboratoire avec qui j'ai partagé des SUPER moments !

Je souhaite remercier ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur inconditionnel soutien tout au long de la thèse. Ils ont m'encouragé et inspiré dans tous les moments difficiles.

Merci à tous pour votre soutien et votre compréhension !!!

Дякую !

Table des matières

Introduction	9
Chapitre 1 : Etat de l'art	11
1.1 Le captage et la valorisation du CO ₂	13
1.2 L'électrolyse du CO ₂	15
1.2.1 Description de la MCFC	15
1.3 Généralité sur les carbonates fondus	17
1.3.1 Caractéristiques des carbonates d'alcalins	17
1.3.2 Notion d'oxoacidité : constante d'autodissociation	19
1.3.3 Corrosion des carbonates fondus	21
1.3.4 Solubilité des gaz dans les carbonates fondus	22
1.3.5 Tension de surface, viscosité	27
1.3.6 Propriétés de transport	28
1.3.6.1 Conductivité électrique dans les carbonates fondus	28
1.3.6.2 Coefficients d'autodiffusion dans les carbonates fondus	30
1.3.7 Structure des carbonates d'alcalins	33
1.3.7.1 La spectroscopie Raman	33
1.3.7.2 La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	36
1.3.7.3 Modélisation de la structure dans les carbonates fondus	40
Conclusion.....	43
Références :	45
Chapitre 2 : Techniques expérimentales	53
2.1 Résonance Magnétique Nucléaire	55
2.1.1 Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire.....	55
2.1.2 Les principales interactions en RMN.....	57
2.1.3 RMN à haute température.....	58
2.1.4 RMN à Gradient de Champ Pulsé	65
2.1.5 Protocole de mesures à haute température (RMN)	67
2.1.6 RMN à l'état solide (MAS)	67
2.2 Conductivité électrique	68
2.2.1 Rappels théoriques	68
2.2.2 Conductivité à haute température	69
2.2.3 Calibration de la cellule électrique (facteur géométrique K)	71
2.2.4 Protocole de meures à haute température (Conductivité)	71

2.3	Raman.....	72
2.3.1	L'effet Raman	72
2.3.2	Raman à haute température.....	73
2.4	Préparation des échantillons	74
2.5	Synthèse des verres $K_2CO_3/MgCO_3$	75
	Conclusion.....	77
	Références :	78
Chapitre 3 : Etude de compositions eutectiques dans les différents systèmes de carbonates : (Li_2CO_3/Na_2CO_3 , Li_2CO_3/K_2CO_3 , $Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$).....		81
3.1	Mesures RMN à haute température	83
3.2	Mesures Raman à haute température	91
3.3	Conductivité électrique à haute température	94
3.4	Mesures de coefficients d'autodiffusion par RMN à Gradients de Champ Pulsé (HT PFG NMR)	100
3.5	Viscosité.....	105
3.6	Relation Nernst-Einstein, Facteur de Haven	109
	Conclusion.....	113
	Références :	114
Chapitre 4 : Etude des systèmes binaires fondus Li_2CO_3/Na_2CO_3 et Li_2CO_3/K_2CO_3		117
4.1	Système binaire Li_2CO_3/Na_2CO_3	119
4.2	Système binaire Li_2CO_3/K_2CO_3	124
4.3	Comparaison des deux systèmes binaires Li_2CO_3/Na_2CO_3 et Li_2CO_3/K_2CO_3	128
	Conclusion.....	130
	Références :	131
Chapitre 5 : Etude des verres $K_2CO_3/MgCO_3$ par résonance magnétique nucléaire à l'état solide		133
	Conclusion.....	141
	Références :	142
	Conclusions et perspectives	143

Liste des acronymes

ANR : Agence Nationale de la Recherche

MCEC : Compréhension et optimisation de l'électrolyse du CO₂ à haute température dans les carbonates

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation

ISTO : Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

ENS : Ecole Normale Supérieure

PFG : Pulse Field Gradient

MCFC : Molten Carbonate Fuel Cell

HT : Haute Température

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

RF : Radio Fréquence

MAS : Magic Angle Spinning

Li/Na : Li₂CO₃/Na₂CO₃

Li/K : Li₂CO₃/K₂CO₃

Li/Na/K : Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃

Na/K : Na₂CO₃/K₂CO₃

K/Mg : K₂CO₃/MgCO₃

Introduction

Les travaux de ce mémoire de thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet ANR intitulé MCEC « compréhension et optimisation de l'électrolyse du CO₂ à haute température dans les carbonates » regroupant 5 partenaires académiques : le CEMTHI à Orléans qui étudie la spéciation du CO₂ et la complexation avec des mesures de RMN et la conductivité électrique par spectroscopie d'impédance, l'ISTO qui s'occupe de la synthèse des verres à base de carbonates à haute température/pression, l'ENS qui a pour tâche de caractériser via la modélisation (dynamique moléculaire, Monte Carlo) les carbonates fondus et la solvation ainsi que la solubilité de CO₂, l'IRCP-I2E qui réalise l'analyse et la mise en œuvre de la co-électrolyse de CO₂ et de H₂O dans les carbonates fondus et enfin, le partenaire Mines Paris Tech qui s'intéresse au procédé global avec des simulations de systèmes intégrant l'électrolyse et de la partie économique.

Les carbonates d'alcalins sont utilisés dans les électrolytes des piles à combustible, ou encore pour capturer le carbone grâce à leur capacité à dissoudre le CO₂. Néanmoins la structure, les mécanismes de dissolution du CO₂ ou de conductivité électrique ne sont pas encore bien connus. On manque de données expérimentales pour expliquer clairement les propriétés physiques de carbonates fondus à haute température.

Dans ce cadre, mes travaux de thèse portent essentiellement sur la détermination de la structure et des propriétés de transport dans les carbonates fondus pour différents systèmes.

L'étude des carbonates fondus est un défi expérimental, du fait de leur température de fusion élevée, de leur caractère agressif vis-à-vis de nombreux matériaux, de leur décomposition et leur sensibilité à l'hydratation. Cette expertise nécessite l'élaboration de nouveaux montages expérimentaux au laboratoire, qui permettent d'étudier la structure des carbonates fondus par les spectroscopies RMN et Raman à haute température. D'autre part l'utilisation de la RMN à gradient de champs (HT PFG NMR) pour la mesure des coefficients d'autodiffusion, et la conductivité électrique utilisant une cellule à 4 électrodes nous a permis d'aborder les propriétés de transport de ces milieux fondus.

Cette démarche a été appliquée à 5 compositions eutectiques différentes : Li₂CO₃/Na₂CO₃ (52:48 mol%), Li₂CO₃/K₂CO₃ (40:60 mol%), Li₂CO₃/K₂CO₃ (62:38 mol%), Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ (43.5:31.5:25 mol%) et Na₂CO₃/K₂CO₃ (59:41 mol%) complétées par l'étude des deux systèmes binaires : Li₂CO₃/Na₂CO₃ et Li₂CO₃/K₂CO₃ en fonction de la composition.

Notre démarche a été complétée par l'étude d'un verre de carbonate à température ambiante. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'ISTO, et nous a permis de synthétiser, sous pression, un verre dans le système $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$. L'idée était au départ de comparer la structure du liquide avec celle observée dans un verre issu d'un liquide sous haute pression trempé à basse température.

Ce travail a été effectué au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans sous la direction de Catherine Bessada et de Mohammed Malki.

Ce mémoire débute par une présentation des différentes études réalisées jusqu'à présent sur les propriétés physiques et structurales des carbonates fondus, depuis une démarche expérimentale jusqu'à une démarche plus théorique avec la description des modèles calculés par nos partenaires de l'ENS.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit les différentes techniques expérimentales utilisées : la résonance magnétique nucléaire (RMN), le Raman et la conductivité électrique, ainsi que les différentes évolutions nécessaires pour étudier les carbonates fondus.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des compositions eutectiques : $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (52:48 mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (40:60 mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (43.5:31.5:25 mol%), $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (59:41 mol%) sur une large gamme de température, au-dessus de la température de fusion jusqu'à 1003 K.

Le chapitre 4, porte sur les deux systèmes binaires $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, où nous regardons l'effet de la composition sur la structure du liquide et sur les propriétés de transport à température constante de 1003 K dans ces différents mélanges.

Finalement dans le chapitre 5 nous présentons les résultats obtenus par la résonance magnétique nucléaire sur le verre $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ (50:50 mol%) synthétisé sous pression et nous comparons dans ce dernier chapitre la structure du liquide avec celle observée dans un verre.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1.1 Le captage et la valorisation du CO₂

Le captage et la valorisation du CO₂ deviennent les principales priorités mondiales pour des raisons environnementales et une des voies les plus avantageuses pour une énergie propre, sûre et efficace [1]. L'effet négatif du CO₂ dans l'atmosphère contribue à une augmentation significative de la température de notre planète, qui à son tour, provoque le changement de climat. L'été devient plus chaud, les catastrophes naturelles deviennent plus fréquentes, ces conditions rendant plus d'endroits sur terre inhabitables. Il faut donc agir maintenant afin d'éviter une aggravation de la situation actuelle. Les problèmes à considérer comprennent non seulement les émissions directes de CO₂, mais aussi d'autres émissions de gaz qui provoquent l'effet de serre [2]. En raison de ces difficultés, la question de savoir si la technologie d'utilisation du CO₂ sera bénéfique pour le climat va dépendre de nombreux facteurs dont les plus importants sont :

- 1) La source d'énergie : les technologies d'utilisation du CO₂ peuvent être énergivores. Cette énergie doit être renouvelable, soit directement solaire, soit via des technologies vertes.
- 2) Dimension : afin de faire une différence appréciable dans les flux mondiaux de CO₂, la construction d'une toute nouvelle industrie d'utilisation du CO₂ est nécessaire.
- 3) Permanence : les technologies les plus impactantes seront celles qui éliminent de façon régulière le CO₂ atmosphérique ou déplacent de façon périodique les émissions de CO₂.

L'utilisation du CO₂ comme source de produits chimiques et de combustibles précieux aura un impact extraordinaire dans le futur. Sachant que parmi les 34 Gt de CO₂ émis par an par les activités anthropiques, typiquement dans les cimenteries, seulement 4 Gt (12%) de CO₂ est pratiquement réutilisable (Figure 1) [3].

Comme on voit dans le figure 1, le déploiement des voies de valorisation du CO₂ dépend des conditions économiques et de marché existants. La plupart de ces voies étant actuellement au stade pilote ou démonstrateur. Pour augmenter la quantité du CO₂ réutilisable, des aides au financement ou des mesures incitatives sont nécessaires.

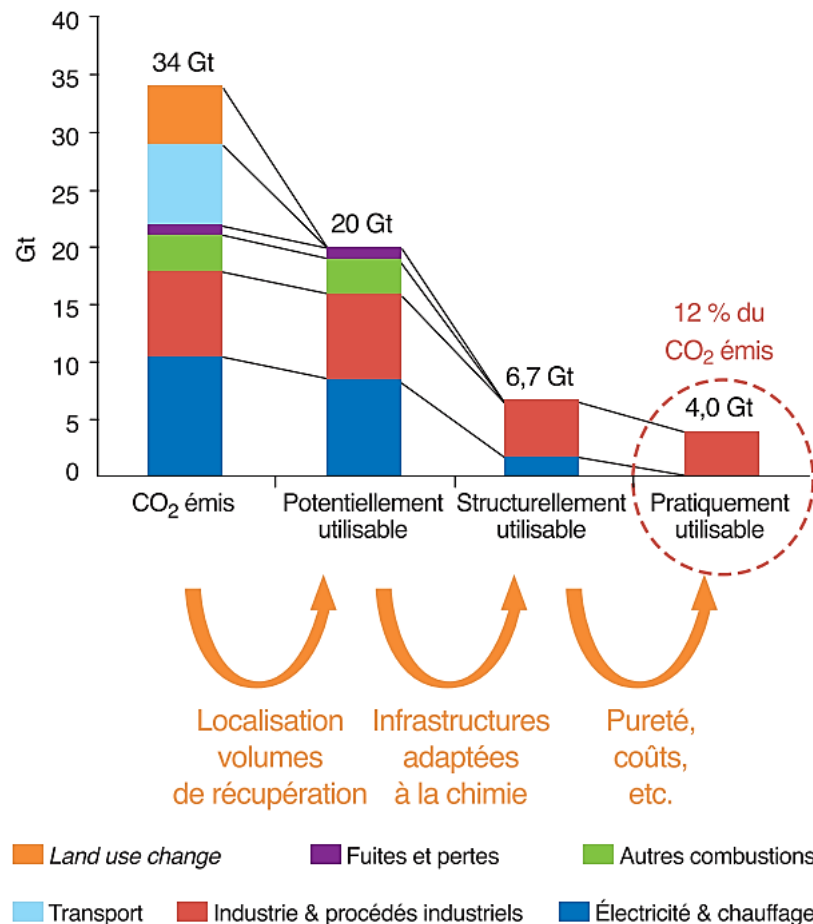


Figure 1 – Utilisation du CO₂ dans le monde [3]

Dans le monde, on peut compter jusqu'à 12 voies de valorisation du CO₂, classifiées selon trois grandes catégories [4] :

- 1) Utilisation du CO₂ directement sans transformation : le CO₂ est souvent utilisé comme solvant réfrigérant dans l'industrie en raison de ses propriétés physico-chimiques.
- 2) Conversion du CO₂ par des procédés biologiques : avec l'aide de la photosynthèse dans les organismes biologiques tels que les algues, le CO₂ peut être utilisé pour la production de glucides, lipides et composés celluloseux.
- 3) Conversion du CO₂ par des procédés chimiques comme la synthèse organique ou inorganique, ou électrochimique.

Parmi les méthodes qui permettent de tirer parti de cette nouvelle source de carburants, l'électrolyse du CO₂ est considérée comme la plus efficace [5], elle permet la transformation du CO₂ par application d'un potentiel ou d'un courant entre deux électrodes afin de réaliser

une réduction électrochimique [6]. Cette méthode utilise l'électricité comme source d'énergie, qui peut être produite par des sources d'énergies renouvelables.

1.2 L'électrolyse du CO₂

Il existe deux types d'électrolyses dans plusieurs milieux réactionnels ou électrolytes : à hautes (> 873 K) et à basses (293 – 333 K) températures [4]. L'électrolyse à basse température peut avoir lieu en phase aqueuse, dans l'eau comme dans les liquides ioniques. A haute température l'électrolyte peut être à base de sels fondus tels les carbonates. L'électrolyse du CO₂ dans les carbonates est utilisé généralement pour produire le carbone amorphe avec une surface spécifique élevée [7], mais aussi pour la conversion du CO₂ dans CO et production de gaz de synthèse ($3\text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) [8]. Chery et al. [8] ont étudié les mécanismes de réduction électrochimique de CO₂ dans CO dans les carbonates fondus par voltamétrie cyclique pour caractériser les espèces présentes dans le bain. A partir de deux pics de réduction C₂ et C₃ sur les voltamogrammes, ils ont évoqué un mécanisme pour la réduction du CO₂ qui est présenté sur la figure 2.

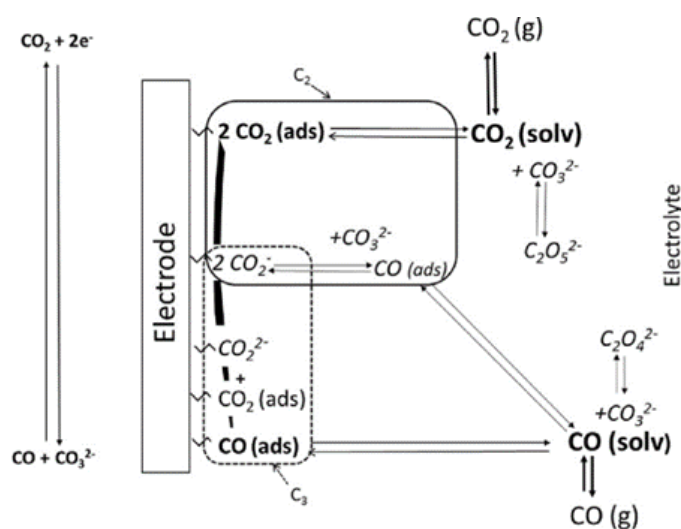


Figure 2 – Mécanisme de réduction électrochimique du CO₂ dans le carbonate fondu proposé par Chery et al. [8]

Comme on peut voir sur le schéma, ce processus se déroule en plusieurs étapes avec la formation des différentes espèces intermédiaires comme CO₂⁻, CO₂²⁻, CO₃²⁻, CO, C₂O₄²⁻, C₂O₅²⁻. Ces espèces « théoriques » nécessitent cependant une confirmation expérimentale.

1.2.1 Description de la MCFC

La pile à carbonate fondu (figure 3), où les carbonates sont utilisés comme électrolytes [9], [10], fonctionne généralement à températures élevées, de 873 à 973 K. L'anode est en nickel

poreux, afin d'éviter le frittage et le fluage mécanique de celle-ci, souvent associé au chrome et/ou l'aluminium. La cathode est en oxyde de nickel lithié poreux, généralement formé par oxydation et lithiation du nickel fritté. L'électrolyte consiste en un mélange eutectique de carbonate de lithium et de potassium ou de carbonate de lithium et sodium. Il a été trouvé que le mélange eutectique Li/K (62:38 mol%) convient pour le fonctionnement à la pression atmosphérique, et que Li/Na (52:48 mol%) est meilleur pour une stabilité de la cathode lorsque la cellule fonctionne à une pression élevée. Aux températures de fonctionnement, le mélange de sels de carbonates est liquide et a une conductivité électrique élevée. L'électrolyte est retenu dans une matrice poreuse γ -LiAlO₂. Cette « tuile » d'électrolyte conduit les ions carbonates de la cathode à l'anode et sépare le combustible et les gaz oxydants.

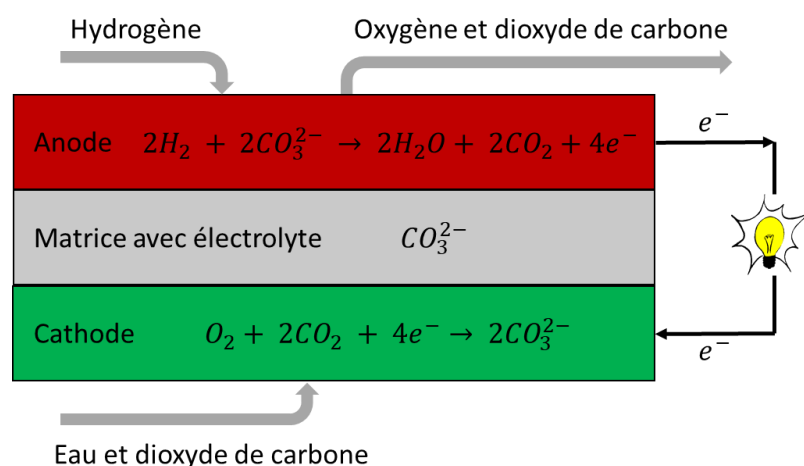
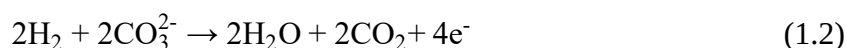


Figure 3 - Principe de fonctionnement de la pile à combustible à carbonates fondus [9], [10]

La réaction totale de cette cellule est la suivante :



A l'anode, l'oxydation de l'hydrogène a lieu par la réaction suivante :



L'oxygène est réduit avec du dioxyde de carbone formant des ions carbonates du côté de la cathode :



Cependant, il y a encore deux problèmes principaux dans cette pile à combustible : la perte d'électrolyte et la dissolution de la cathode. Pendant le fonctionnement, l'électrolyte est consommé principalement en raison de la corrosion et de la vaporisation, ce qui est une cause

majeure réduisant la durée de vie dans les systèmes atmosphériques [11]. La cathode en oxyde de nickel a une solubilité faible mais significative dans l'électrolyte. En effet, l'oxyde de nickel réagit avec le dioxyde de carbone à la cathode et forme ensuite des ions nickel selon la réaction :



Lorsque les ions nickel migrent à travers la matrice d'électrolyte vers l'anode dans des conditions chimiquement réductrices (H_2), le nickel métallique précipite dans l'électrolyte, provoquant finalement le court-circuit interne de la pile à combustible. La dissolution du NiO est l'un des principaux facteurs limitant la durée de vie des cellules dans les systèmes sous pression [11].

Mais en incluant ces facteurs limitant, les piles à carbonates fondus ont une durée de vie de plus de 4 ans et génèrent 60 MW, produisant plus d'énergie électrique au cours des quatre dernières années que toutes autres piles à combustible (> 300 MW) [9]. À la fin de l'été 2017 les piles de Fuel Cell Energy Solutions en Allemagne ont fourni 3 GWh d'électricité et 2 GWh de chaleur pendant au moins 10 ans à l'hôtel Radisson Blue de Francfort [12].

Des dispositifs de ce type ont été également expérimentés dans des systèmes de capture et de stockage du carbone [10]. La pile à carbonate fondu nécessite une alimentation en CO_2 côté cathode (à partir d'un flux riche en CO_2) qui peut être récupéré côté anode avec un haut degré de pureté pour être ensuite stocké ou réutilisé. Très récemment, un grand projet de captage de 60 tonnes / jour de CO_2 a été conclu entre Exxon Mobile & Fuel Cell Energy (à base de carbonates fondus) [13].

1.3 Généralité sur les carbonates fondus

1.3.1 Caractéristiques des carbonates d'alcalins

Les carbonates à haute température sont des sels fondus, des solvants non aqueux et composés ioniques [14]. La structure des sels fondus est celle d'un liquide plus ou moins organisé [15], avec une grande mobilité d'espèces chimiques [14] [16]. De nombreux composés organiques et inorganiques peuvent être dissous dans des sels fondus, et même à des concentrations élevées. Les hautes températures accélèrent les réactions chimiques et provoquent parfois des états d'oxydation inhabituels dans ces milieux [16]. On peut aussi citer d'autres propriétés intéressantes : une conductivité thermique élevée, une bonne stabilité électrochimique, une large gamme de stabilité thermochimique et une bonne conductivité électrique [17]. Ils présentent également des propriétés de transport très intéressantes avec une

viscosité et une densité modérées qui permettent de séparer facilement les produits obtenus du milieu [16].

Les sels fondus sont divisés en deux catégories générales : les sels neutres et oxydants [18]. Les sels neutres comprennent les carbonates d'alcalins et les halogénures [18]. Les sels oxydants comprennent des sels métalliques de différents types : nitrates, nitrites, sulfates, hydroxydes, oxydes métalliques [18]. Dans notre travail on s'est intéressé aux carbonates fondus. Les carbonates purs Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 ont des températures de fusion à 996, 1124 et 1164 K respectivement. Ces sels fondus sont assez stables sur une plage de température de 673 à 1273 K [19]. Les mélanges eutectiques de ces carbonates fondent à des température plus basses. La figure 4 montre les différents diagrammes de phases des carbonates d'alcalins obtenus par le logiciel factstage.

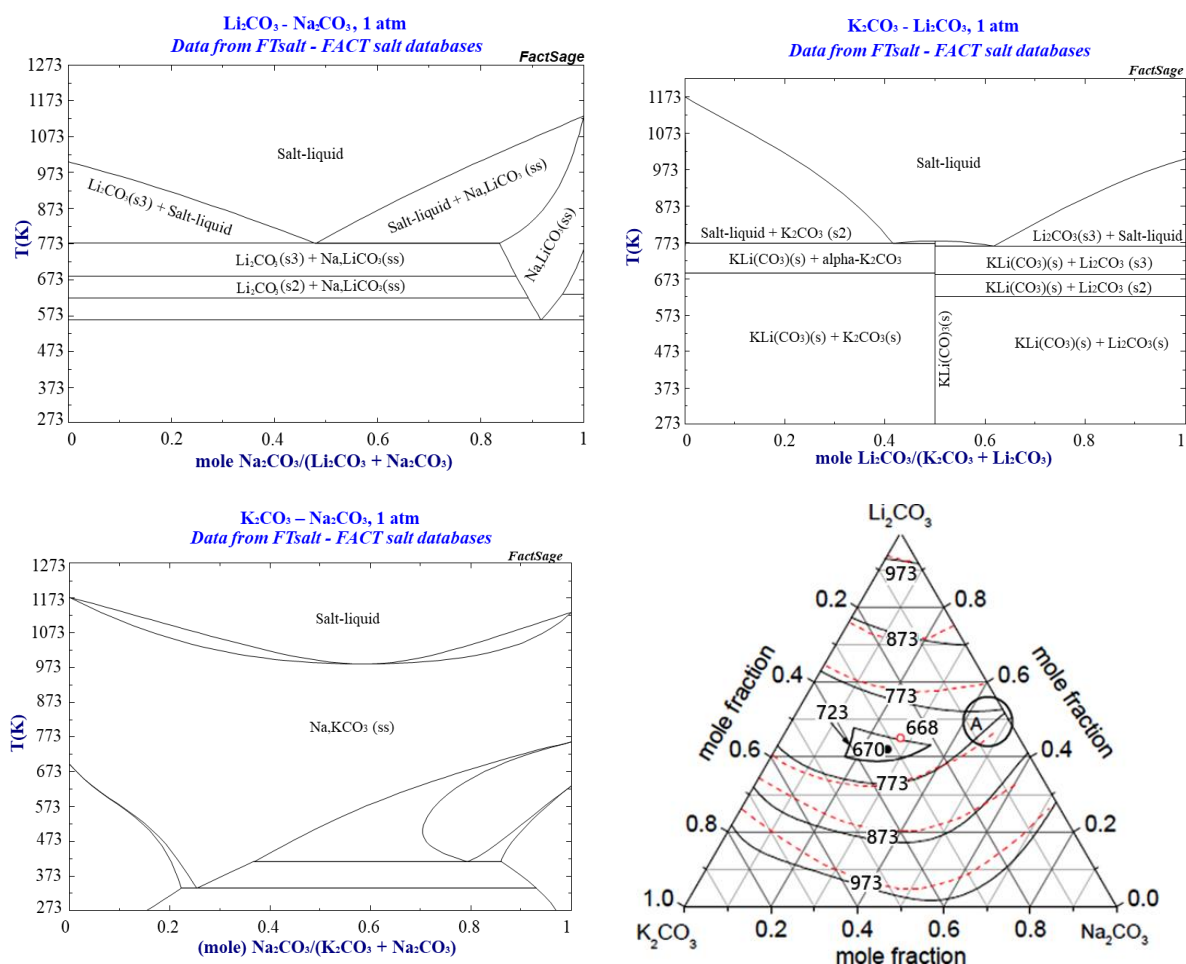


Figure 4 - diagrammes de phases des carbonates alcalins obtenus à l'aide du logiciel factstage

Dans ces systèmes, cinq eutectiques sont à considérer :

- le mélange eutectique Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) avec une température de fusion la plus basse (670 K),
- Na/K (59:41 mol%) qui fond à 983 K.
- Li/K (62:38 mol%), Li/K (40:60 mol%) et Li/Na (52:48 mol%) avec des températures de fusion de 758, 768 et 771 K respectivement.

Toutes ces différentes compositions de carbonates ont des propriétés physico-chimiques intéressantes, comme par exemple l'oxo-acidité.

1.3.2 Notion d'oxoacidité : constante d'autodissociation

Les réactions électrochimiques ou chimiques dans les carbonates fondus dépendent fortement de l'acidité du système [20].

Dans les sels fondus, l'acidité est définie par la théorie de Lux-Flood [21] selon laquelle un accepteur d'ions oxyde est un acide et un donneur d' O_2^{2-} est une base :



Pour les carbonates fondus, CO_2 est acide et CO_3^{2-} est une base. A partir de cette réaction (5) on peut déterminer le niveau d'oxoacidité :

$$pO^{2-} \leftrightarrow -\log [a(O^{2-})] \quad (1.6)$$

où $a(O^{2-})$ est l'activité de O^{2-} .

L'autodissociation des carbonates fondus peut être décrite par l'équation 7 :



Avec une constante d'équilibre K^* :

$$K^* = \frac{a(M_2O) \cdot P(CO_2)}{a(M_2CO_3)} = \exp\left(\frac{\Delta_f G^\circ(M_2CO_3(l)) - \Delta_f G^\circ(M_2O(s)) - \Delta_f G^\circ(CO_2(g))}{RT}\right) \quad (1.8)$$

où $a(M_2O)$ et $a(M_2CO_3)$ sont les activités des espèces correspondantes et $P(CO_2)$ est la pression partielle de dioxyde de carbone. Pour calculer la valeur de la constante de dissociation dans les carbonates fondus, il faut connaître les valeurs standards de l'énergie de Gibbs $\Delta_f G^\circ$ pour toutes les espèces présentes dans le sel fondu. Le domaine d'acidité est limité sur la partie acide par la saturation en CO_2 (arbitraire à 1 bar) et sur la partie basique par la précipitation des oxydes M_2O les plus stables [20].

Dans le cas d'un carbonate fondu pur, l'expression de K^* est simplifiée en K_d^* car l'activité du sel fondu M_2CO_3 ($a(M_2CO_3)$) est égale 1 et cette constante ne dépend que de la température, on obtient alors :

$$K_d^* = a(M_2O) \cdot P(CO_2) = K^* \cdot a(M_2CO_3) \quad (1.9)$$

Les valeurs pK^* trouvées dans la littérature [22], [23] sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Valeurs des $pK^* = -\log(K^*)$ à différentes températures dans les carbonates fondus purs.

T(K)	$pK^*(Li_2CO_3)$	$pK^*(Na_2CO_3)$	$pK^*(K_2CO_3)$
1023	3.04	-	-
1173	2.35	6.99	11.99

pK^* diminue avec l'augmentation de la température et on note la dépendance suivante :

$$pK^*(Li_2CO_3) < pK^*(Na_2CO_3) < pK^*(K_2CO_3) \quad (1.10)$$

Le carbonate de potassium a le plus grand domaine d'oxo-acidité. A 1173 K, 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, mais la température de fusion reste trop élevée pour pouvoir utiliser ce carbonate pur. Pour ces raisons il a été décidé d'utiliser des compositions eutectiques de systèmes binaires avec des températures de fusion plus faibles afin de minimiser les risques de dégradation des matériaux mais aussi pour des raisons économiques.

Dans le cas d'un mélange de carbonates fondus, l'activité n'est pas égale à 1. Dans ce cas, la constante d'auto-ionisation K_d^* est définie par la relation suivante :

$$K_d^* = a(M_2O) \cdot P(CO_2) = K \cdot a(M_2CO_3) \quad (1.11)$$

Les valeurs d'oxo-acidité [20], [24], [25], [26], [27], [28] sont reportées dans le tableau 2.

Tableau 2 - Valeurs d'oxo-acidité dans les différentes compositions de carbonates fondus.

T(K)	Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	Li/K (62:38 mol%)	Li/K (40:60 mol%)	Li/Na (52:48 mol%)	Na/K (56:44 mol%)
723	8.26	-	-	-	-
773	7.25	7.25	7.6	-	-
823	6.37	6.36	6.7	6.37	-
873	5.6	5.58	5.91	5.59	-
923	4.92	4.89	5.22	4.91	-
973	4.31	4.28	4.59	4.3	-
1023	3.41	3.37	3.67	3.39	9.14

Comme pour les carbonates purs, la constante diminue avec l'augmentation de la température. Le maximum est observé pour le mélange eutectique Na/K (56:44 mol %) à 1023 K. Mais la composition la plus favorable est le point eutectique Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%), avec une plus faible température de fusion et une constante d'oxo-acidité plus élevée.

1.3.3 Corrosion des carbonates fondus

Les carbonates fondus sont très corrosifs [29]. Ils peuvent réagir avec les métaux [30] et les matériaux céramiques [31], [32]. Ce qui crée des difficultés dans leur analyse et leur utilisation, et nécessite une sélection rigoureuse des matériaux « inertes » ainsi que des conditions de température.

Wyatt et al. [30] ont étudié la corrosion des métaux comme le rhodium, ruthénium, platine, palladium, or, argent et l'acier inoxydable dans le sel Li/K (62/38 mol%) à 923 K sous mélange gazeux (68% H₂, 17% CO₂ et 15% H₂O) pendant 100 heures. A la fin de l'expérience, les échantillons n'avaient pas de changement de poids significatifs sauf l'acier inoxydable. Plus tard, le test a été répété pour le platine et l'argent mais dans une atmosphère oxydante (50% CO₂, 50% air). Dans ces conditions, l'argent s'était visiblement dissous dans le carbonate et une partie s'était déposée au fond du creuset. L'échantillon de platine avait changé de couleur, et lorsqu'il a été étudié par XPS, sur la couche de surface Li₂PtO₃ a été détecté. Par conséquent, lors de l'utilisation de ces métaux, il faut faire attention à l'atmosphère gazeuse utilisée pour limiter la corrosion.

Du côté de la céramique, Ostrovskaia et al. [31] montrent que le carbonate de lithium peut réagir avec le nitrure de bore (BN) à 923 K sous atmosphère d'azote. Les produits de réaction sont le borate de lithium et la cyanamide.

Gàl et al. [32] ont étudié les réactions de mélanges de carbonates alcalins avec l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) sous CO_2 et air jusqu'à 1273 K. Ils ont constaté qu'à 1073 K, Al_2O_3 réagit avec le carbonate de lithium avec la formation de la meta-aluminate (MAIO_2).

1.3.4 Solubilité des gaz dans les carbonates fondus

Avant de commencer à travailler avec les carbonates fondus il faut bien connaître la solubilité de différents gaz dans ces sels, comme CO , O_2 , N_2 et CO_2 .

La difficulté pour obtenir de bonnes valeurs de solubilité est très variable selon les méthodes utilisées, et provoque une dispersion des données expérimentales trouvées dans la littérature. Par conséquent, il a été décidé de diviser les méthodes de mesure de la solubilité des gaz dans les sels fondus en trois catégories [33] : cryométrie, élution et absorption.

Les techniques de cryométrie sont basées sur la méthode de trempe, qui mesure la quantité de gaz dissous dans le sel, libéré pendant la congélation de la masse fondue. Mais, elle ne permet pas d'analyser les systèmes dont la solubilité des gaz est inférieure à 10^{-4} mol %.

L'élution analyse la quantité du soluté gazeux éliminé à partir d'une solution saturée. Le soluté est épuré de la solution saturée par un déplacement hors équilibre à l'aide d'un second gaz qui s'appelle « gaz vecteur » avec l'utilisation de colonnes à bulles. Ensuite, le mélange gazeux obtenu est analysé à l'aide de méthodes analytiques (spectrométrie de masse, chromatographie gazeuse). Cette méthode nécessite que les sels fondus soient obligatoirement saturés en soluté gazeux sinon les valeurs obtenues sont des concentrations.

Pour l'absorption, la solubilité est déterminée par l'observation des variations de propriétés dans la phase gazeuse (volumétriques ou manométriques) et dans la phase liquide (gravimétriques, électrochimiques). Par conséquent, cette catégorie comprend différentes techniques telles que volumétrie, manométrie, thermogravimétrie, voltampérométrie et spectroscopie d'impédance. Avec ces méthodes, il faut être sûr que le soluté gazeux ne réagit pas avec le mélange analysé. Aussi toutes les mesures doivent être réalisées à volume et température constants.

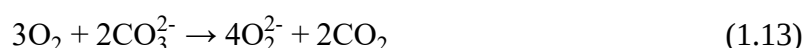
Les solubilités de CO , N_2 , O_2 dans les carbonates fondus ont été mesurées en 1980 par Appleby et al. [34] avec une technique thermogravimétrique. Les valeurs de la solubilité pour

ces trois gaz sont reportées dans le tableau 3 avec les différentes compositions de carbonates fondus à différentes températures. La solubilité de CO, N₂, O₂ augmente avec la température quelle que soit la composition du sel. L'oxygène est plus soluble dans les carbonates que l'azote et monoxyde de carbone.

Tableau 3 - Solubilité de CO, N₂ et O₂ dans les carbonates fondus

Composition	Température (K)			
	973	1023	1073	1123
Solubilité du CO 10 ⁻⁴ (mol·L ⁻¹ ·atm ⁻¹)				
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	0.86 ± 0.10	1.3 ± 0.10	1.75 ± 0.09	2.82 ± 0.18
Li/K (42.7:57.3 mol%)	-	3.25 ± 0.22	4.54 ± 0.39	5.36 ± 0.22
Li/Na (53.3:46.7 mol%)	-	3.04 ± 0.24	3.68 ± 0.20	5.61 ± 0.20
Na/K (58:42 mol%)	-	-	13.3 ± 0.90	20.10 ± 1.60
Li ₂ CO ₃	-	-	0.59 ± 0.09	2.25 ± 0.36
Solubilité du N ₂ 10 ⁻⁴ (mol·L ⁻¹ ·atm ⁻¹)				
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	0.69 ± 0.08	1.26 ± 0.07	1.34 ± 0.10	1.71 ± 0.11
Solubilité du O ₂ 10 ⁻⁴ (mol·L ⁻¹ ·atm ⁻¹)				
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	2.52 ± 0.24	5.1 ± 0.08	8.47 ± 0.22	15.1 ± 0.53
Li/K (42.7:57.3 mol%)	4.18 ± 0.35	6.16 ± 0.19	14.00 ± 0.80	25.90 ± 1.60
Li/Na (53.3:46.7 mol%)	-	3.57 ± 0.61	5.57 ± 0.27	8.36 ± 0.46
Na/K (58:42 mol%)	-	13.11 ± 0.60	14.15 ± 0.88	23.53 ± 1.86
Li ₂ CO ₃	-	1.68 ± 0.18	5.92 ± 0.25	10.30 ± 0.38

Le maximum de solubilité pour O₂ est obtenue dans le mélange Li/K (42.7:57.3 mol%). Ce processus peut être décrit par 2 équations :



Les réactions (12) et (13) pourraient s'expliquer par la décomposition du carbonate fondu et la formation des anions superoxides dans le mélange. La plus haute température provoque une augmentation de la solubilité de O_2 qui, à son tour, va favoriser la décomposition du sel fondu. A la même température, on peut classer la solubilité de l'oxygène dans les différents mélanges de carbonates d'alcalins : $\text{Li/K (42.7:57.3 mol\%)} > \text{Na/K (58:42 mol\%)} > \text{Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol\%)} > \text{Li} > \text{Li/Na (53.3:46.7 mol\%)}$.

Dans le cas du monoxyde de carbone, le maximum de solubilité est observé pour la composition $\text{Na/K (58:42 mol\%)}$. 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 (1.14) ou avec l'anion CO_2^{2-} (1.15). L'augmentation de la température déplacerait ces équilibres vers la droite. Pour le CO, la dépendance de la solubilité sur la composition n'est pas la même que pour l' O_2 . Elle augmente dans l'ordre suivant : $\text{Na/K (58:42 mol\%)} > \text{Li/K (42.7:57.3 mol\%)} > \text{Li/Na (53.3:46.7 mol\%)} > \text{Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol\%)} > \text{Li}$.

Une étude plus récente de la solubilité du CO_2 a été faite par Meléndez-Ceballos et al. [35] avec la technique manométrique. Ils ont mesuré la solubilité du CO_2 dans les compositions eutectiques : $\text{Na/K (56:44 mol\%)}$, $\text{Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol\%)}$, $\text{Li/Na (52:48 mol\%)}$ et $\text{Li/K (62:38 mol\%)}$ à différentes températures jusqu'à 1123 K. L'écart des compositions est lié à la plage de température dans les diagrammes de phase. Le tableau 4 montre les résultats des mesures.

Tableau 4 - Solubilité du CO₂ dans les compositions eutectiques : Na/K (56:44 mol%), Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%), Li/Na (52:48 mol%) et Li/K (62:38 mol%) [35]

Température (K)	723	773	823	873	923	1023	1073	1123
Composition	Solubilité 10 ⁻² (mol·L ⁻¹ ·atm ⁻¹) ± 0.5							
Na/K (56:44 mol%)	-	-	-	-	-	0.8	0.9	3.5
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	2.7	2.7	2.1	-	2.3	-	-	-
Li/Na (52:48 mol%)	-	-	4.1	6.0	11.2	-	-	-
Li/K (62:38 mol%)	-	-	8.5	10.4	16.9	-	-	-

Ces auteurs ont remarqué l'augmentation de la solubilité du CO₂ avec la température dans les compositions Na/K (56:44 mol%), Li/Na (52:48 mol%) et Li/K (62:38 mol%). Pour le mélange Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) aucune dépendance avec la température n'a pas été observée. Les valeurs maximales ont été trouvées pour les deux compositions Li/Na (52:48 mol%) et Li/K (62:38 mol%). Ils notent aussi que la solubilité augmente avec la teneur en Li₂CO₃ (figure 5(a)). Mais aucune influence du Na₂CO₃ et K₂CO₃ n'a été trouvée (figure 5(b)). Meléndez-Ceballos et al. [35] ont remarqué que Li₂CO₃ joue un rôle majeur dans la stabilisation des molécules complexes qui peuvent stocker plus de CO₂ au sein des carbonates.

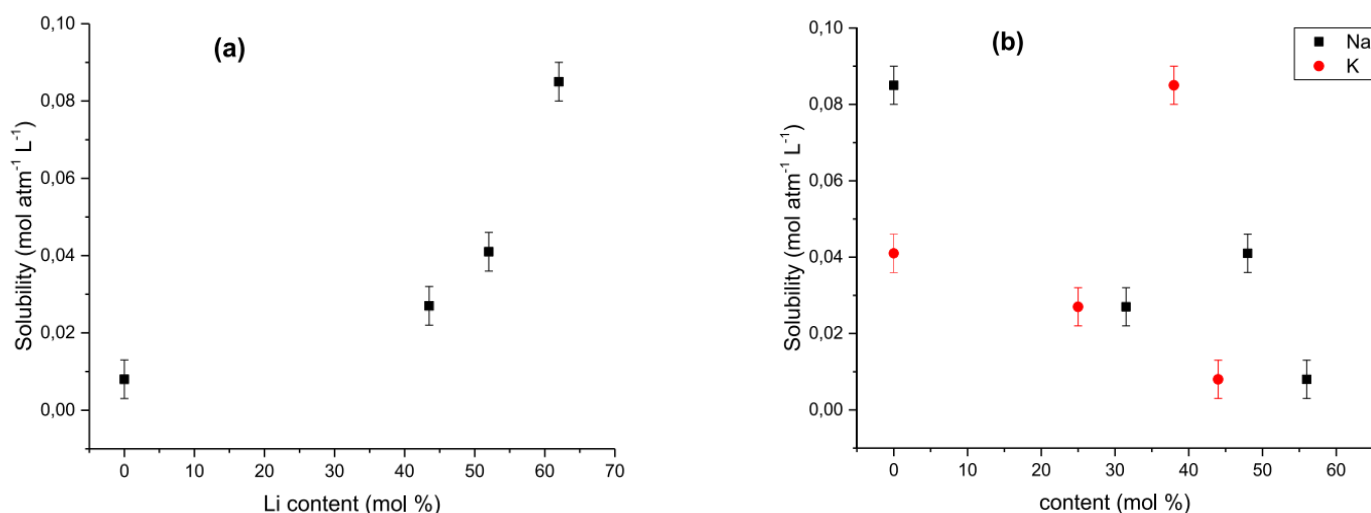


Figure 5 - Dépendance de la solubilité en fonction de la teneur en Li₂CO₃ (a) et de la teneur en Na₂CO₃ et K₂CO₃ (b) 50 K au-dessus de la température de fusion [35]

Le Tableau 5 montre les valeurs de solubilité du CO₂ dans des eutectiques de carbonates d'alcalins, obtenues par différentes techniques. Par rapport au CO et O₂, les valeurs de la solubilité du CO₂ sont cent fois plus élevées, quelle que soit la technique expérimentale utilisée.

Le tableau 6 montre les solubilités du CO₂ dans d'autres sels fondus nettement moins élevées que dans les carbonates fondus.

Tableau 5 – Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus

Technique expérimentale	Composition des carbonates fondus	T (K)	Solubilité 10⁻²(mol·L⁻¹·atm⁻¹)	Référence
Elution	Li/K (38:62 mol%)	1079	21.2	Kanai et al. (2013) [36]
Manométrie	Na/K (42:58 mol%)	1073	18.3	Claes et al. (1996) [37]
Elution	Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	974	20.2	Kanai et al. (2013) [36]
Titration Potentiometrique	Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	973	9.5	Claes et al. (1999) [38]
Spectroscopie d'impédance	Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	973	12	Broers et al. (1969) [39]
Manométrie	Na/K (56:44 mol%)	1123	3.5	A. Meléndez- Ceballos et al. [35]
Manométrie	Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	923	2.3	A. Meléndez- Ceballos et al. [35]
Manométrie	Li/Na (52:48 mol%)	923	11.2	A. Meléndez- Ceballos et al. [35]
Manométrie	Li/K (62:38 mol%)	923	16.9	A. Meléndez- Ceballos et al. [35]

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) [36]. Cette technique donne des résultats plus élevés car 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 la mesure est réalisée trop rapidement, l'équilibre de saturation n'étant pas atteint pour la mesure par trempe. La solubilité du CO₂ dans les carbonates alcalins augmente avec la température. Dans la littérature [35], [37], [38] cet effet s'expliquerait par déplacement de l'équilibre vers la droite dans l'équation (1.17).



Tableau 6 - Solubilité du CO₂ dans d'autres sels fondus

Technique expérimentale	Composition des sels fondus	T (K)	Solubilité 10 ⁻² (mol·L ⁻¹ ·atm ⁻¹)	Référence
Radiotracer	Na ₃ AlF ₆	1273	9.9·10 ⁻²	Numata et al. (1984) [40]
Manométrie	LiF/Li ₂ CO ₃ (50:50 mol%)	973	5.7·10 ⁻²	Shi et al. (2016) [41]
Elution	NaNO ₃	623	1.07·10 ⁻⁴	Sada et al. (1981) [42]
Elution	NaNO ₃ /RbNO ₃ (50:50 mol%)	623	1.18·10 ⁻⁴	Sada et al. (1981) [42]
Elution	NaCl/KCl (50:50 mol%)	1273	8.17·10 ⁻⁴	Sada et al. (1981) [42]

1.3.5 Tension de surface, viscosité

Tableau 7 – Densité et tension superficielle dans les carbonates fondus [43], [44]

Composition	Température (K)	
	923	1100
	Densité (kg·m ⁻³)	
Li/Na (52:48 mol%)	1969	1900
Li/K (62:38 mol%)	1935	1863
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	1977	1897
	Tension de surface (m·Nm ⁻¹)	
Li/Na (52:48 mol%)	235.6	225
Li/K (62:38 mol%)	205.2	193
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	211	200

Les propriétés physiques (tension de surface, viscosité) pourraient affecter la solubilité du CO₂ dans les sels. Ces paramètres ont été étudiés par Kojima et al. [43], [44] (tableau 7) en utilisant la technique de pression de bulle maximale [45].

La densité de la masse fondue a été obtenue à partir de la différence entre les pressions maximales des bulles mesurées à différentes profondeurs du capillaire dans le sel fondu. La tension de surface a été calculée à partir de la pression de la bulle maximale mesurée à la surface de la masse fondue, du rayon interne du capillaire et de la densité du sel fondu, en utilisant l'équation de Schrödinger [46]. La densité et la tension de surface varient légèrement avec la composition des carbonates fondus et la température. Les valeurs les plus élevées sont observées pour la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%).

1.3.6 Propriétés de transport

1.3.6.1 Conductivité électrique dans les carbonates fondus

La conductivité électrique dans les carbonates d'alcalins fondu a été mesurée récemment par Kojima et al [47], [43], [44]. Les mesures ont été effectuées par une technique à deux électrodes et en spectroscopie d'impédance électrochimique en utilisant une interface électrochimique Solatron 1186 et un analyseur de réponse en fréquence Solatron 1170. La gamme de fréquences des mesures d'impédance était de 10 Hz à 10 kHz. Les cellules de conductance utilisées pour les mesures étaient en alumine de haute pureté. Elles ont été calibrées à l'aide de matériaux standard : KNO₃ et NaCl fondus.

La conductivité des différents mélanges des carbonates d'alcalins Li₂CO₃-M₂CO₃ (M: Na, K, Rb et Cs) et Na₂CO₃-N₂CO₃ (N: K, Rb et Cs) dans l'état fondu a été mesurée jusqu'à 1200 K [47]. Ces expériences ont été faites pour étudier la relation entre la conductivité et la taille des cations alcalins (Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ et Cs⁺). Les résultats de la figure 6 montrent que la conductivité électrique des carbonates d'alcalins diminue avec l'augmentation du rayon ionique de M ou N, lorsqu'il y a un pourcentage plus élevé de carbonate avec un métal d'un rayon cationique plus grand.

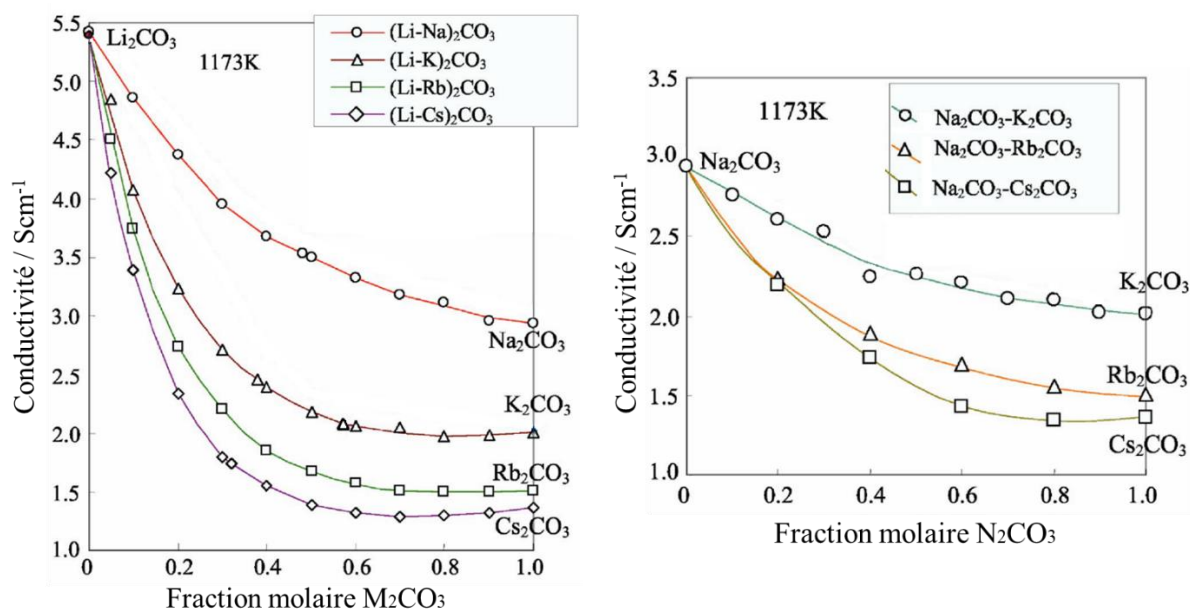


Figure 6 – Conductivité électrique des carbonates d’alcalins $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-M}_2\text{CO}_3$ (M : Na, K, Rb et Cs) et $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-N}_2\text{CO}_3$ (N : K, Rb et Cs) [47]

Dans le système ternaire Li/Na/K, Kojima et al. [43] ont montré (Figure 7) un maximum de la conductivité pour le plus petit pourcentage de carbonate avec un grand rayon cationique. Li_2CO_3 a la conductivité électrique la plus élevée.

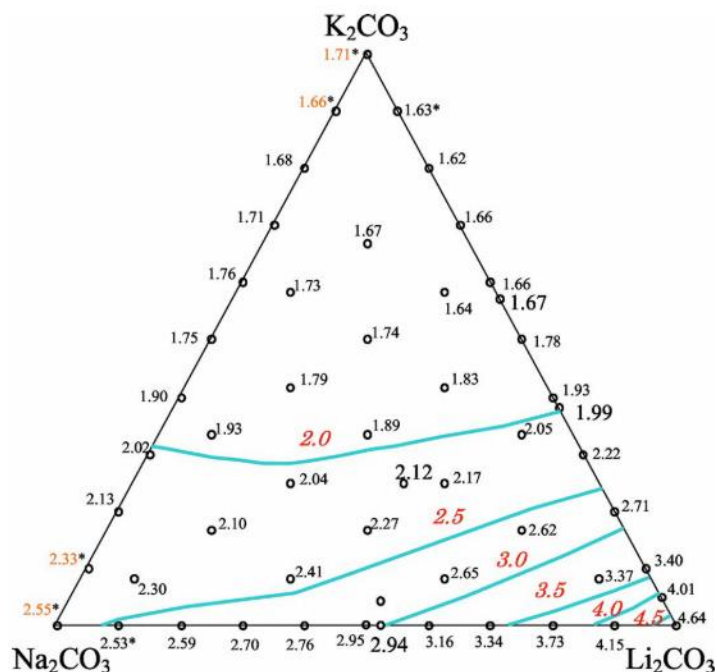


Figure 7 - Conductivité électrique dans le système ternaire Li/Na/K à 1073 K (Scm^{-1}) [43]

La mesure de la conductivité électrique dans les carbonates alcalino-terreux Na/K/Ca (33,3:33,3:33,3 mol%), Na/K/Ca (25:25:50 mol%) et K/Ca (50:50 mol%) à haute température

a été effectuée au laboratoire CEMHTI en collaboration avec Fabrice Gaillard avec le système à 4-electrodes [48]. L'avantage de ce système réside dans le fait qu'il réduise fortement les effets de polarisation à l'interface échantillon/électrode par rapport au système à deux électrodes [49].

Toutes les compositions étudiées ont montré (figure 8) des conductivités électriques élevées changeant très peu avec les mélanges. La composition avec la conductivité la plus faible est K/Ca (50:50 mol%), soit 2,5 fois moins que pour le mélange eutectique Li/Na/K. La diminution de la conductivité reste cependant plus faible lorsqu'on ajoute les cations divalents que lorsqu'on ajoute du potassium. Dans les mélanges de carbonates fondus sans Li, l'ajout de calcium provoque aussi une diminution de la conductivité. Les carbonates à base de potassium et de calcium ont donc la conductivité la plus faible : plus le cation est petit, plus la conductivité est élevée.

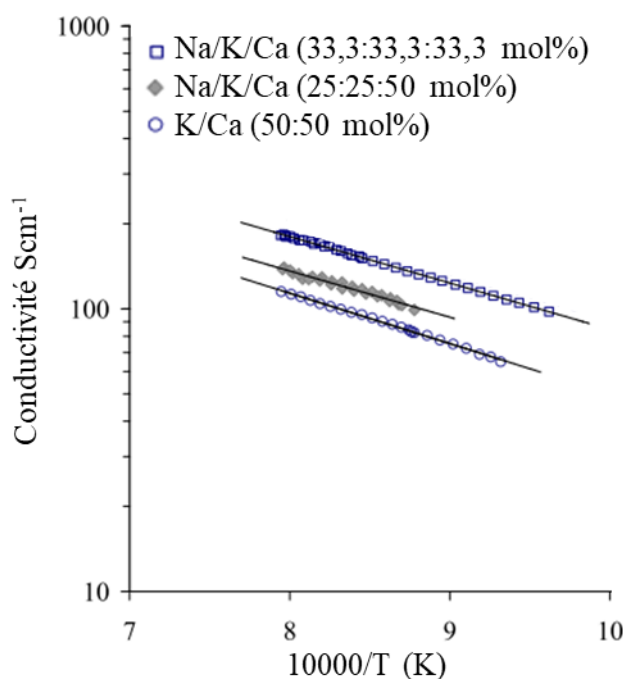


Figure 8 – Conductivité électrique des carbonates alcalino-terreux [48]

1.3.6.2 Coefficients d'autodiffusion dans les carbonates fondus

Pour une meilleure compréhension des propriétés de transport, les coefficients de diffusion ont été mesurés par Spedding et al. [50], [51], [52] avec l'utilisation de la technique de radiotraceur [51] spécialement adaptée pour les sels fondus à haute température. Toutes les mesures ont été faites sous 1 atm de CO_2 .

Dans ce montage un sel radioactif est placé dans un capillaire de « palau » (80% Au/20% Pd) et plongé dans le même sel fondu non radioactif. Après un temps de diffusion choisi, le capillaire est refroidi et solidifié, puis est découpé en différentes tranches où la radioactivité est comptée. Cette méthode est précise mais difficile à utiliser. Elle nécessite l'utilisation d'espèces radioactives avec une demi-vie non négligeable.

Les coefficients de diffusion ont été mesurés pour les ions Na^+ , K^+ et CO_3^{2-} dans les carbonates d'alcalins purs [51], dans les systèmes binaires Li/Na, Li/K, Na/K [50] et dans le système ternaire Li/Na/K [51]. Ces mesures ont été effectuées à l'état fondu, à partir de 693 K pour le point eutectique Li/Na/K et jusqu'à 1335 K pour Na_2CO_3 pur. Les coefficients obtenus pour les carbonates purs et les différentes compositions eutectiques sont présentés dans la figure 9.

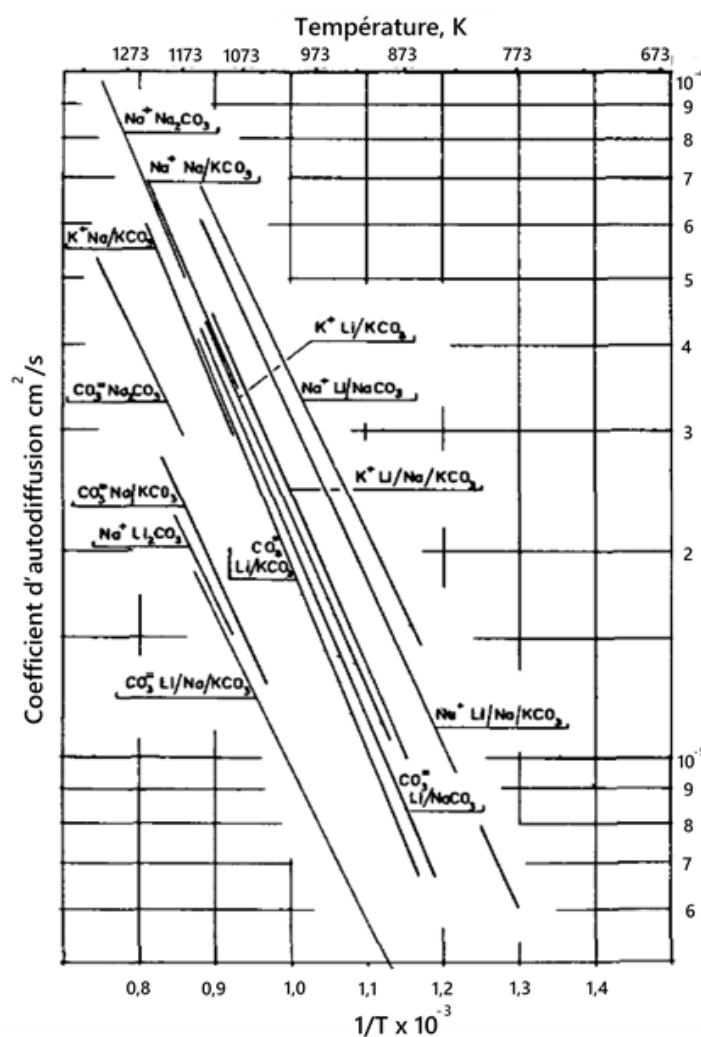


Figure 9 – Graphiques d'Arrhenius des coefficients de diffusion de différents ions dans les carbonates d'alcalins et leurs points eutectiques [50].

On voit que pour les différentes compositions de carbonates, la diffusion est inversement proportionnelle au rayon ionique. Cela dépend aussi beaucoup de la température : plus on est à haute température, plus la mobilité des anions augmente. L'ion CO_3^{2-} a une faible mobilité dans les eutectiques Na/K, Li/Na/K et Na_2CO_3 pur, mais cette mobilité est presque doublée dans les compositions eutectiques Li/K et Li/Na. Enfin, il convient de remarquer que les écarts positifs dans les données de diffusion du traceur semblent être les plus marquées lorsque les cations dans les mélanges binaires sont de tailles assez différentes, par exemple l'ion lithium et l'ion potassium.

Spedding et al [52] ont examiné le système binaire Li/Na. L'influence de la composition sur les coefficients de diffusion Na^+ et CO_3^{2-} a été étudiée à deux températures : 1123 et 1173 K (figure 10). Les coefficients de diffusion pour le cation sodium et l'anion carbonate aux températures indiquées ne changent pas linéairement avec la composition. Le maximum de diffusion pour le cation et l'anion sont observés à la composition eutectique Li/Na (52/48 mol%).

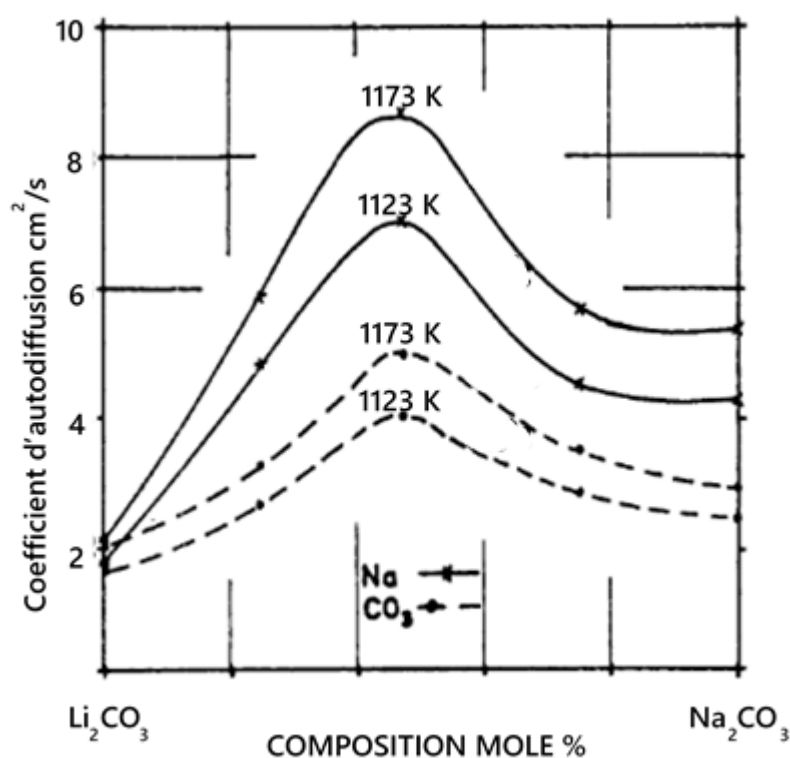


Figure 10 – Coefficients de diffusion de Na^+ et de CO_3^{2-} dans le système Li_2CO_3 - Na_2CO_3 [52]

Pour expliquer les mécanismes de transport, il faut bien connaître la structure des carbonates fondus et quelles espèces sont présentes dans le mélange.

1.3.7 Structure des carbonates d'alcalins

1.3.7.1 La spectroscopie Raman

Itoh et al. [53] ont utilisé la spectro-électrochimie Raman *In Situ* pour observer les espèces d'oxygène sur des électrodes d'or dans les carbonates fondus à haute température. Ils ont obtenu des spectres Raman (Figure 11) sur une surface d'or partiellement plongée dans Li/K (62:38 mol%) et Li_2CO_3 sous atmosphère d'oxygène gazeux ($\text{O}_2/\text{CO}_2 = 90/10$) à 923 K et 1123 K respectivement.

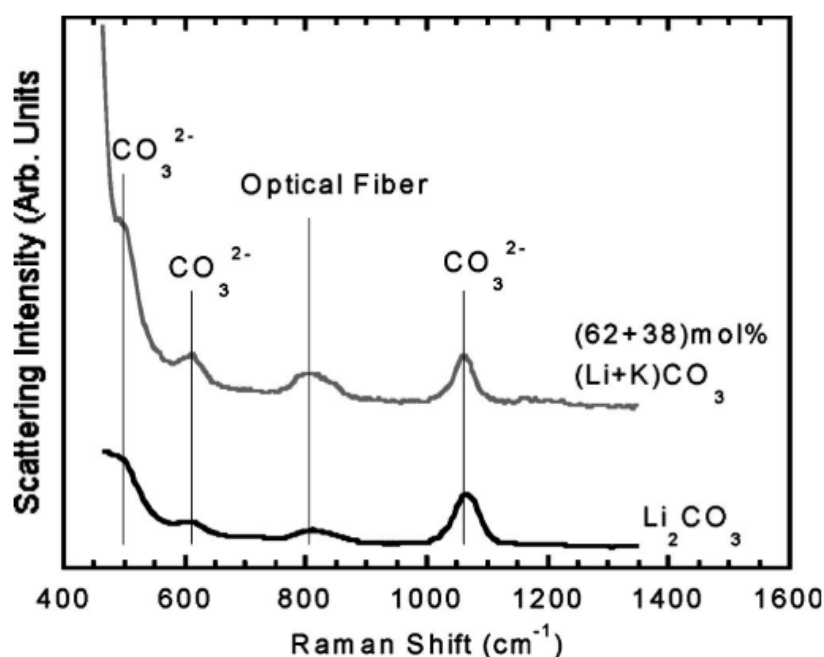


Figure 11 – Spectres Raman à haute température pour le mélange eutectique Li/K (62:38 mol%) à 923 K et pour Li_2CO_3 pur à 1123 K sous atmosphère d'oxygène gazeux ($\text{O}_2/\text{CO}_2 = 90/10$) [53]

La fréquence du pic à 1065 cm^{-1} est dominante et coïncide avec des carbonates à l'état hydraté et à l'état solide [54], elle a été attribuée à la vibration d'étirement des ions carbonates, les bandes à 500 et 613 cm^{-1} sont également attribuées aux ions carbonates. La raie autour de 805 cm^{-1} pourrait provenir de la fibre optique qui a été utilisée dans la montage *in situ*.

Mizuhata et al. [55] ont effectué des mesures par spectroscopie Raman pour discuter les propriétés physico-chimiques du carbonate fondu Li/Na (52:48 mol%) coexistant avec des poudres de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ou ZrO_2 . Ces auteurs se sont concentrés particulièrement sur la

vibration intramoléculaire de l'ion CO_3^{2-} . Ils ont détecté que la forme de bande du spectre Raman pour la « stretching bande » du CO_3^{2-} (ν_1) est déformée de manière asymétrique avec la poudre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces résultats indiquent que la symétrie de l'ion CO_3^{2-} est faussée par la présence de la poudre inorganique, mais aucune nouvelle espèce n'a été détectée.

Une étude plus ancienne sur les carbonates fondus a été réalisée par Bates et al.[54] en 1971. Le spectre Raman de Li_2CO_3 pur à 1038 K sous CO_2 est reporté dans la figure 12.

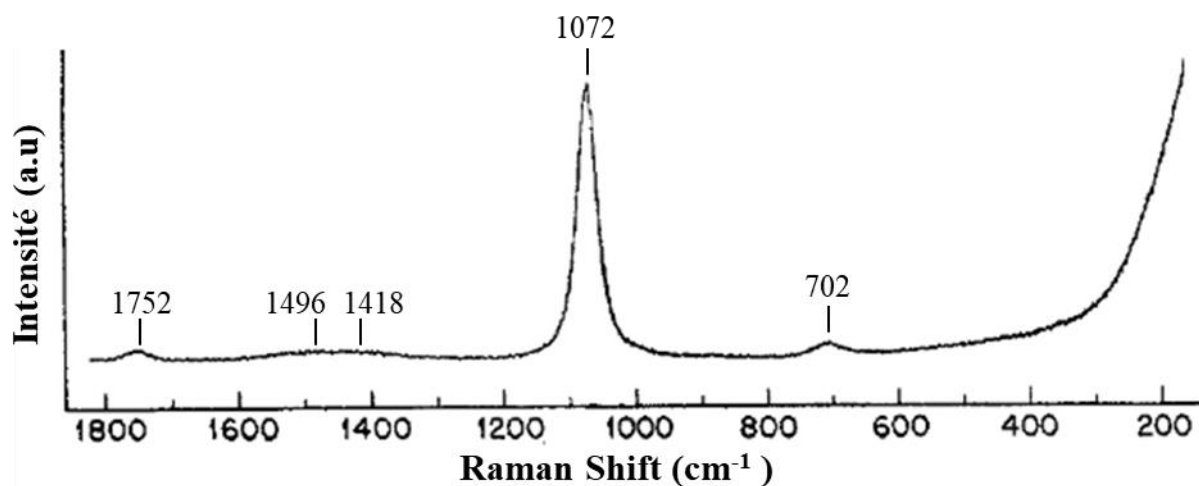


Figure 12 – Spectre Raman de Li_2CO_3 pur à 1038 K [54]

Les auteurs ont conclu que les 5 bandes présentes dans le spectre correspondent uniquement à la présence de l'espèce CO_3^{2-} dans le carbonate de lithium pur.

Une autre étude a été menée par Zhang et al. [56], par Raman *in situ*. Ils ont observé la MC (MC - composition eutectique Li/Na (52:48 mol%)) et la membrane Ag-MC [57] sous différentes compositions de gaz, température et temps. La membrane Ag-MC est constituée d'une matrice d'argent avec une microcouche d' Al_2CO_3 sur la surface et de carbonate Li/Na (52:48 mol%) à l'intérieur [57]. Zhang et al. [56] ont combiné les résultats Raman avec les calculs DFT pour expliquer la spéciation dans les carbonates fondus. La figure 13 montre les résultats pour MC et Ag-MC sous différents gaz. Les spectres obtenus mettent en évidence la seule présence des groupes CO_3^{2-} dans les MC et Ag-MC sous faibles concentrations de CO_2 .

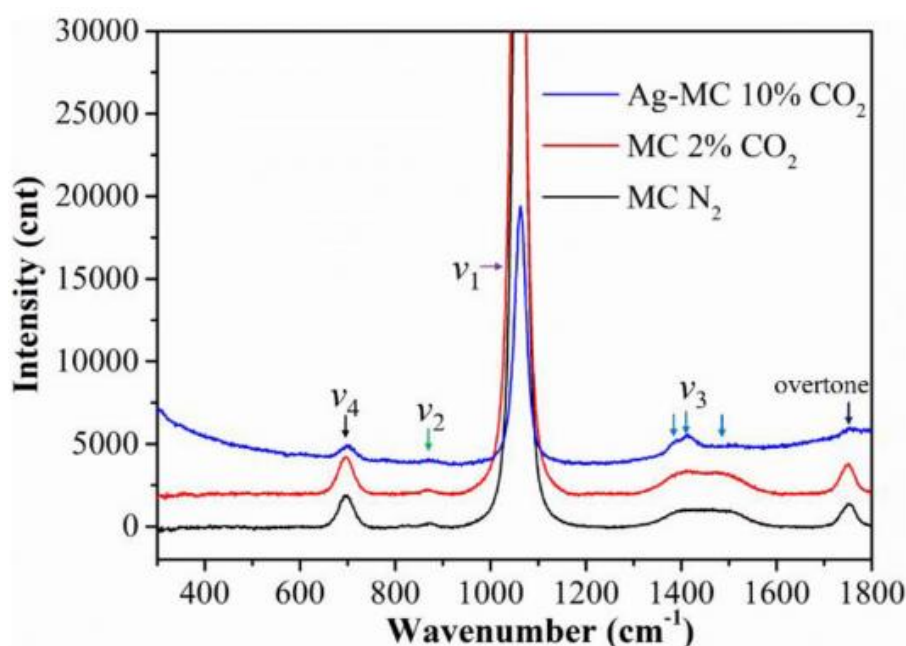


Figure 13 - Spectres Raman des échantillons MC/Ag-MC à 848 K dans des atmosphères de gaz sec avec différentes concentrations du CO₂ [56]

Ces mêmes auteurs [56] ont étudié la membrane Ag-MC dans du gaz humide (10% H₂O) avec différents concentrations du CO₂ à 898 K. Ils ont comparé les spectres expérimentaux avec les spectres calculés (pour les espèces théoriques HCO₄⁻, CO₄²⁻ et C₂O₅²⁻). La figure 14 montre cette comparaison.

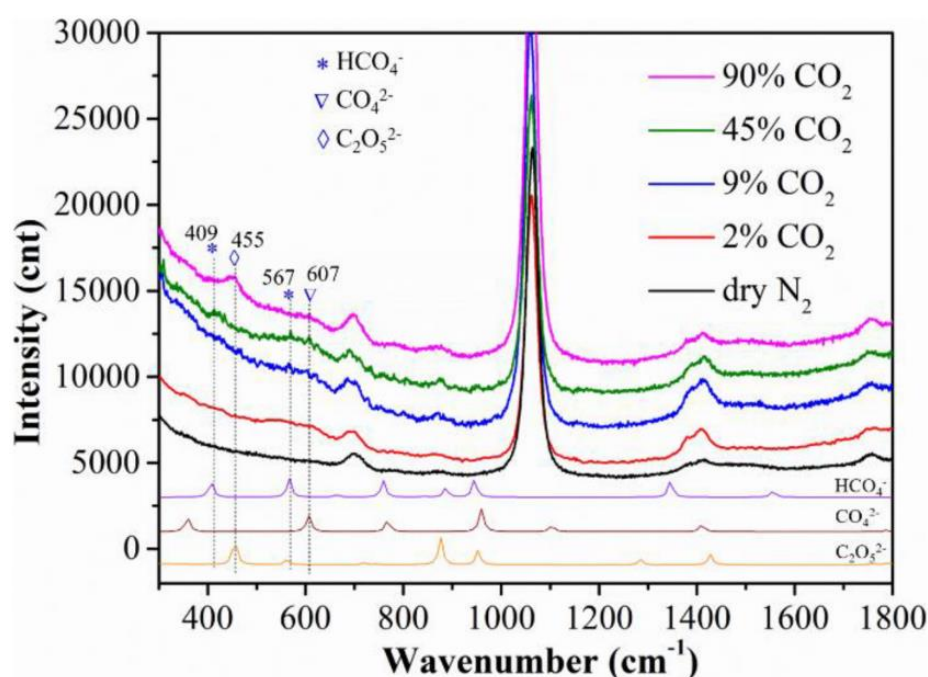


Figure 14 - Spectres Raman, et calculs DFT de l'échantillon Ag-MC collecté à 898 K sous différentes concentrations de CO₂ [56].

De nouveaux signaux entre 400 et 607 cm^{-1} apparaissent pour les atmosphères humides de CO_2 . D'après les calculs DFT, les nouveaux shifts à 409 et 567 cm^{-1} semblent liés au HCO_4^- , tandis que le shift à 607 cm^{-1} peut être attribué au CO_4^{2-} . Ces deux espèces sont observées pour des concentrations de CO_2 de 2 à 45 %, tandis que pour une concentration élevée de CO_2 , autour de 90 %, les espèces $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$ apparaissent à 455 cm^{-1} .

1.3.7.2 La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est également bien adaptée pour caractériser la spéciation dans ces milieux. A notre connaissance, jusqu'à aujourd'hui, aucune étude n'a été publiée dans les carbonates fondus. Toutefois, des études RMN de carbonates solides ou dans les solutions aqueuses ont été reportées dans la littérature.

Papeguth et al. [58] ont étudié par RMN du ^{13}C différents carbonates solides : Li_2CO_3 (groupe d'espace C2/c [59]), Na_2CO_3 (groupe d'espace C2/m [60]) et Cs_2CO_3 (groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$ [61]). Les spectres ^{13}C obtenus ne présentent qu'un seul pic correspondant à l'ion CO_3^{2-} (figure 15).

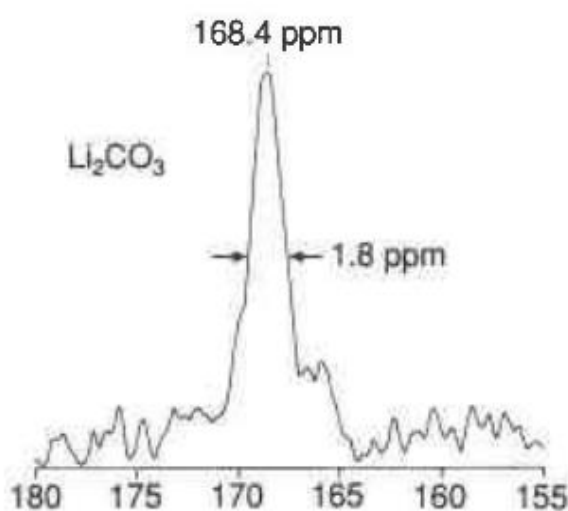


Figure 15 – Spectre RMN du ^{13}C dans Li_2CO_3 solide à température ambiante [58]

Les carbonates se caractérisent par des déplacements chimiques de ^{13}C qui augmentent légèrement avec l'augmentation du rayon atomique du cation ($\text{Li}^+ = 0.590 \text{ \AA}$, $\text{Na}^+ = 1.02 \text{ \AA}$, $\text{Cs}^+ = 1.67 \text{ \AA}$). Leurs déplacements chimiques varient de 168.4 ppm pour Li_2CO_3 , 169.8 ppm pour Na_2CO_3 à 169.9 ppm pour Cs_2CO_3 . Toutes les phases examinées ont des groupements CO_3^{2-} isolés (comme tous les carbonates naturels) et ne contiennent aucun oxygène pontant. Les changements de taille des cations plus proches des atomes de carbone et les changements de

structure peuvent provoquer des changements dans les déplacements chimiques de ^{13}C . De plus, la variation des distances moyennes des liaisons Me-O et C-O n'est pas très grande.

Papeguth et al. [58] ont étudié les déplacements chimiques de ^{13}C dans d'autres carbonates comme l'aragonite et la calcite (minéraux naturelles). Pour la calcite, le déplacement chimique de ^{13}C est égal à 167.5 ppm et pour l'aragonite, à 169 ppm. Pour CaCO_3 , un changement dans la structure de la calcite vers l'aragonite a le même effet sur le déplacement chimique du ^{13}C que le changement entre Li, Na ou Cs dans les carbonates (-1,5 ppm). Ainsi, les changements de coordinance autour du calcium, coordinance 6 dans la calcite [62] et coordinance 9 dans l'aragonite [63] ont également peu d'effet sur la distribution des électrons dans le groupe CO_3^{2-} .

Nebel et al. [64] dans leur étude RMN ont obtenu 168.2 ppm pour la calcite, 170.5 pour l'aragonite et 169.1 pour le vaterite, qui sont très proches des valeurs obtenues par Papeguth et al. [58].

Smith et al. [65] a publié le déplacement chimique de l'oxygène dans le carbonate de calcium, par RMN haute résolution solide de ^{17}O avec un pic à 204 ppm.

Récemment Dunstan et al. [66] ont étudié la dynamique des ions lithium et oxygène dans Li_2CO_3 sur la plage de température 293–973 K afin d'élucider le lien entre dynamique et réactivité dans ce système. Ils ont utilisé une combinaison de diffraction des rayons X sur poudre et de spectroscopie RMN à l'état solide. Normalement, dans la structure de Li_2CO_3 , il y a un site de lithium et deux sites d'oxygène, mais ils ont trouvé que le lithium a deux sites magnétiquement inéquivalents. Les lithiums sont en échange rapide entre ces deux sites avec un signal RMN à $\delta(^7\text{Li}) \sim 0$ ppm. Pour les deux sites d'oxygène, les déplacements chimiques apparaissent à 171.9 et 154.8 ppm respectivement, mais l'augmentation de la température provoque le rétrécissement de la transition centrale (Figure 16) qui confirme la rotation des unités CO_3^{2-} dans le carbonate.

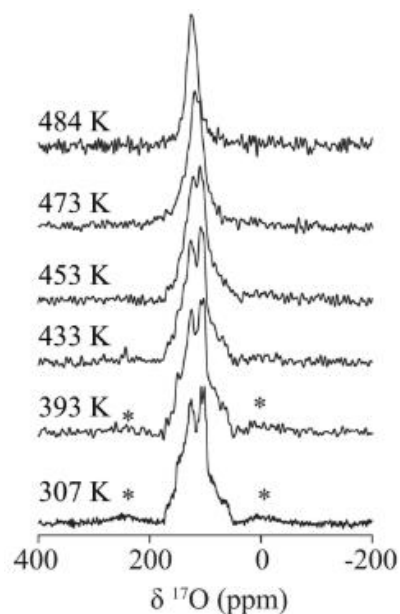


Figure 16 - Spectres MAS-RMN ^{17}O pour Li_2CO_3 enrichi en ^{17}O à température ambiante et jusqu'à 484 K [66]. Les bandes de rotation sont indiquées par des astérisques (*).

Dans la littérature, différentes informations ont été trouvées sur les déplacements chimiques des noyaux ^{13}C et ^{17}O pour les complexes d'uranium dans les solutions aqueuses présentées sur la figure 17. Les déplacements chimiques et leurs références sont rassemblés dans le tableau 8.

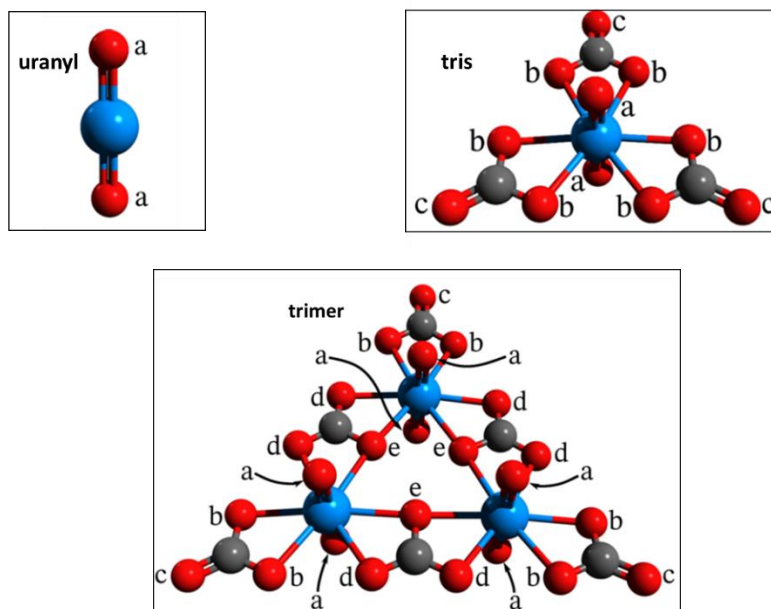


Figure 17 – Complexes : $\text{U}^{\text{VI}}\text{O}_2^{2+}$ (uranyl), $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ (tris), $(\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$ (trimer) [67].

Des étiquettes de sites atomiques spécifiques (par exemple, O^a) sont utilisées dans la discussion sur le déplacement chimique.

Tableau 8 – Déplacements chimiques ^{17}O et ^{13}C dans les complexes d'uranium

Complexe	Atome	Exptl (ppm)	Références
uranyl	O _a	1117-1121	[68], [69], [70], [71]
tris	O _a	1098	[68]
	O _b	178-250	[68], [72]
	O _c	178-250	[68], [72]
	C _a	164,8-170,5	[68], [72], [73], [74], [75], [76]
trimer	O _a	1105	[68]
	O _b	178-250	[68], [72]
	O _c	178-250	[68], [72]
	O _d	215	[72]
	O _e	215	[72]
	C _a	164,9-170,1	[68], [72], [76]
	C _b	166,2-171,4	[68], [72], [76]

On observe dans le tableau 8 que les déplacements chimiques de ^{17}O et ^{13}C peuvent varier sur une grande gamme de déplacement chimique.

Au CEMHTI à Orléans, un système de chauffage pour la RMN à haute température a été développé en utilisant deux lasers CO_2 chauffant un échantillon au sein de la bobine RF. Ce système permet d'analyser les échantillons jusqu'à 1773 K [77], [78]. Les premières expériences réalisées avec ce nouveau montage ont été obtenues par RMN de ^{27}Al , ^{23}Na et ^{19}F dans les cryolithes fondus [77], [78], [79]. Les spectres RMN dans le milieu fondu, consistent en une seule raie Lorentzienne (figure 18) caractéristique d'un échange rapide entre les différentes espèces chimiques existant dans le liquide. Le déplacement chimique mesuré correspond à une moyenne : c'est la moyenne pondérée des déplacements chimiques des différentes espèces moyennées par leur proportion dans le liquide.

Il a été remarqué que le changement de déplacement chimique pour ^{27}Al et ^{19}F à haute température est lié au changement d'environnement autour de ces deux noyaux, avec l'apparition de nouveaux complexes de l'aluminium et du fluor dans la cryolithe fondue.

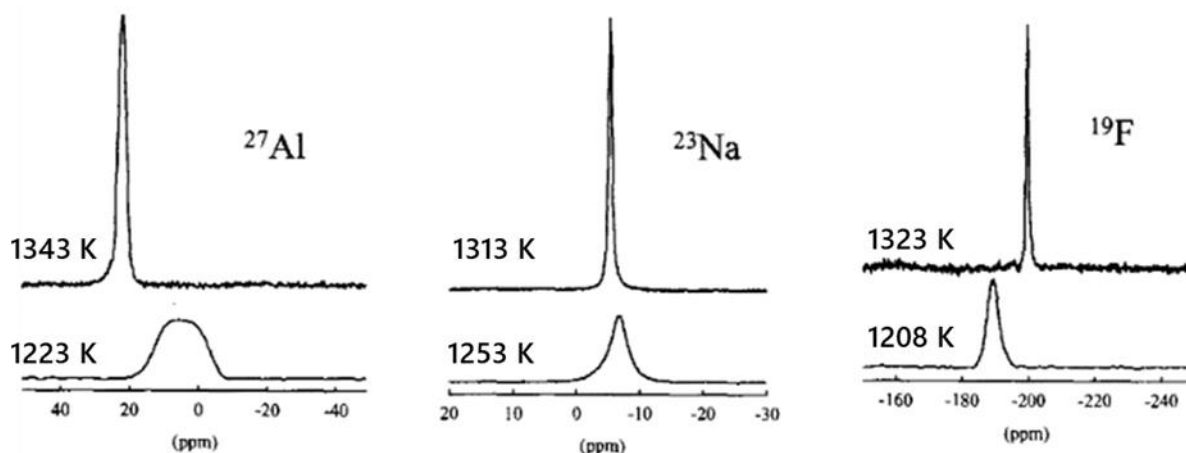


Figure 18 – Spectres RMN de ^{27}Al , ^{23}Na et ^{19}F dans la cryolithe naturelle [77]

Plus tard une autre technique a été développée, la RMN à gradient de champ pulsé ou HT PFG NMR en anglais combinée au chauffage laser qui permet d'explorer la dynamique dans les milieux fondus [80]. Cette technique permet de mesurer les coefficients d'autodiffusion en température jusqu'à 1500 K dans les sels fondus.

Machado et al. [81] ont développé un modèle basé sur les simulations par dynamique moléculaire (MD) et calculs DFT pour étudier les propriétés chimiques et physiques à l'état liquide dans le système NaF-AlF_3 (0-50 mol%). Les déplacements chimiques et les coefficients d'autodiffusion calculés ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus par RMN à haute température. Un très bon accord entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux a été obtenu. Cela a permis de décrire en détail les espèces anioniques présentes dans les différents mélanges NaF-AlF_3 (0-50 mol%). Ultérieurement, l'utilisation de ce modèle théorique a permis la détermination d'autres propriétés physiques comme la conductivité électrique et la viscosité.

1.3.7.3 Modélisation de la structure dans les carbonates fondus

Différents travaux ont été consacrés à la modélisation de la structure et des propriétés de transport à haute température et/ou en pression dans les carbonates fondus [82], [83], [84] :

Corradini et al. [82] se sont concentrés sur la composition eutectique Li/K (62:38 mol%) en utilisant des simulations par dynamique moléculaire dans la plage de température 900-1100

K et de pression 0-5 GPa. Ils ont calculé les coefficients d'autodiffusion, la viscosité et la conductivité ionique dans ce carbonate fondu et montré l'influence de la pression sur toutes paires d'atomes. En particulier, ils ont remarqué un raccourcissement spécifique des distances O-K à haute pression. Ils ont également mis en évidence une diminution des coefficients d'autodiffusion et de la conductivité ionique avec la pression et une augmentation de ces mêmes grandeurs avec la température. Une évolution inverse a été observée pour la viscosité. Par ailleurs, les valeurs de la conductivité ionique dans le bain Li/K ont été systématiquement supérieures à celles attendues par la relation de Nernst-Einstein.

Desmaele et al. [83] ont étudié la thermodynamique et les propriétés de transport pour les différents systèmes Li/Na/K à hautes températures (1100 – 2100 K) et à hautes pressions (0 – 15 GPa). Par des simulations atomistiques, ils ont développé un champ de force classique basé sur les données expérimentales de la littérature et sur la structure du liquide modélisée par calcul *ab-initio*. En implémentant ce champ de force dans un code de simulation de dynamique moléculaire, ils ont évalué la thermodynamique (équation d'état et de tension superficielle), la structure microscopique du liquide et les propriétés de transport (coefficients de diffusion, conductivité électrique et viscosité) des carbonates d'alcalins fondus. L'analyse des données a montré que la structure microscopique d'un liquide ionique se contracte avec l'augmentation de la pression. Les propriétés de transport évoluent légèrement sur le domaine T – P étudié.

Carof et al. [84] ont étudié les propriétés de solvation des différentes molécules dans la composition eutectique Li/K (62:38 mol%), leur stabilité et réactivité à haute température en utilisant les premiers principes de la dynamique moléculaire. Ils ont étudié quatre boîtes différentes, chacune constituée d'une seule molécule ou anion (CO_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO ou O^{2-}) solvate dans cette composition à $T = 1000 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$. Ils constatent que la molécule CO_2 réagit spontanément avec CO_3^{2-} pour former l'espèce intermédiaire de pyrocarbonate $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$ avec un temps de vie de 0.6 ps. L'étude des structures de solvation met en évidence un comportement différent de K^+ et Li^+ dans le milieu carbonate fondu. En raison de sa plus petite taille, Li^+ se lie plus fortement aux espèces chargées ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$, O^{2-} et CO_3^{2-}). L'anion O^{2-} notamment forme un complexe avec quatre Li^+ . Le cation K^+ se trouve préférentiellement autour des molécules neutres (CO_2 et CO). Ces auteurs ont calculé les coefficients de diffusion d'espèces solvatées présentés dans la tableau 9.

Tableau 9 – Coefficients de diffusion calculés pour les différents espèces dans le carbonate fondu Li/K (62:38 mol%) [84]

Molécule	Coefficient de diffusion ($10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
CO_2	1.4
$\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$	-
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.0
CO	3.9
O^{2-}	0.54
CO_3^{2-}	0.69
Li^+	2.4
K^+	1.4

De toutes les espèces étudiées, CO diffuse significativement plus rapidement de manière cohérente avec sa petite taille et sa faible interaction dans l'état fondu. Les anions O^{2-} et CO_3^{2-} ont les plus petits coefficients de diffusion ce que explique de fortes interactions avec les autres espèces dans le sel fondu.

Conclusion

Cette thèse fait partie d'un programme ANR, MCEC qui a pour objectif la compréhension et l'optimisation de l'électrolyse du CO_2 à haute température dans les carbonates fondus. Ce programme doit permettre le développement et l'amélioration d'une stratégie de captage et de valorisation du CO_2 dans les sels fondus ainsi que la production d'une énergie propre avec la diminution de l'effet néfaste du dioxyde de carbone sur l'atmosphère. Pour cela il est nécessaire de connaître la chimie des carbonates fondus en termes d'espèces ioniques carbonées, oxygénées et de leur évolution en fonction des différentes compositions et de la température. La connaissance des propriétés de transport telles que la conductivité électrique et la diffusion est aussi primordiale dans la perspective de la valorisation de ces carbonates dans les piles à combustible à haute température.

Dans la bibliographie, il existe plusieurs études expérimentales et théoriques sur différents systèmes de carbonates. Néanmoins des informations sur la structure des carbonates à l'état fondu et son évolution en fonction de la température, la composition, la pression et la nature du gaz sont encore manquantes. Quelques résultats de Raman à haute température ont été publiés mais ces résultats concernent seulement les carbonates purs ou les compositions eutectiques Li/Na (52/48 mol%) et Li/K (62/38 mol%). Par ailleurs, de nombreux travaux de modélisations ont été reportés sur différentes compositions de carbonates en température et en pression, mais les résultats de ces travaux théoriques nécessitent une confirmation expérimentale. Pour ce qui est des propriétés de transport (conductivité électrique et diffusion), les quelques données qui existent dans la littérature sont anciennes et souvent peu précises, et dans certains cas, ces données de transports n'ont pas pu être obtenues en raison de difficultés liées au dispositifs expérimentaux.

Pour ces raisons, il a été décidé de déterminer la spéciation *in situ* de ces systèmes liquides par RMN à haute température. Selon le noyau sondé, nous obtenons un déplacement chimique qui est l'un des marqueurs les plus sensibles de la structure locale autour du noyau observé. Il est sensible aux premières voisins, à savoir leur nature, leurs nombres et leurs distances. En outre, pour une description plus complète de la structure des carbonates à l'état fondu, nous avons décidé d'utiliser la spectroscopie Raman à haute température dont dispose notre laboratoire. Les données ainsi obtenues peuvent être comparées aux résultats connus dans la littérature.

L'autre partie importante de cette thèse sera consacrée à la détermination des propriétés de transport dans les carbonates fondus. Plus spécifiquement, la mesure des coefficients d'autodiffusion à l'aide de la spectroscopie RMN à gradient de champ nous permettra d'accéder à des données expérimentales difficilement accessibles par la technique classique des radio-traceurs. Enfin, l'utilisation de la spectroscopie d'impédance basée sur la méthode à 4 électrodes permettra la détermination précise de la conductivité électrique de ces systèmes liquides hautement conducteurs. Nous nous attacherons tout au long de cette thèse à comparer nos résultats expérimentaux à ceux obtenus par les modèles théoriques de la littérature pour tenter d'expliquer les mécanismes de transports dans les carbonates fondus mais aussi pour caractériser la spéciation dans ces liquides.

Références :

- [1] B. Metz, O. Davidson, H. de Coninck, M. Loos, L. Meyer, "Carbon dioxide capture and storage", *Cambridge University Press*, 2008.
- [2] E. Adlen and C. Hepburn, "10 Carbon Capture methods compared : costs , scalability , permanence , cleanness Related Posts :," *Energypost. Eu*, pp. 1–8, 2019.
- [3] L. Forti and F. Fosse, "La valorisation chimique du CO₂," *IFP Energies Nouv.*, 2016.
- [4] N. Thybaud and D. Lebain, "Panorama des voies de valorisation du CO₂," *Alcimed*, p. 190, 2010.
- [5] D. Chery, V. Lair, and M. Cassir, "Overview on CO₂ valorization: Challenge of molten carbonates," *Front. Energy Res.*, vol. 3, no. OCT, pp. 1–10, 2015.
- [6] 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.
- [7] H. V. Ijije and G. Z. Chen, "Electrochemical manufacturing of nanocarbons from carbon dioxide in molten alkali metal carbonate salts: roles of alkali metal cations," *Adv. Manuf.*, vol. 4, no. 1, pp. 23–32, 2016.
- [8] D. Chery, V. Albin, A. Meléndez-Ceballos, V. Lair, and M. Cassir, "Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 41, pp. 18706–18712, 2016.
- [9] D. Carter, and J. Wing, "The Fuel Cell Industry Review 2013," *Efortech*, 2013.
- [10] M. Cassir, S. J. McPhail, and 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*, vol. 37, no. 24, pp. 19345–19350, 2012.
- [11] A. Bodén, M. Yoshikawa, and G. Lindbergh, "The solubility of Ni in molten Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52/48) in H₂/H₂O/CO₂ atmosphere," *J. Power Sources*, vol. 166, no. 1, pp. 59–63, 2007.
- [12] E-ON "Radisson Blu and E-ON form partnership for a low-emission hotel in Frankfurt," *e-on journal*, 2017.

- [13] D. Carter, J. Wing FuelCellEnergy “Carbon capture with direct fuelcell carbonate powerplants.” *J. FuelCell Energy*, 2015.
- [14] 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.
- [15] A. L. Rollet and M. Salanne, “Studies of the local structures of molten metal halides,” *Annu. Reports Prog. Chem. - Sect. C*, vol. 107, pp. 88–123, 2011.
- [16] S. V. Volkov, “Chemical reactions and their classification on the example of reactions in molten salts,” *Sov. Prog. Chem.*, vol. 55, no. 8, pp. 1–8, 1989.
- [17] A. T. Ward and G. J. Janz, “Molten carbonate electrolytes: electrical conductance, density and surface tension of binary and ternary mixtures,” *Electrochimica Acta.*, vol. 10, no. November 1964, pp. 849–857, 1965.
- [18] Z. Yao, J. Li, and X. Zhao, “Molten salt oxidation: A versatile and promising technology for the destruction of organic-containing wastes,” *Chemosphere*, vol. 84, no. 9, pp. 1167–1174, 2011.
- [19] R. G. Gale, D. G. Lovering, "Molten Salt Techniques." *Springer US*, vol. 2, 1984.
- [20] 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.
- [21] T. P. Rebrova, V. L. Cherginets, and T. V. Ponomarenko, “A study of Lux-Flood acid-base reactions in KBr melts at 800°C,” *Russ. J. Phys. Chem. A*, vol. 83, no. 11, pp. 1879–1882, 2009.
- [22] G. Moutiers, M. Cassir, C. Piolet, J. Devynck, “Thermodynamic and voltammetric study of oxygen systems in molten Na/K eutectique,” *Electrochimica Acta.*, vol. 36, no. 5/6, pp. 1063-1071, 1991.
- [23] D. Chery , “Approche prévisionnelle de la valorisation électrochimique du CO₂ dans les carbonates fondus,” *thèse de l'université Paris VI*, 2015.
- [24] V. Chauvaut, M. Cassir, and 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*, vol. 43, no. 14–15, pp.

1991–2003, 1998.

- [25] V. Lair, V. Albin, A. Ringuedé, and 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*, vol. 37, no. 24, pp. 19357–19364, 2012.
- [26] 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.*, vol. 315, no. 1–2, pp. 103–112, 1991.
- [27] 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.
- [28] G. Moutiers, M. Cassir, and J. Devynck, “Oxygen reduced species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ A thermodynamic , voltammetric sweep characterization,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 324, pp. 175–189, 1992.
- [29] M. J. Kim, J. Y. Youn, J. H. Lim, K. S. Eom, E. A. Cho, and H. S. Kwon, “Corrosion-resistant coating for cathode current collector and wet-seal area of molten carbonate fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 43, no. 24, pp. 11363–11371, 2018.
- [30] B. M. Wyatt and J. M. Fisher, “Control of Corrosion in Molten Carbonate Fuel Cells,” *Platinum Metals Rev.*, vol. 32, no. 4, pp. 200–203, 1988.
- [31] N. F. Ostrovskaya, T. S. Bartnitskaya, V. I. Lyashenko, V. B. Zelyavskii and A. V. Kurdyumov, “Crystallisation of boron nitride from solution in a lithium borate melt,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 35, no. 392, pp. 636–639, 1996.
- [32] S. Gál, K. Tomor, E. Pungor, G. Soóki-Tóth, and P. Horváth, “Reactions of binary and ternary alkali metal carbonate mixtures with aluminium oxide,” *J. Therm. Anal.*, vol. 9, no. 2, pp. 241–250, 1976.
- [33] P. E. Field, “Gas Solubility in Molten Salts,” *Advances in Molten Salt Chemistry*, Boston, MA: Springer US, 1975, pp. 75–120.
- [34] 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.

- [35] A. Meléndez-Ceballos, E. Gurbuz, A. Brouzgou, V. Albin. A. Ringuedé, V. Lair and M. Cassir, “Input on the Measurement and Comprehension of CO₂ Solubility in Molten Alkali Carbonates in View of Its Valorization ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 6, p. 064504, 2020.
- [36] Y. Kanai, K. Ichiro 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.
- [37] 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.
- [38] D. Peeters, D. Moyaux, and P. Claes, “Solubility and Solvation of Carbon Dioxide in the Molten Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ (43.5:31.5:25.0 mol%) Eutectic Mixture at 973 K II. Theoretical Part,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1999, no. 4, pp. 589–592, 1999.
- [39] S. Matić-Skoko, “MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS (MCFCs),” *Assessment of Research Needs for Advanced Fuel Cells*, vol. 91, no. 2, Elsevier, 1986, pp. 153–208.
- [40] H. Numata and J. O. Bockris, “Interactions of gases in molten salts: Carbon dioxide and oxygen in cryolite alumina melts,” *Metall. Trans. B*, vol. 15, no. 1, pp. 39–46, 1984.
- [41] Z. Shi, W. Deng, X. Song, X. Hu, B. Gao, and Z. Wang, “Solubility of Carbon Dioxide in LiF-Li₂CO₃ Molten Salt System,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 9, pp. 3020–3026, 2016.
- [42] E. Sada, S. Katoh, H. Yoshii, I. Takemoto, and N. Shlomi, “Solubility of Carbon Dioxide in Molten Alkali Halides and Nitrates and Their Binary Mixtures,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 26, no. 3, pp. 279–281, 1981.
- [43] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, “Density, Surface Tension, and Electrical Conductivity of Ternary Molten Carbonate System Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃ and Methods for Their Estimation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, pp. 150–156, 2008.
- [44] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, “Physical Properties of Molten Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52:48 mol%) and Li₂CO₃-K₂CO₃ (62:38 mol%) Containing Additives,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. H733–H741, 2013.

- [45] K. J. Mysels, "The maximum bubble pressure method of measuring surface tension, revisited," *Colloids and Surfaces*, vol. 43, no. 2, pp. 241–262, 1990.
- [46] R. Schrödinger, "No Title," *Ann. Phys.*, vol. 46, p. 413, 1915.
- [47] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and 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.*, vol. 154, pp. 222–230, 2007.
- [48] F. Gaillard, M. Malki, G. Iacono-Marziano, M. Pichavant, and B. Scaillet, "Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere," *J. Science*, vol. 322, no. 5906, pp. 1363–1365, 2008.
- [49] A. Pommier, F. Gaillard, M. Malki, and M. Pichavant, "Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts," *American Mineralogist.*, vol. 95, pp. 284–291, 2010.
- [50] P. L. Spedding and R. Mills, "Tracer Diffusion Measurements in Mixtures of Molten Alkali Carbonates," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 6, pp. 599–603, 1966.
- [51] P. L. Spedding and R. Mills, "Trace-Ion Diffusion in Molten Alkali Carbonates," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 6, pp. 594–599, 1965.
- [52] R. Mills and P. L. Spedding, "An Interpretation of the Concentration Dependence of Mobilities in Fused Alkali Carbonate Mixtures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 70, no. Id, pp. 4077–4079, 1966.
- [53] T. Itoh, K. Abe, K. Dokko, M. Mohamedi, I. Uchida, and A. Kasuya, "In Situ Raman Spectroelectrochemistry of Oxygen Species on Gold Electrodes in High Temperature Molten Carbonate Melts," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 12, p. A2042, 2004.
- [54] J. B. Bates, M. H. Brooker, A. S. Quist, and G. E. Boyd, "Raman spectra of molten alkali metal carbonates," *J. Phys. Chem.*, vol. 76, no. 11, pp. 1565–1571, 1972.
- [55] M. Mizuhata, T. Ohta, and S. Deki, "Polarized Raman Spectra of Molten Carbonates Influenced by the Surface Acidity of the Coexisting Inorganic Powder," *Anal. Chem.*, vol. 55, no. 2, p. 177, 1983.
- [56] P. Zhang, T. Wu, and K. Huang, "Identification of Active Surface Species in Molten Carbonates Using in situ Raman Spectroscopy," *Front. Energy Res.*, vol. 9, no. April,

pp. 1–7, 2021.

- [57] J. Tong, X. Lei, J. Fang, M. Han, and K. Huang, “Remarkable O₂ permeation through a mixed conducting carbon capture membrane functionalized by atomic layer deposition,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 5, pp. 1828–1837, 2016.
- [58] H. W. Papenguth, R. James Kirkpatrick, B. Montez, P. A. Sandberg, “¹³C MAS NMR spectroscopy of inorganic and biogenic carbonate,” *Am. Mineral.*, vol. 74, no. 1983, pp. 1152–1158, 1989.
- [59] K. Hanke and J. Zemmann, “Verfeinerung der Kristallstruktur von Olivin,” *Naturwissenschaften*, vol. 50, no. 3, p. 91, 1963.
- [60] P. M. van Aalst, W. den Hollander, J. Peterse, W. de Wolff, “The modulated structure of γ -Na₂CO₃ in a harmonic approximation,” *Acta Cryst. B*, vol. 32, pp. 47–58, 1976.
- [61] H. von Ehrhardt, H. C. Schober, and H. Seidel, “Darstellung von Carbonaten zweiwertiger Metalle durch Zersetzung ihrer Oxalate unter hohem CO₂-Druck,” *Z. anorg. allg. chem*, vol. 465, pp. 83–91, 1980.
- [62] R. Reeder, “Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 11, pp. 1–47, 1983.
- [63] J. A. Speer, “Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates,” *Carbonates Mineral. Chem.*, no. 1925, pp. 145–190, 1983.
- [64] H. Nebel, M. Neumann, C. Mayer, and M. Epple, “On the structure of amorphous calcium carbonate - A detailed study by solid-state NMR spectroscopy,” *Inorg. Chem.*, vol. 47, no. 17, pp. 7874–7879, 2008.
- [65] M. E. Smith, S. Steuernagel, and H. J. Whitfield, “¹⁷O magic-angle spinning nuclear magnetic resonance of CaCO₃,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 4, no. 5, pp. 313–316, 1995.
- [66] M. T. Dunstan, J. M. Griffin, F. Blanc, M. Leskes, and C. P. Grey, “Ion Dynamics in Li₂CO₃ Studied by Solid-State NMR and First-Principles Calculations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 43, pp. 24255–24264, 2015.
- [67] A. Marchenko, L. A. Truflandier, and J. Autschbach, “Uranyl Carbonate Complexes in Aqueous Solution and Their Ligand NMR Chemical Shifts and ¹⁷O Quadrupolar

- Relaxation Studied by ab Initio Molecular Dynamics,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 13, pp. 7384–7396, 2017.
- [68] P. G. Allen *et al.*, “Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-ray Diffraction Studies of Uranyl Carbonate Complexes in Near-Neutral Aqueous Solution,” *Inorg. Chem.*, vol. 3, no. 8, pp. 4797–4807, 1995.
- [69] W. S. Jung, Y. Ikeda, H. Tomiyasu, and H. Fukutomi, “Oxygen isotope shifts in ^{17}O NMR spectra of the uranyl ion,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 57, no. 8, pp. 2317–2318, 1984.
- [70] W. S. Jung, H. Tomiyasu, and H. Fukutomi, “Oxygen-17 NMR Study of the Uranyl Ion. II. Correlation between ^{17}O NMR Chemical Shifts and Wavelengths of UV-Visible Absorption Bands of Uranyl Complexes,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 58, no. 3, pp. 938–942, 1985.
- [71] D. L. Clark *et al.*, “Chemical speciation of the uranyl ion under highly alkaline conditions. Synthesis, structures, and oxo ligand exchange dynamics,” *Inorg. Chem.*, vol. 38, no. 7, pp. 1456–1466, 1999.
- [72] I. Bányai, J. Glaser, K. Micskei, I. Tóth, and L. Zékány, “Kinetic Behavior of Carbonate Ligands with Different Coordination Modes: Equilibrium Dynamics for Uranyl(2+) Carbonato Complexes in Aqueous Solution. A ^{13}C and ^{17}O NMR Study,” *Inorg. Chem.*, vol. 34, no. 14, pp. 3785–3796, 1995.
- [73] E. T. Strom, D. E. Woessner, and W. B. Smith, “ ^{13}C NMR Spectra of the Uranyl Tricarbonate-Bicarbonate System,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 103, no. 5, pp. 1255–1256, 1981.
- [74] L. Maya and G. M. Begun, “A Raman spectroscopy study of hydroxo and carbonato species of the uranyl (VI) ion,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 43, no. 11, pp. 2827–2832, 1981.
- [75] L. Kossuth, “Carbonate exchange for the complex $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ in aqueous solution as studied by ^{13}C NMR spectroscopy,” *Inorg. Chem.*, pp. 2239–2241, 1991.
- [76] M. Åberg, D. Ferri, J. Glaser, and I. Grenthe, “Studies of Metal Carbonate Equilibria. Structure of the Hexakis(carbonato)tris[dioxouranate(VI)] Ion in Aqueous Solution. An X-ray Diffraction and ^{13}C NMR Study,” *Inorg. Chem.*, vol. 22, no. 26, pp. 3981–3985,

1983.

- [77] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, and J.-P. Coutures, “Étude de la transition solide/liquide de la cryolithe par résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al , ^{23}Na et ^{19}F ,” *Comptes Rendus l’Académie des Sci. - Ser. IIB*, vol. 325, no. 2, pp. 91–98, 1997.
- [78] V. Lacassagne *et al.*, “Structure of high-temperature $\text{NaF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melts: A multinuclear NMR study,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 8, pp. 1862–1868, 2002.
- [79] I. Nuta, C. Bessada, E. Veron, and G. Matzen, “High-temperature NMR study of Al dissolution in cryolitic melts,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 7, no. 3–4, pp. 395–400, 2004.
- [80] A. L. Rollet, V. Sarou-Kanian, and C. Bessada, “Measuring self-diffusion coefficients up to 1500 K: A powerful tool to investigate the dynamics and the local structure of inorganic melts,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 23, pp. 10972–10975, 2009.
- [81] K. Machado *et al.*, “Study of NaF-AlF_3 Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and NMR Measurements,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 19, pp. 10289–10297, 2017.
- [82] D. Corradini, F. X. Coudert, and R. Vuilleumier, “Insight into the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ eutectic mixture from classical molecular dynamics: Thermodynamics, structure, and dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 10, 2016.
- [83] E. Desmaele, N. Sator, R. Vuilleumier, and B. Guillot, “Atomistic simulations of molten carbonates: Thermodynamic and transport properties of the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{CO}_3$ system,” *J. Chem. Phys.*, vol. 150, no. 9, 2019.
- [84] A. Carof, F. X. Coudert, D. Corradini, D. Lesnicki, E. Desmaele, and R. Vuilleumier, “Carbon species solvated in molten carbonate electrolyser cell from first-principles simulations,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, issue 28, pp. 15008-15023, 2021.

Chapitre 2 : Techniques expérimentales

Techniques Expérimentales

2.1 Résonance Magnétique Nucléaire

2.1.1 Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire

Au cours des deux dernières décennies, la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) s'est fermement établie comme l'une des principales approches pour examiner la structure et la dynamique des matériaux organiques, inorganiques et biologiques. Cette technique non destructive est basée sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques. En manipulant les spins dans un champ magnétique intense, on peut obtenir des informations sur la structure locale d'un matériau. Cette technique est sélective, et permet d'observer un noyau donné, sélectionné par sa fréquence de résonance dans un champs magnétique donné.

En plus du nombre de masse A et du numéro atomique Z , les noyaux des atomes ont une autre caractéristique importante - le moment magnétique μ . Les noyaux pour lesquels A et Z sont pairs n'ont pas de moments magnétiques ($\mu = 0$) et ils ne peuvent pas être étudiés par RMN. Les noyaux atomiques avec un moment magnétique différent de zéro et une valeur de spin nucléaire $I \geq \frac{1}{2}$ sont observables par RMN. Le spin nucléaire est une propriété intrinsèque des noyaux qui résulte du couplage entre les moments magnétiques des protons et des neutrons qui constituent les noyaux atomiques. Le moment magnétique nucléaire μ peut être calculé à l'aide de la formule 2.1.

$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{I} \quad (2.1)$$

Où γ est le rapport gyromagnétique du noyau et h est la constante de Planck $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

On peut considérer un modèle classique décrivant le comportement du moment magnétique d'un noyau μ avec le spin $I = \frac{1}{2}$ dans un champ magnétique constant B_0 . Nous supposons que le champ B_0 est orienté selon l'axe Z (Figure 1). Lors de l'observation RMN, nous utiliserons également un champ radiofréquence B_1 , qui est toujours perpendiculaire au champ constant B_0 . Sur la figure 1, ce champ est dirigé par l'axe X du système de coordonnées.

Comme tout dipôle magnétique, μ commencera à précesser autour de la direction du champ magnétique B_0 , faisant un certain angle θ avec B_0 (schéma de la Fig. 1). Dans ce cas, deux états stables sont possibles. Un état aura une énergie plus faible lorsque la projection de μ sur l'axe Z , μ_z est orientée parallèlement au vecteur B_0 . On dit alors que le moment magnétique du noyau est "orienté selon le champ B_0 ". Une énergie plus élevée correspondra à μ_z

antiparallèle au vecteur B_0 . On dit de cet état que le moment magnétique du noyau est « dirigé contre le champ B_0 ». Ainsi, dans un champ magnétique externe B_0 , il y a une division des niveaux d'énergie. Dans le cas général, pour un noyau de spin I , $2I + 1$ sous-niveaux discrets apparaissent. Cette interaction entre le noyau atomique et le champ magnétique est l'effet de Zeeman. Il génère un mouvement de précession autour de B_0 à une fréquence qui est propre à l'élément. Cette fréquence s'appelle la fréquence de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad (2.2)$$

La somme vectorielle de tous les moments magnétiques nucléaires appelée aimantation macroscopique nucléaire M_0 , a la même direction que B_0 .

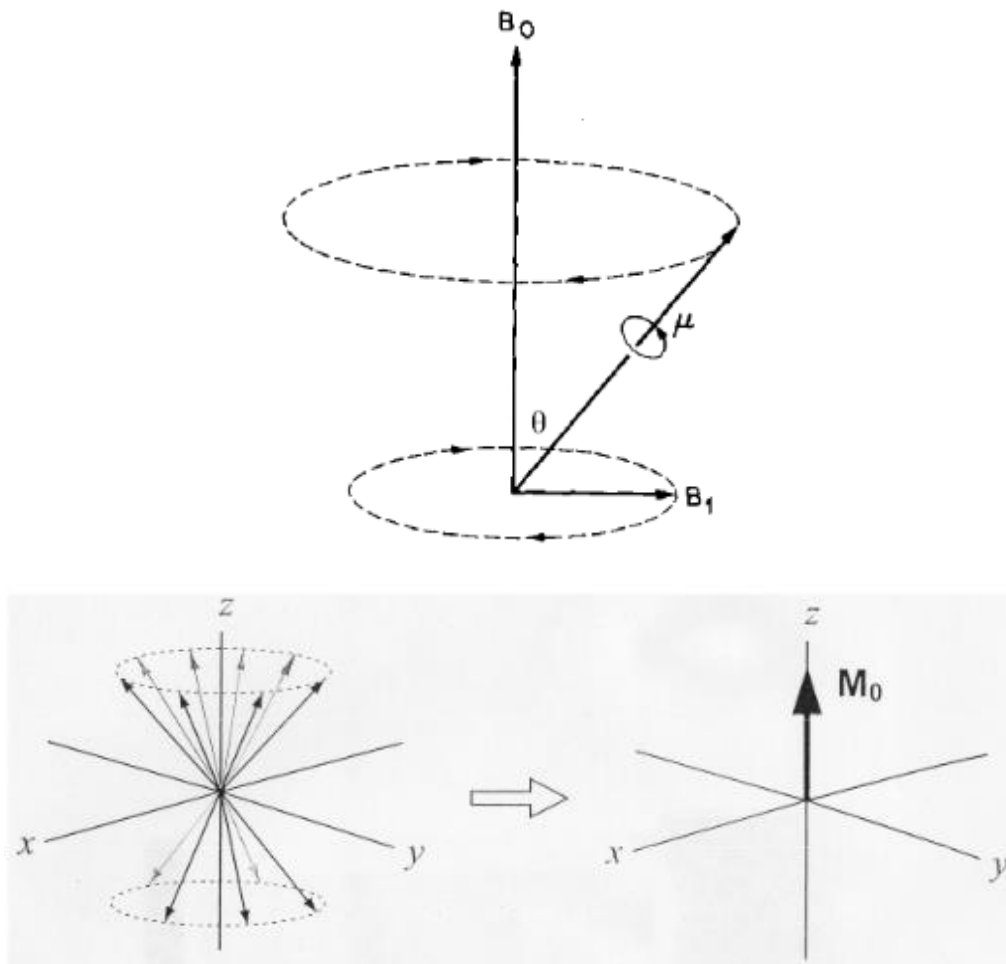


Figure 1 - La localisation des champs B_0 et B_1 , précession du vecteur μ dans le champ magnétique B_0 et apparition de l'aimantation d'équilibre

Pendant l'expérience RMN on perturbe l'équilibre du système en créant des transitions entre les niveaux d'énergie. Cette excitation du système est déclenchée par une impulsion de l'ordre de quelques microsecondes à quelques millisecondes. A la fin de l'impulsion le système

retourne vers son état d'équilibre en précessant autour de B_0 , en d'autre terme, c'est un phénomène de relaxation qui caractérise le retour de l'aimantation à sa position initiale. Lors du retour à l'équilibre on obtient le signal qui présente au cours du temps une variation sinusoïdale décroissante. Cela correspond à l'acquisition de la FID (Free Induction Decay). La transformée de Fourier FT de la FID permet de passer dans le domaine fréquentiel et ainsi d'obtenir le spectre RMN. Une description schématique est représentée sur la figure 2.

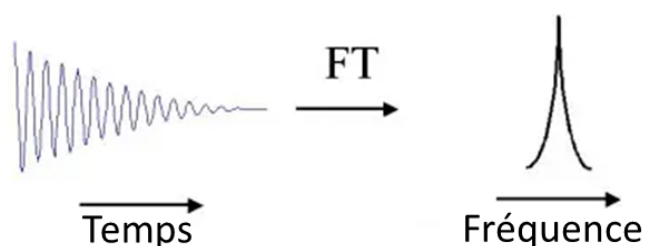


Figure 2 – représentation schématique d'une expérience RMN

2.1.2 Les principales interactions en RMN

Le mouvement des électrons peut produire un champ magnétique additionnel qui va se superposer à B_0 . Cette interaction peut donc être vue comme un effet d'écrantage du cortège électronique sur le noyau. L'effet principal de cette interaction se traduit par un déplacement de la fréquence de résonance d'un noyau donné. Le déplacement chimique associé s'exprime en ppm (parties par million) selon la relation 2.3.

$$\delta(\text{ppm}) = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} \cdot 10^6 \quad (2.3)$$

ν et ν_{ref} représentent respectivement la fréquence de Larmor de l'échantillon et celle du composé de référence.

Il existe d'autres interactions qui modifient la résonance telle que l'interaction dipolaire. Le spin nucléaire d'un atome donné produit un champ magnétique tournant à la fréquence de Larmor affectant ainsi la précession des spins nucléaires voisins. Cette interaction de dipôle-dipôle peut être intra- ou intermoléculaire, homo- ou hétéronucléaire. Elle est très fortement liée à la distance internucléaire.

Une autre interaction intéressante est le couplage scalaire. Il s'agit d'une interaction entre spins de noyaux via les liaisons chimiques. Ce couplage contient des informations sur les distances et les angles formés par les liaisons chimiques.

Une autre interaction qui ne concerne que des noyaux de spins I supérieurs à $\frac{1}{2}$, est l'interaction quadripolaire. En effet pour ces noyaux le moment quadripolaire Q est différent de 0 en raison d'une densité de charge qui n'est plus sphérique. Aussi, l'interaction entre le moment quadripolaire du noyau et le gradient de champ électrique l'entourant conduit à déplacer légèrement les niveaux d'énergie Zeeman. Cette effet permet de sonder la déformation géométrique du nuage électronique autour du noyau.

2.1.3 RMN à haute température

Pour étudier les matériaux à haute température dans l'état solide ou liquide par spectroscopie RMN, au laboratoire CEMHTI-CNRS à Orléans a été développé un dispositif expérimental unique associant la RMN et un chauffage par lasers [1], [2]. Le montage est présenté sur la Figure 3. Il est basé sur un système de chauffage par deux lasers CO_2 continus de 250 W fonctionnant à une longueur d'onde de $10.6 \mu\text{m}$, et focalisés à l'aide de 2 miroirs sur l'échantillon. Les lasers sont contrôlés par un ordinateur, qui permet de changer indépendamment la puissance de chaque laser pour mieux contrôler la température.

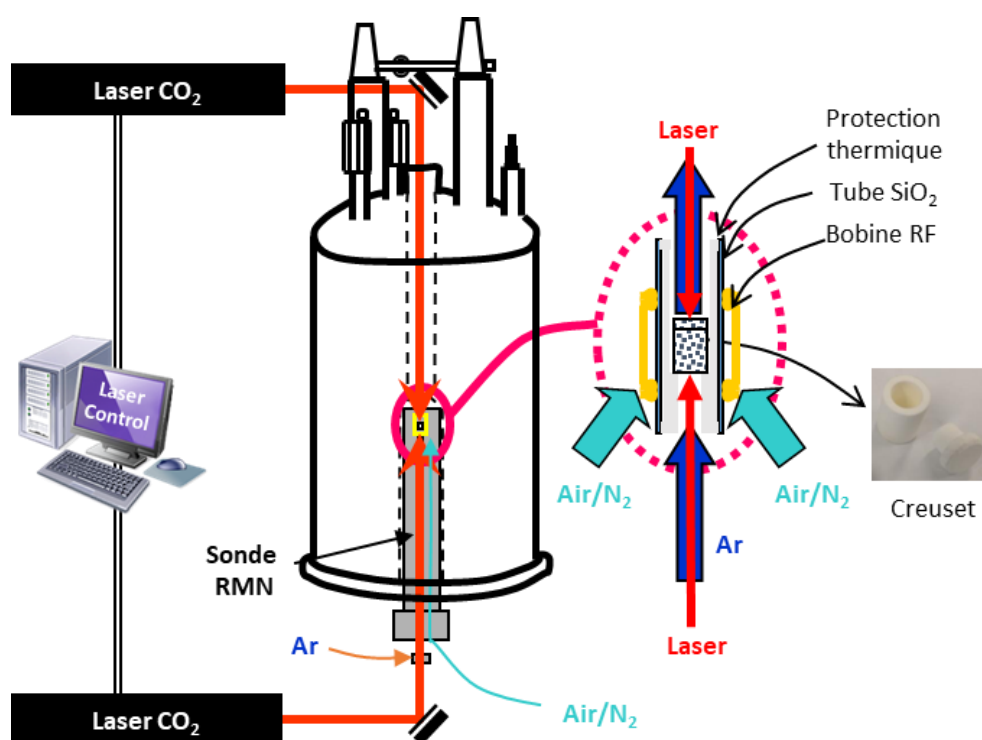


Figure 3 – Montage expérimental RMN à haute température [3]

Le spectromètre RMN est un Bruker AVANCE I 400MHz pour un champ de 9.4 T. Pour les expériences à haute température, on utilise une sonde axiale, initialement prévue pour la RMN du liquide, qui a été spécialement modifiée au laboratoire en collaboration avec la

société Bruker pour l'utilisation à haute température. C'est une sonde statique multi noyaux avec deux canaux RF (canal : X et ^1H - ^{19}F), qui peut être réglée à la fréquence de résonance d'un noyau choisi pendant l'analyse à haute température.

Pour protéger la bobine RF à l'intérieur de la sonde, des protections thermiques entourant la bobine ont été développées : ce sont un tube en quartz (SiO_2) et un tube en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. Cette protection fonctionne également comme un porte-creuset, où est placé notre produit analysé dans un creuset adapté. Les matériaux du creuset doivent être non métalliques, ; avoir une bonne conduction thermique, de façon à limiter les gradients de température ; avoir une bonne absorption de la fréquence du laser CO_2 ($10,6\text{ }\mu\text{m}$), pour chauffer l'échantillon et assurer l'homogénéité de température au sein du creuset ; être inerte vis-à-vis des produits analysés, pour éviter les réactions parasites. Plusieurs céramiques vérifient ces différentes propriétés. Le creuset est souvent réalisé en nitrure de bore (BN) de haute pureté [4] pour les sels fondus fluorés ou chlorés, sans interaction avec l'échantillon et assurant une bonne conductivité thermique lors des expériences. Pour les carbonates fondus, le sel réagit avec le BN à haute température, avec un dégagement de gaz dangereux tels que les cyanamides [5]. Nous devons donc trouver de nouveaux matériaux pour le conteneur qui doit avoir une géométrie simple de type cylindrique et surtout avec un bouchon ou un système de fermeture étanche.

Trois matériaux réfractaires ont été testés : l'alumine, la zircone et l'oxyde de magnésium. L'alumine a une conductivité thermique faible et une température de fusion élevée, mais elle peut interagir avec des carbonates fondus à une température supérieure à 1073 K pour créer du métaaluminate (MAlO_2) [6]. La zircone (ZrO_2) est inerte vis-à-vis des carbonates fondus mais a une faible conductivité thermique. Enfin, l'oxyde de magnésium (MgO), a une bonne conductivité thermique, une température de fusion élevée et n'interagit pas avec les carbonates fondus, mais a une porosité élevée où le sel liquide peut s'écouler. Il est possible de produire MgO plus dense de haute qualité pour diminuer la porosité. Mais, la fabrication de l'oxyde de magnésium « haute qualité » est difficile et est très onéreuse. A la fin de chaque expérience on jette les creusets. Et il n'est pas rentable d'utiliser MgO dense. Donc, nous avons décidé d'utiliser un système à creuset double : un creuset en Al_2O_3 dans un creuset en MgO moins dense. Le creuset en alumine contient les carbonates et est inséré dans un creuset avec bouchon en oxyde de magnésium. L'avantage de ce double creuset est que l'on exploite les propriétés de chaque céramique, avec notamment l'absorption du laser CO_2 par MgO , qui permettra de chauffer l'échantillon (figure 4(a)). Le montage est représenté sur la figure 4(b).

La simplicité de ce système permet de remplir le creuset en alumine dans une boîte à gants sous argon sec pour éviter l'hydratation de carbonates, et de fermer l'ensemble toujours dans la boîte à gants.

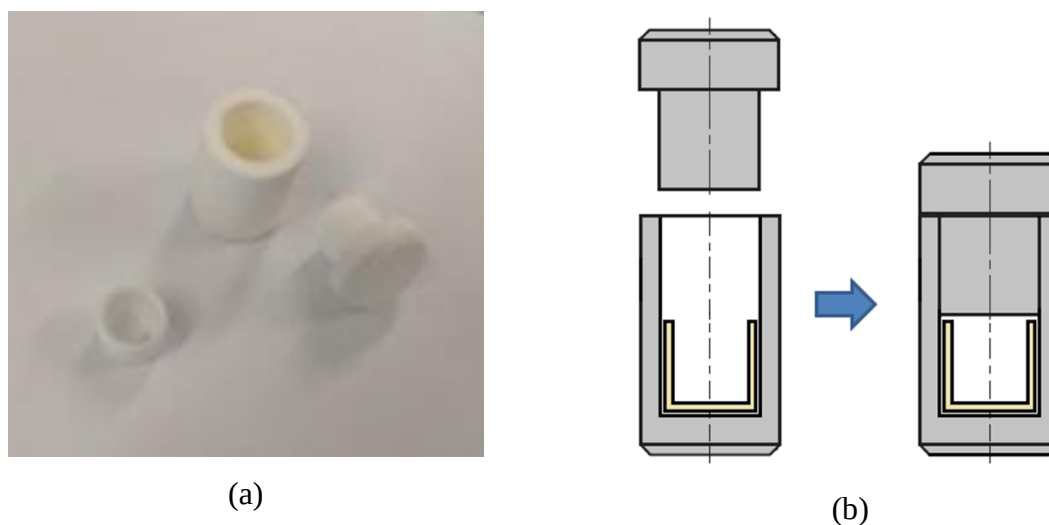


Figure 4 - Système à « deux creusets » pour les mesures de RMN à haute température ; creuset en alumine (couleur crème) à l'intérieur, creuset en oxyde de magnésium avec bouchon (couleur grise) à l'extérieur.

Pour éviter la surchauffe de la bobine, on utilise un double circuit de refroidissement par circulation d'air ou gaz inertes (N_2 et Ar) à température et pression ambiantes. Ceci permet également de refroidir lentement les échantillons après le chauffage en évitant les chocs thermiques.

Nous ne pouvons pas installer un pyromètre ou un thermocouple dans la sonde pour connaître la température à l'intérieur du creuset, du fait de la géométrie et de l'espace disponible. Nous utilisons plutôt une calibration avec différents composés de sels, avec des températures de fusion connues pour réaliser la courbe d'étalonnage $T(K) = f(\text{Puissance Laser})$ (Figure 5). Dans notre travail, nous avons choisi les compositions eutectiques et les carbonates purs : Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%), Li/K (62:38 mol%), Li/K (70:30 mol%), Li/Na (52:48 mol%), Li_2CO_3 .

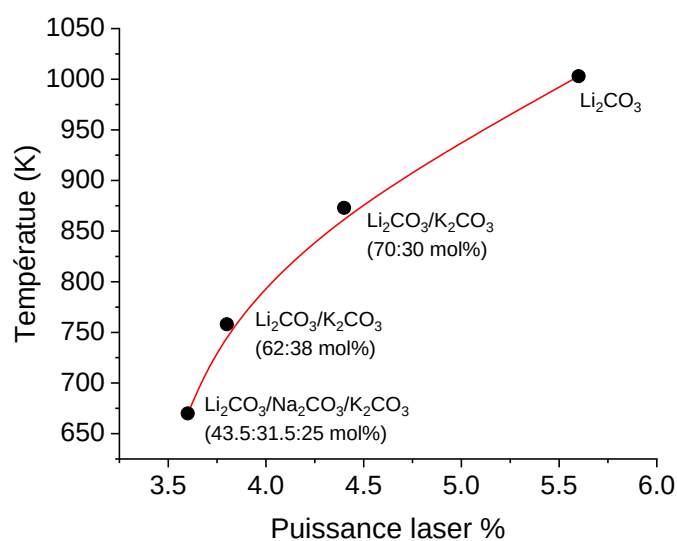


Figure 5 – Courbe d'étalonnage de la température de fusion en fonction de la puissance laser

Le tableau 1 présente les caractéristiques RMN des noyaux étudiés pour un champ magnétique de 9,4 T (400 MHz).

Tableau 1 - Caractéristiques RMN des noyaux étudiés pour un champ magnétique de 9,4 T (400 MHz)

Noyau	Rapport gyromagnétique ($10^7 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$)	Spin	Fréquence Larmor à $B_0 = 9,4\text{T}$ (400 MHz)	Abondance naturelle (%)
^{23}Na	7,08	3/2	105,79	100
^7Li	10,39	3/2	155,44	92,41
^{39}K	1,25	3/2	18,66	93,26
^{13}C	6,73	1/2	100,57	1,07
^{17}O	-3,63	5/2	54,22	0,038

Les isotopes ^{13}C et ^{17}O ont une très faible abondance naturelle. Pour obtenir un spectre exploitable, il faut accumuler le signal pendant très longtemps. Pour la RMN à haute température, le temps d'une acquisition est limité afin de ne pas échauffer la bobine de la sonde, et de limiter l'évolution de l'échantillon. Le temps de recyclage influence le temps d'accumulation. Il est nécessaire pour rétablir le système dans l'état d'équilibre. Dans le tableau 2 on voit que les temps de recyclage sont très différents pour les différents noyaux. Pour ^{13}C il

est égal à 30 secondes. Il est donc très difficile d'obtenir un bon signal avec une faible abondance et un temps d'accumulation long. Pour ces raisons nous avons décidé d'utiliser les carbonates enrichis en ^{13}C . Les produits enrichis ont été achetés chez sigma-aldrich avec 99% d'abondance de ^{13}C . Cela nous a permis d'obtenir un très bon signal de ^{13}C pendant le court temps d'accumulation.

Tableau 2 – Conditions d'acquisition des spectres lors des mesures RMN

Noyau	Durée d'impulsion P_1 (μs)	Puissance de l'impulsion (W)	Temps de recyclage D_1 (s)	Nombre de scans	Références utilisées
^{23}Na	35	64	0,2	64	NaCl (1M)
^7Li	15	44	35	8	LiCl (1M)
^{39}K	90		0,25	1024	KCl (1M)
^{13}C	32,5	55	30	16	Silicon oil
^{17}O	37,8	60	0,1	18432	H_2O

Lors d'une expérience RMN à haute température, la fusion d'un composé s'accompagne d'une modification de la forme du signal. Les spectres ^{23}Na et ^7Li sont présentés sur la figure 6 à différentes températures [7]. A température ambiante, les raies RMN sont très larges pour les deux noyaux. Cette largeur est due aux différentes interactions (dipolaires et quadripolaires) existant à l'état solide. A la température de fusion, la raie se rétrécit du fait de l'augmentation de la mobilité des espèces ioniques, qui moyenne les couplages dipolaire et quadripolaire. Lorsque le sel est complètement fondu, la raie devient très fine et a une forme lorentzienne. Les différentes espèces ioniques présentes dans le système à l'état liquide sont en échange rapide (quelques picosecondes) par rapport à l'échelle de temps des mesures RMN (10^{-9} s).

Ce pic intense est la moyenne de toutes les configurations ioniques dans le sel fondu. Le déplacement chimique ($\bar{\delta}$) associé à la position du pic est la moyenne des déplacements chimiques de chaque espèce $\delta^N(\mathbf{A}_i)$ pondérée par leur abondance (fraction atomique) $X_{\mathbf{A}_i}^N$ et est déterminé par l'équation 2.4.

$$\bar{\delta} = \sum X_{\mathbf{A}_i}^N \cdot \delta^N(\mathbf{A}_i) \text{ (ppm)} \quad (2.4)$$

Pour interpréter l'information structurale à partir des déplacements chimiques moyens obtenus à l'état liquide, il est nécessaire de définir une échelle de déplacements chimiques

grâce à des composés dont la structure locale est bien résolue et établir une corrélation empirique pour définir les gammes de déplacement chimique.

Du fait de la complexité du montage expérimental, et des hautes températures, on peut considérer une certaine incertitude pour les mesures de déplacement chimique, dont l'amplitude dépend du noyau étudié. Les noyaux tels que ^{13}C et ^{17}O , avec une large gamme de déplacement chimique ont une barre des erreurs plus grande que les noyaux avec la gamme de déplacement chimique plus faible (^{23}Na , ^7Li et ^{39}K). Pour $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{17}\text{O}$ nous autorisons une barre d'erreurs de ± 1.5 ppm et pour les métaux alcalins ± 1 ppm.

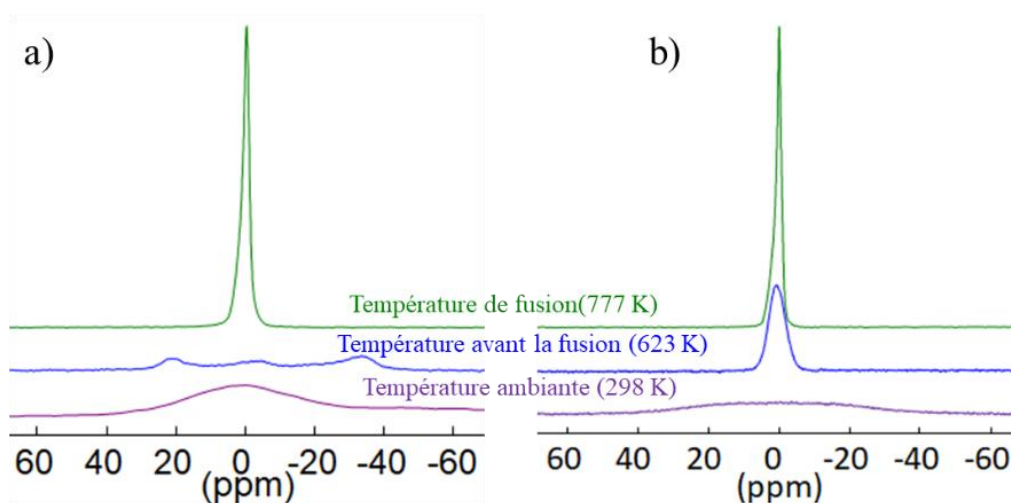


Figure 6 – Spectres RMN a) ^{23}Na et b) ^7Li à haute température pour Li/Na (52:48 mol%) composition [7]

Pour chacun des noyaux, nous avons utilisé le même protocole de mesures sous deux atmosphères différentes (air et CO_2). Pendant l'observation du noyau ^{13}C nous avons remarqué une rapide diminution du signal. Cette diminution est particulièrement rapide sous atmosphère CO_2 (Figure 7), alors que nous ne voyons pas de perte de signal pour les alcalins.

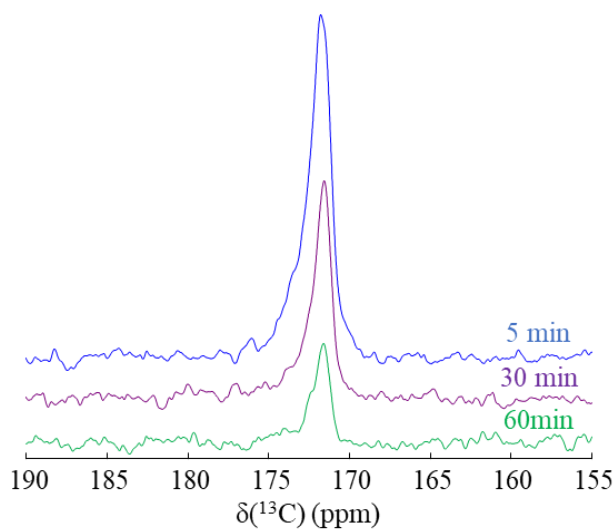


Figure 7 – Spectres RMN ^{13}C pour Li/Na (52:48 mol%) avec différents temps d'acquisition (5 min - bleu, 30 min - violet, 60 min – vert) sous CO_2 . Les spectres ^{13}C ont été collectés à 823 K

Les spectres de ^{17}O ont également été obtenus sous deux atmosphères et en abondance naturelle (figure 8). En plus du pic du carbonate à 170 ppm, on remarque à 50 ppm le pic de MgO. Mais on ne note pas de changement d'intensité comme dans le cas du ^{13}C .

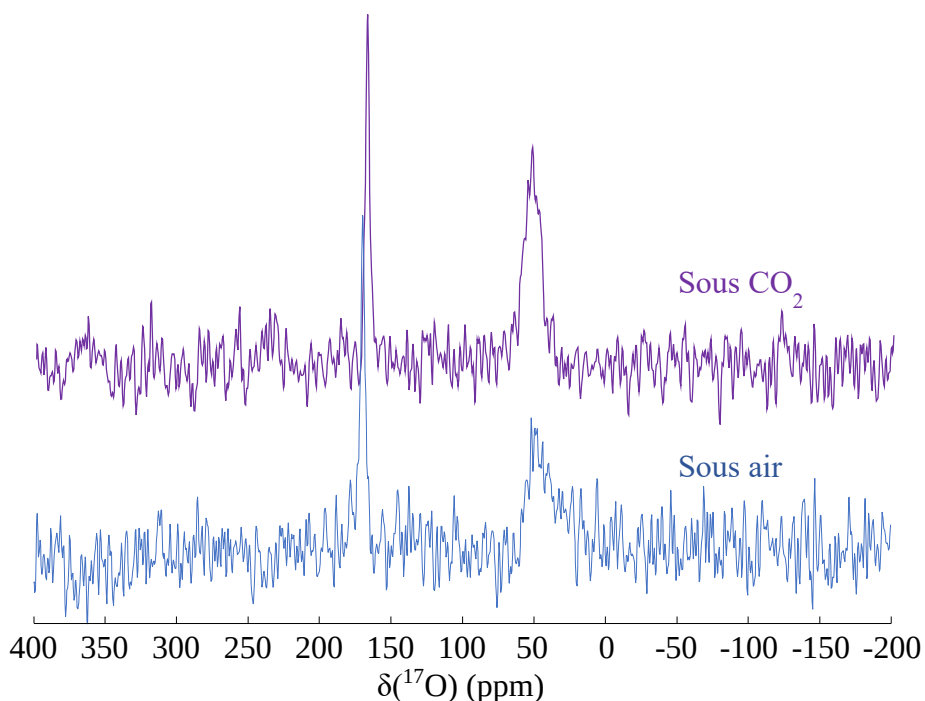


Figure 8 – Spectres RMN ^{17}O pour Li/Na (52:48 mol%) réalisés sous CO_2 (violet) et sous air (bleu). Les spectres ^{17}O sont collectés à 823 K. Le pic à 50 ppm est le signal du creuset en MgO

Pendant l'acquisition il y a un échange rapide entre le deux isotopes ^{12}C du CO_2 et ^{13}C du carbonate enrichi. Le CO_2 « pénètre » dans le carbonate fondu et remplace le ^{13}C du sel liquide. Afin d'optimiser notre système de creusets, et obtenir un bon signal de ^{13}C , nous avons opté pour un système de creusets fermés afin d'éliminer l'échange des deux isotopes de carbone avec l'atmosphère. Le bouchon du creuset de MgO a été collé avec une colle d'alumine. Les mêmes expériences, avec ce creuset hermétique ont été menées sous deux atmosphères différentes CO_2 et air. On ne note pas de perte de signal du ^{13}C . La figure 9 montre l'évolution des spectres ^{13}C pour Li/Na (52:48 mol%) avec différents temps d'acquisition 5, 30 et 60 min sous différentes atmosphères : air et CO_2 à 823 K.

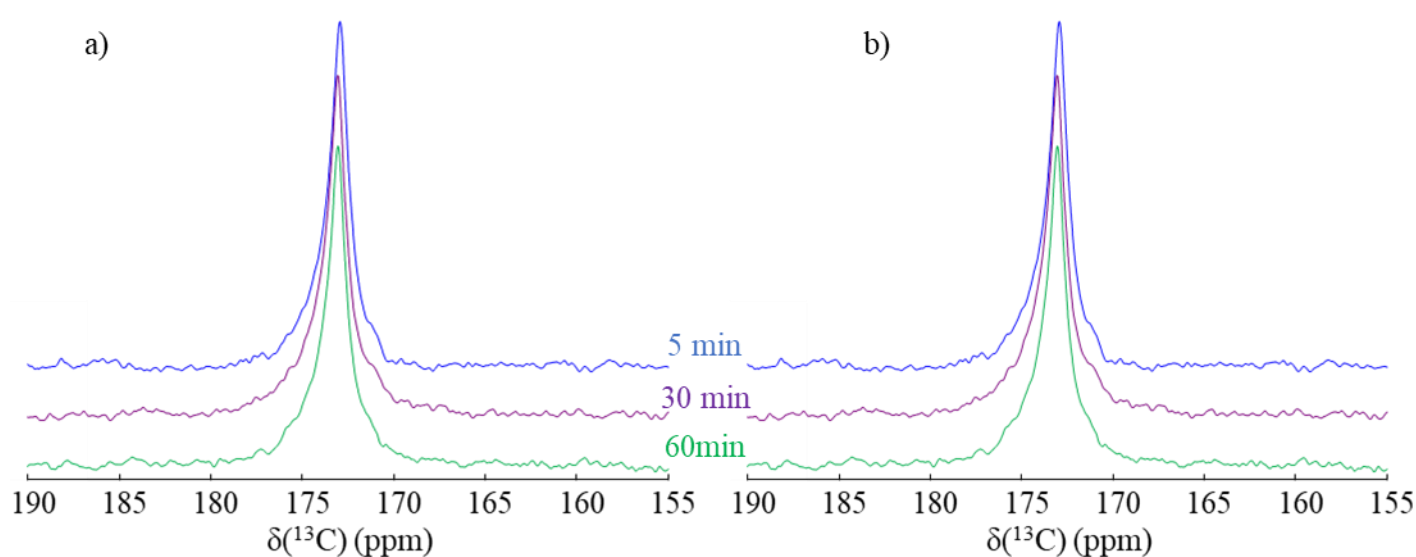


Figure 9 – Spectres RMN ^{13}C pour Li/Na (52:48 mol%) avec différents temps d'acquisition (5 min - bleu, 30 min - violet, 60 min – vert) sous deux atmosphères : air – figure a), CO_2 – figure b). Les spectres ^{13}C ont été collectés à 823 K

Pour observer les alcalins et ^{17}O nous pouvons utiliser les deux types de creusets sous deux atmosphères CO_2 et air. Mais pour le noyau ^{13}C , nous utiliserons les creusets « hermétiques », qui permet de négliger l'influence de l'atmosphère à l'extérieur du creuset. Afin d'explorer tous les noyaux dans les mêmes conditions expérimentales, il a été décidé d'utiliser le montage « hermétique » et de travailler sous air.

2.1.4 RMN à Gradient de Champ Pulsé

Les mesures des coefficients d'autodiffusion ont été réalisées en utilisant la technique de RMN à Gradient de Champ Pulsé ou HT PFG NMR, spécifiquement adaptée au CEMHTI pour les sels fondus à haute température [3], [8]. Une sonde Bruker Diff30 modifiée pour les

expériences à haute température a été utilisée avec des gradients élevées jusqu'à 1000 G/cm. La figure 10 présente le schéma de la tête de sonde HT PFG NMR.

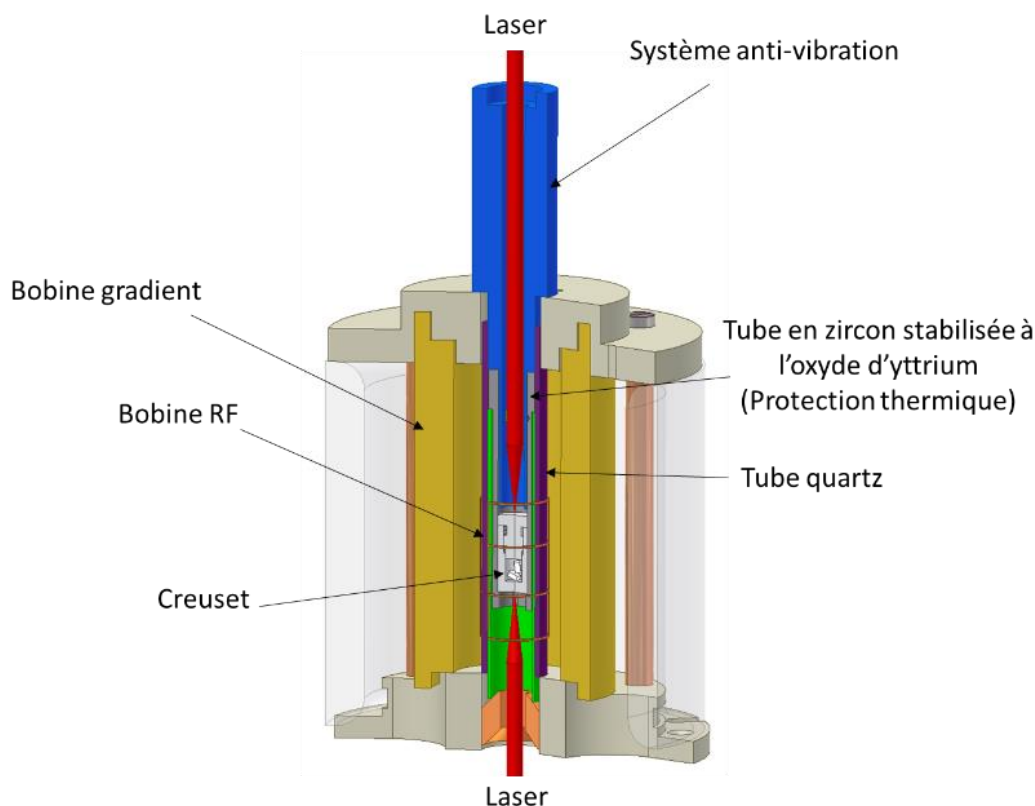


Figure 10 – Schéma de la tête de sonde HT PFG NMR [3]

La protection thermique de la bobine radiofréquence et des gradients est réalisée par plusieurs barrières thermiques comme le montre la figure 10. Le creuset est inséré dans un support en alumine, entouré d'un tube en zircone. Une protection supplémentaire en verre de silice (quartz) est placée entre le tube en zircone et la bobine. Un flux de gaz inerte à température ambiante entre le tube en alumine et le tube en zircone permet de refroidir les céramiques. Les bobines radiofréquence et de gradient sont également refroidies par un flux d'air et d'eau supplémentaire.

Une séquence d'impulsions RMN « sans convection » proposée par Jerschow et al. [9] a été utilisée afin d'obtenir une mesure de diffusion. Cette séquence est utilisée pour éliminer l'effet de convection à l'intérieur de l'échantillon car la convection dans le produit analysé est un problème sérieux affectant les mesures de diffusion, en particulier à des températures élevées. Les courants de convection sont causés par de petits gradients de température dans l'échantillon et provoquent une décroissance supplémentaire du signal qui peut être confondue avec une diffusion plus rapide.

2.1.5 Protocole de mesures à haute température (RMN)

Avant chaque expérience, un premier réglage des lasers est fait pour assurer la focalisation sur le creuset. Les échantillons sont ensuite progressivement chauffés jusqu'à la température de travail. L'acquisition des spectres commence 8 minutes après avoir atteint la température désirée pour s'assurer que le système est bien à l'équilibre thermique et que la température est stable. Les mesures RMN sont effectuées pour chaque noyau de façon séquentielle en changeant la fréquence de résonance afin de garder les mêmes conditions pour les différents noyaux observés. La durée de chaque expérience est limitée à 60 minutes maximum. Cette limite a été introduite pour assurer la stabilité du système (éviter la surchauffe de la bobine) et garantir la reproductibilité des résultats. A la fin de l'acquisition, on diminue progressivement la température en abaissant la puissance du laser.

2.1.6 RMN à l'état solide (MAS)

Dans les liquides, les mouvements moléculaires sont suffisamment rapides par rapport au temps d'observation pour moyenner les interactions internes et les réduire à leur valeur isotrope.

A l'état solide, les mouvements sont en général trop lents pour pouvoir moyenner les interactions anisotropes, dont la partie spatiale dépend de l'orientation de la cristallite par rapport au champ statique B_0 . Ainsi, dans le cas d'un échantillon polycristallin sous forme de poudre, toutes les orientations possibles sont représentées et le spectre RMN est constitué de raies larges résultant de la superposition de toutes ces contributions. De nombreuses techniques ont été développées pour essayer d'éliminer ces élargissements anisotropes et permettre la mise en évidence des différents sites structuraux présents dans le solide, la plus utilisée étant la rotation à l'angle magique (MAS – Magic Angle Spinning). Cette méthode consiste à faire tourner artificiellement l'échantillon autour d'un axe incliné de 54.74° par rapport au champ magnétique principale B_0 (figure 11).

Pour faire tourner l'échantillon, il doit être placé dans un rotor spécial en zircone, hermétiquement fermé. Les rotors ont des diamètres différents de 0.7 à 7 mm selon les vitesses que l'on veut atteindre.

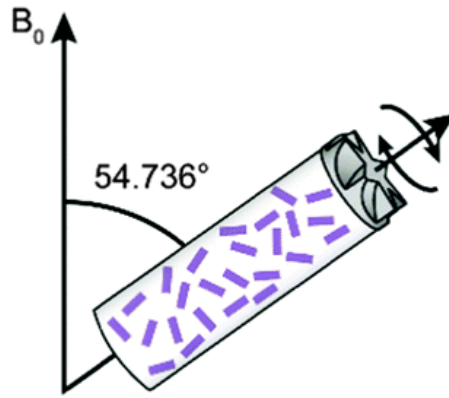


Figure 11 – La rotation du rotor autour d'un axe faisant un angle 54.74° par rapport au champ principal B_0 [10]

La vitesse de rotation doit être supérieure (ou égale) à l'amplitude de l'interaction d'anisotrope pour en faire la moyenne à zéro. Pendant la rotation, en plus du pic anisotrope, les bandes de rotation apparaissent aussi. Ce sont des signaux parasites qui résultent de la modulation du champ magnétique à la fréquence de rotation. Ces pics apparaissent toujours de chaque côté de pic d'anisotrope à un multiple de la vitesse de rotation. L'intensité de ces bandes de rotation sera proportionnelle à l'intensité de pic d'anisotrope. Cependant, dans certaines études ces pics parasites sont très utiles pour interpréter le spectre résultant.

2.2 Conductivité électrique

2.2.1 Rappels théoriques

La conductivité électrique caractérise le passage du courant électrique dans un matériau. Elle est définie par la loi d'Ohm :

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.5)$$

où $\vec{J}$ est la densité de courant électrique et $\vec{E}$ le champ électrique appliqué à l'échantillon. Cette propriété physique est une conséquence du mouvement des porteurs de charge à travers le matériau. En générale, la conductivité σ associée aux porteurs de charge peut s'exprimer comme suit :

$$\sigma = nq\mu \quad (2.6)$$

où n est la densité des porteurs de charges mobiles par unité de volume, q la charge électrique et μ la mobilité d'un porteur de charge.

Comme la conductivité ne peut pas être mesurée directement, et comme la diffusion des ions dépend de la fréquence du champ électrique appliqué, les mesures de l'impédance électrique complexe (en appliquant un champ électrique alternatif) nous permettent de bien observer le comportement de la conductivité ionique du matériau grâce à la relation suivante :

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \cdot f_{\text{geo}} \quad (2.7)$$

où σ^* est la conductivité complexe, Z^* l'impédance complexe et f_{geo} le facteur géométrique qui permet de mettre en lien la conductivité (grandeur intensive) et l'impédance (grandeur extensive). Ce facteur géométrique dépend de la géométrie de l'échantillon analysé.

L'impédance complexe Z^* peut être obtenue à l'aide d'un impédancemètre. Sa partie réelle, la résistance R , tient compte des phénomènes résistifs, et sa partie imaginaire, la réactance X , tient compte des phénomènes capacitifs et inductifs :

$$Z^* = R + jX \quad (2.8)$$

En remplaçant Z^* (Eq. 2.8) dans l'Eq. 2.7, les parties réelle et imaginaire de la conductivité complexe peuvent être obtenues par les relations :

$$\sigma' = f_{\text{geo}} \cdot \frac{R}{R^2 + X^2} \quad (2.9)$$

$$\sigma'' = f_{\text{geo}} \cdot \frac{-X}{R^2 + X^2} \quad (2.10)$$

2.2.2 Conductivité à haute température

Un dispositif expérimental a été spécialement développé au CEMHTI pour mesurer la conductivité électrique à haute température dans les oxydes et les sels fondus jusqu'à 1473 K [11]. Ce montage est spécifiquement adapté pour les mesures de la conductivité électrique de liquides fortement conducteurs [12], [13].

Ce dispositif est montré de façon schématique dans la figure 12. La cellule de conductivité utilisée pour ces mesures est constituée de 4 électrodes de platine. Les électrodes externes sont deux plaques imposant un passage de courant alternatif dans le liquide tandis que les deux électrodes internes sont deux fils mesurant la chute de tension au sein de l'échantillon. L'utilisation d'un montage à quatre électrodes réduit fortement les effets de polarisation à l'interface échantillon/électrode et diminue la résistance des fils de platine par rapport au système à deux électrodes [13]. La température des échantillons est mesurée à l'aide d'un thermocouple en platine/rhodium (type B) recouvert d'une gaine d'alumine insérée dans le

système de creusets contenant le sel fondu (1-2 mm au-dessus de la surface du liquide). Ce système se compose de deux creusets en alumine et d'un creuset en acier. Le premier creuset en alumine contient le produit à analyser, le second en métal protège le creuset de garde des sels fondus qui pourraient s'y introduire si le premier creuset en alumine casse. Le troisième (et dernier) creuset de garde en alumine protège le four des sels fondus et des gaz. Les électrodes peuvent être déplacées verticalement et positionnées dans le liquide (8 mm de profondeur) grâce à un système mécanique utilisant un micromètre. Ce système garantit la profondeur exacte des 4 électrodes dans le bain fondu avec une précision de 0.2 mm.

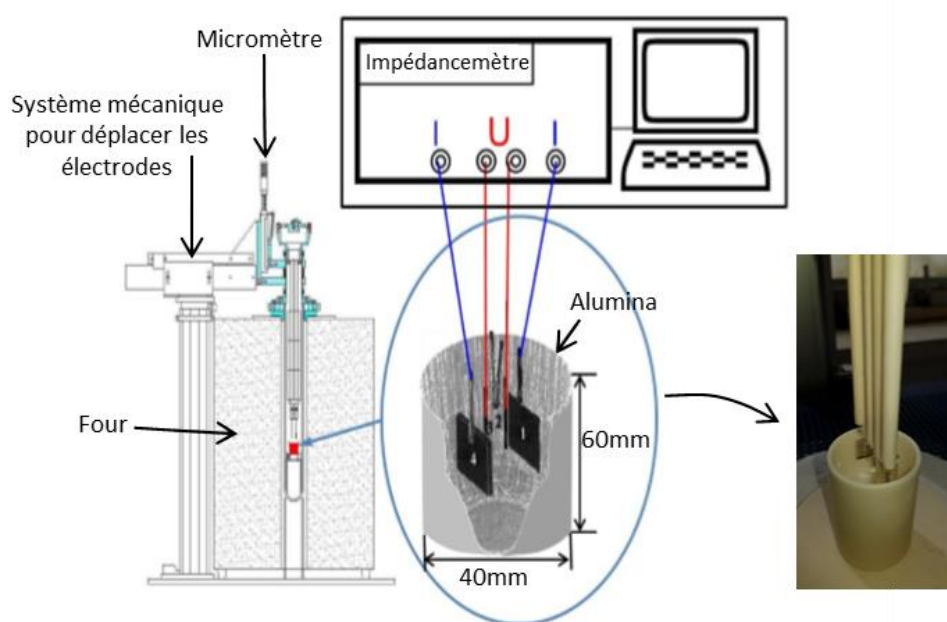


Figure 12 – Schéma du montage expérimental pour les mesures de conductivité dans les sels fondus

Les spectres d'impédance ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SOLARTRON SI 1260 dans la gamme de fréquences de 1 Hz à 1 MHz. La différence de résistivité entre l'air et le sel fondu permet de détecter l'entrée en contact des électrodes avec la surface du liquide. Cette étape est réalisée grâce à un générateur basse fréquences WAVETEK relié à un multimètre Keithley. Lors du contact, la résistance mesurée par le Keithley diminue brusquement car le sel fondu est beaucoup plus conducteur que l'air.

Un ordinateur enregistre les mesures acquises par l'impédancemètre d'une part et par le thermocouple d'autre part, typiquement un point de mesure toutes les 150 secondes, chaque point correspondant à une moyenne effectuée sur cinq mesures.

Nous avons réalisé quelques mesures sous argons et constaté une perte de masse de l'ordre de 2% pouvant être expliquée par la décarbonatation du carbonate fondu. Pour éviter cette décarbonatation, nous avons décidé d'utiliser un balayage de l'échantillon à l'aide du gaz CO₂ pendant l'expérience. De cette manière, la masse de l'échantillon reste stable pendant plusieurs cycles chauffage/refroidissement. Ainsi, toutes les données de conductivité présentées dans ce mémoire correspondent à des expériences sous CO₂.

2.2.3 Calibration de la cellule électrique (facteur géométrique K)

Pour corriger d'éventuelles fuites de courant vers l'extérieur des électrodes, il faut faire une calibration de la cellule. Usuellement, pour calculer le facteur géométrique K de la cellule, on utilise une solution KCl (1M). Le facteur K est alors calculé à l'aide de la formule :

$$K = \sigma_{\text{KCl}}^{\text{th}}(T_{\text{amb}}) \cdot R_{\text{KCl}}^{\text{exp}}(T_{\text{amb}}) \quad (2.11)$$

où $\sigma_{\text{KCl}}^{\text{th}}(T_{\text{amb}})$ est la conductivité électrique connue de la solution KCl (1M) à température ambiante, soit 0.1 S/cm [14] et $R_{\text{KCl}}^{\text{exp}}(T_{\text{amb}})$ la résistance électrique mesurée par la cellule à 4 électrodes à la même température. La calibration doit être effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celles des échantillons : même creuset, même hauteur de liquide et même profondeur d'immersion des électrodes dans le liquide.

2.2.4 Protocole de mesures à haute température (Conductivité)

Le creuset contenant le mélange des poudres de carbonates (voir chapitre 1) est placé dans le four et est bien centré dans ce dernier pour éviter que les électrodes touchent les bords du creuset lors de la descente de la cellule de mesure. Ensuite, on chauffe l'échantillon jusqu'à la température de fusion de notre produit (entre 973 et 1173 K suivant la composition). Quand l'échantillon est totalement dans l'état liquide, on plonge les électrodes d'une profondeur de 8 mm dans le bain fondu et on enregistre les données (fréquence, parties réelle et imaginaire de l'impédance, température) en imposant une descente de la température avec une rampe de 200 K/h jusqu'à la température ambiante. On réalise ensuite un enregistrement des données en chauffant l'échantillon avec la même rampe jusqu'à la température initiale pour retirer les électrodes de l'échantillon dans son état liquide. Le plus souvent, on réalise un deuxième cycle descente/montée en température pour s'assurer de la reproductibilité des mesures.

2.3 Raman

2.3.1 L'effet Raman

La technique Raman sonde les niveaux d'énergie vibrationnelle (déplacement en nombres d'ondes de 0 à 4000 cm^{-1} à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière).

Quand des photons issus d'une source de lumière monochromatique interagissent avec des molécules contenues dans un échantillon, différents phénomènes se produisent, comme résumé sur la figure 13.

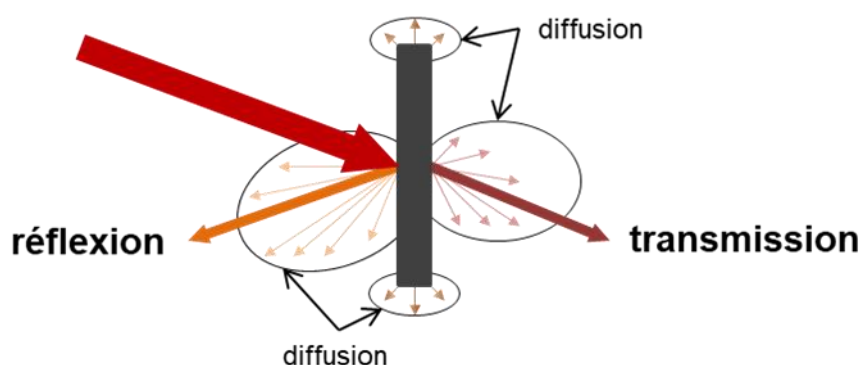


Figure 13 – Interaction lumière matière

Ainsi, la lumière peut subir une réflexion ou une transmission spéculaire, mais aussi une diffusion. Enfin, la lumière peut aussi être absorbée.

De manière générale, 1 photon sur 1000 à 10000 (en ordre de grandeur) sera diffusé élastiquement par les molécules sans variation d'énergie, il s'agit de la diffusion Rayleigh. Occasionnellement, un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 10^6 à 10^8) avec perte ou gain d'énergie correspondant à une transition vibrationnelle, c'est la diffusion Raman. Il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible en intensité, c'est pourquoi des sources de lumière intenses telles que les lasers sont nécessaires. Il faut également une propriété de monochromaticité, avec une largeur spectrale limitée, condition que les lasers remplissent. Le rôle de la radiation incidente est de perturber la molécule et d'ouvrir la possibilité de transitions spectroscopiques autres que l'absorption directe.

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge. Elles sont toutes deux basées sur la même origine physique : une interaction entre une onde électromagnétique et les modes de vibration de la matière. Pour que la diffusion Raman ait lieu, il faut que la vibration atomique ou moléculaire de la lumière excitatrice induise un changement de la polarisabilité de la molécule.

2.3.2 Raman à haute température

Afin de pouvoir réaliser des études en température, nous disposons de platines chauffantes commercialisées par Linkam pouvant se fixer sur la platine de déplacement micrométrique sous l'objectif du microscope.

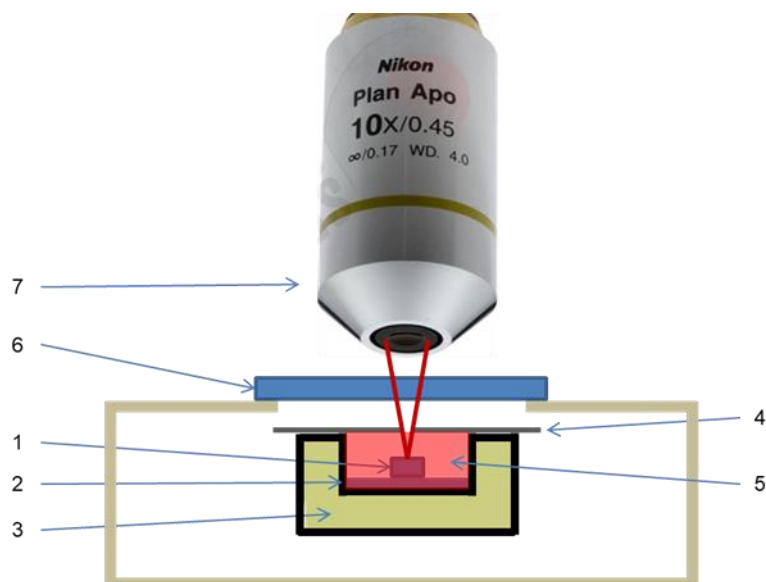


Figure 14 – Principe du micro-four Linkam

On positionne un échantillon (1) de petite taille (inférieur à 200 mg, moins de 7 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur) sur un disque de MgO monocristallin (2) placé dans un creuset en alumine (3) dont l'intérieur est parcouru de fils de platine (qui permettent de chauffer). On couvre ce dernier par un bouclier thermique (4) également en céramique. Cet ensemble permet de définir un volume (5) dont la température est contrôlée à quelques degrés près (asservissement via un thermocouple qui mesure la température dans ce volume) en régulant le courant traversant le fil de platine. Une fenêtre (6) permet l'accès optique de l'objectif (7), ainsi la distance de travail devra être supérieure à 7 mm.

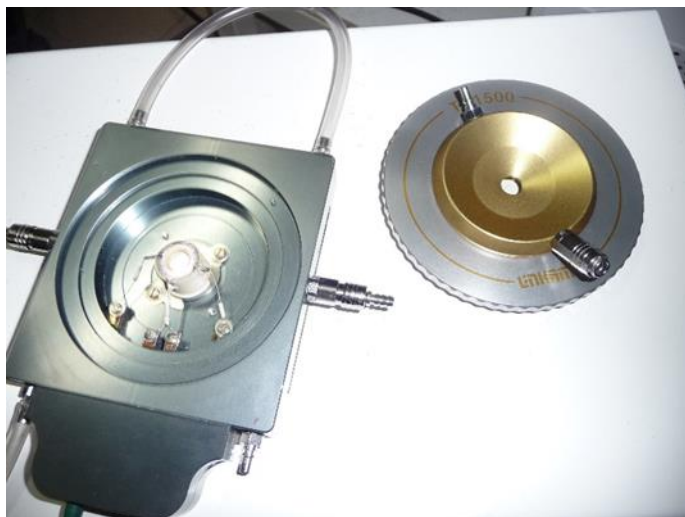


Figure 15 – four Linkam

Différents fours Linkam permettent de couvrir une gamme de température allant de la température ambiante à 1773 K.

A haute température le spectre Raman peut changer de forme. L'anharmonicité, définie par les termes cubiques, quartiques et supérieurs dans l'expansion potentielle, est responsable de diverses propriétés telles que la dilatation ou des variations du nombre d'onde et de la demi-largeur des bandes Raman [15].

2.4 Préparation des échantillons

Au cours de ce travail plusieurs systèmes ont été étudiés, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ et $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. En fonction du mélange souhaité les compositions sont préparées à partir de Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich, 99.998%), de Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich 99.997%) et de K_2CO_3 (Sigma-Aldrich 99.997%). Les carbonates enrichis en ^{13}C ont été achetés chez Sigma-Aldrich. La préparation des échantillons est réalisée en boîte à gants sous argon ($\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} (5 \text{ bar}) < 3 \text{ ppm}$) afin d'éviter l'hydratation des mélanges. Les différentes poudres sont broyées manuellement pendant plusieurs minutes dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène.

Pour les expériences RMN, environ 50 mg de poudre correspondant aux différents mélanges réalisés ont été prélevés puis introduits dans des creusets en alumine, placés dans les creusets MgO avec couvercles.

Pour le Raman à haute température une petite quantité de poudre, environ 30 mg est introduite dans le creuset de platine, lequel à son tour est mis en place dans le four Linkam.

La préparation de l'échantillon pour les mesures de conductivité est plus complexe en raison du grand volume de poudre. 70 grammes de poudre préparée en boîte à gants sont placés dans un flacon pour être mélangé dans un appareil nommée « Turbulat » qui permet de bien mélanger les poudres ensemble pendant 2 heures. Etant donné que le creuset en alumine utilisé est trop petit pour accueillir les 70 grammes de poudre, nous avons décidé de déposer la poudre progressivement dans le creuset, qui est mis dans le four sous air, puis après fusion et solidification, nous rajoutons de la poudre et ainsi de suite.

2.5 Synthèse des verres $K_2CO_3/MgCO_3$

La préparation des poudres K_2CO_3 et $MgCO_3$ a été faite en boîte à gants sous argon pour éviter toute pollution ou hydratation par l'air ambiant : le carbonate de potassium (sigma-Aldrich) et le carbonate de magnésium préparé à partir de $MgCO_3$ naturel, ont été broyés manuellement pendant plusieurs minutes dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Environ 300 mg de poudres sont insérés dans une capsule (1 cm de longueur, 2,5 mm de diamètre intérieur et 2,9 mm de diamètre extérieur) en or qui sera scellée par soudure. Cette cellule est ensuite placée dans un autoclave à chauffage interne (figure 16) spécialement développée à l'ISTO (Orléans).



Figure 16 – Autoclave à chauffage interne (ISTO)

L'autoclave est équipé d'un système de trempe rapide ~ 200 K/s qui permet de figer le liquide après chauffage. L'échantillon est chauffé jusqu'à 1073 K avec une vitesse de chauffe

de 10 à 30 K/min sous une pression de 1000 bar et sous argon. La température à l'intérieur du four est mesurée à l'aide de deux thermocouples de type S. La durée de la synthèse à haute pression et à haute température est de 3 heures. A la fin de l'expérience, un courant électrique fait fondre un fil de platine supportant l'échantillon et ce dernier tombe dans la zone froide (< 373 K) du four. La capsule est ensuite sortie et ouverte dans la boîte à gants, où nous pouvons récupérer le verre à analyser.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des carbonates fondus et pour la synthèse des verres à haute température et haute pression.

Pour la RMN à haute température nous avons développé un nouveau système de creusets en céramique qui permet de travailler jusqu'à 1073 K sans interactions avec les carbonates. Nous avons utilisé des carbonates enrichis en ^{13}C pour obtenir un bon signal RMN pendant un temps court afin d'éviter de chauffer trop longtemps le système expérimental et risquer une destruction de la sonde RMN et une perte d'échantillon.

Nous avons testé deux atmosphères sous lesquelles on peut avoir un bon signal RMN. Des expériences préliminaires ont montré qu'il est préférable de travailler avec un creuset hermétique sous air pour pouvoir observer tous les noyaux disponibles dans les carbonates. Il est impossible de travailler sous CO_2 en raison de l'échange entre les isotopes ^{12}C avec ^{13}C pendant l'expérience à haute température.

Nous avons également optimisé le système de creusets pour les mesures de conductivité électrique à haute température dans les carbonates fondus.

L'ensemble de ces techniques nous permet de suivre *in situ* l'évolution de la structure locale, de la spéciation et de la dynamique des mélanges fondus en fonction de la température et de la composition.

.

Références :

- [1] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, and J.-P. Coutures, “Étude de la transition solide/liquide de la cryolithe par résonance magnétique nucléaire de ^{27}Al , ^{23}Na et ^{19}F ,” *Comptes Rendus l'Académie des Sci. - Ser. IIB*, vol. 325, no. 2, pp. 91–98, 1997.
- [2] C. Bessada, V. Lacassagne, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, E. Robert and B. Gilbert, “Structural and dynamic approaches of molten salts by high temperature spectroscopies,” *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.*, vol. 54, no. 2, pp. 162–166, 1999.
- [3] A. L. Rollet, V. Sarou-Kanian, and C. Bessada, “Measuring self-diffusion coefficients up to 1500 K: A powerful tool to investigate the dynamics and the local structure of inorganic melts,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 23, pp. 10972–10975, 2009.
- [4] K. Machado, D. Zanghi, V. Sarou-Kanian, S. Cadars, M. Burbano, M. Salane and C. Bessada, “Study of NaF-AlF₃ Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory, and NMR Measurements,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 19, pp. 10289–10297, 2017.
- [5] N. F. Ostrovskaya, T. S. Bartnitskaya, V. I. Lyashenko, V. B. Zelyavskii, A. V. Kurdyumov, “Crystallization of boron nitride from solution in a lithium borate melt,” *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 35, no. 392, pp. 636–639, 1996.
- [6] S. Gál, K. Tomor, E. Pungor, G. Soóki-Tóth, and P. Horváth, “Reactions of binary and ternary alkali metal carbonate mixtures with aluminium oxide,” *J. Therm. Anal.*, vol. 9, no. 2, pp. 241–250, 1976.
- [7] A. Zhadan, V. Sarou-Kanian, L. Del Campo, L. Cosson, M. Malki, and C. Bessada, “Transport properties in molten carbonates: self-diffusion and conductivity measurements at high temperature,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 28, pp. 15059–15065, 2021.
- [8] A. L. Rollet, V. Sarou-Kanian, and C. Bessada, “Self-diffusion coefficient measurements at high temperature by PFG NMR,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 4, pp. 399–404, 2010.
- [9] A. Jerschow, N. Muller, “Suppression of Convection Artifacts in Stimulated-Echo

- Diffusion Experiments. Double-Stimulated-Echo Experiments,” *J. Magn. Reson.*, vol. 375, no. 125, pp. 372–375, 1997.
- [10] S. E. Ashbrook and D. McKay, “Combining solid-state NMR spectroscopy with first-principles calculations-a guide to NMR crystallography,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 45, pp. 7186–7204, 2016.
 - [11] C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, and A. Grandjean, “Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 5, pp. 2805–2810, 2003.
 - [12] F. Gaillard, M. Malki, G. Iacono-Marziano, M. Pichavant, and B. Scaillet, “Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere,” *J. Science*, vol. 322, no. 5906, pp. 1363–1365, 2008.
 - [13] A. Pommier, F. Gaillard, M. Malki, M. Pichavant, “Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts,” *American Mineralogist*, vol. 95, pp. 284–291, 2010.
 - [14] Y. C. Wu and W. F. Koch, “Absolute determination of electrolytic conductivity for primary standard KCl solutions from 0 to 50°C,” *J. Solution Chem.*, vol. 20, no. 4, pp. 391–401, 1991.
 - [15] G. Lucazeau, “Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: Anharmonicity,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 34, no. 7–8, pp. 478–496, 2003.

**Chapitre 3 : Etude de compositions eutectiques
dans les différents systèmes de carbonates :
($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$,
 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$)**

Etude de compositions eutectiques dans les différents systèmes de carbonates : $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

Nous avons choisi d'étudier dans un premier temps, les compositions eutectiques des systèmes $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ en couplant des mesures à haute température par résonance magnétique nucléaire (RMN), Raman et conductivité électrique.

Ces compositions ont été choisies en raison de leur grand intérêt industriel et de leur température de fusion basse qui simplifie les expériences.

Nous débutons notre étude par l'observation de la spéciation dans les compositions eutectiques. L'idée est de regarder l'effet des gaz (air et CO_2), de la température et de l'effet de l'alcalin sur la structure du liquide, en utilisant les déplacements chimiques obtenus par RMN à haute température et les spectres Raman.

A partir de ces données structurales nous avons mesuré les coefficients d'autodiffusion pour chaque espèce présente dans le mélange fondu. En parallèle, nous avons réalisé les mesures de conductivité électrique dans les mêmes compositions eutectiques.

En couplant la diffusion et la conductivité nous proposons une explication du mouvement des espèces dans les carbonates fondus.

3.1 Mesures RMN à haute température

Le mélange eutectique Li/Na (52:48 mol%), avec une température de fusion à 771 K, a été étudié en premier par RMN à haute température. Les mesures RMN ont été faites sous CO_2 puis sous air à 1003 K, pour ^7Li , ^{23}Na et ^{17}O afin de vérifier s'il y a un changement de déplacement chimique pour les deux gaz. Sur la figure 1 on voit qu'il n'y a aucun changement de déplacement chimique ni de largeur de raie pour le lithium, le sodium et l'oxygène pour cette composition, quelle que soit l'atmosphère, donc pas de changement de structure.

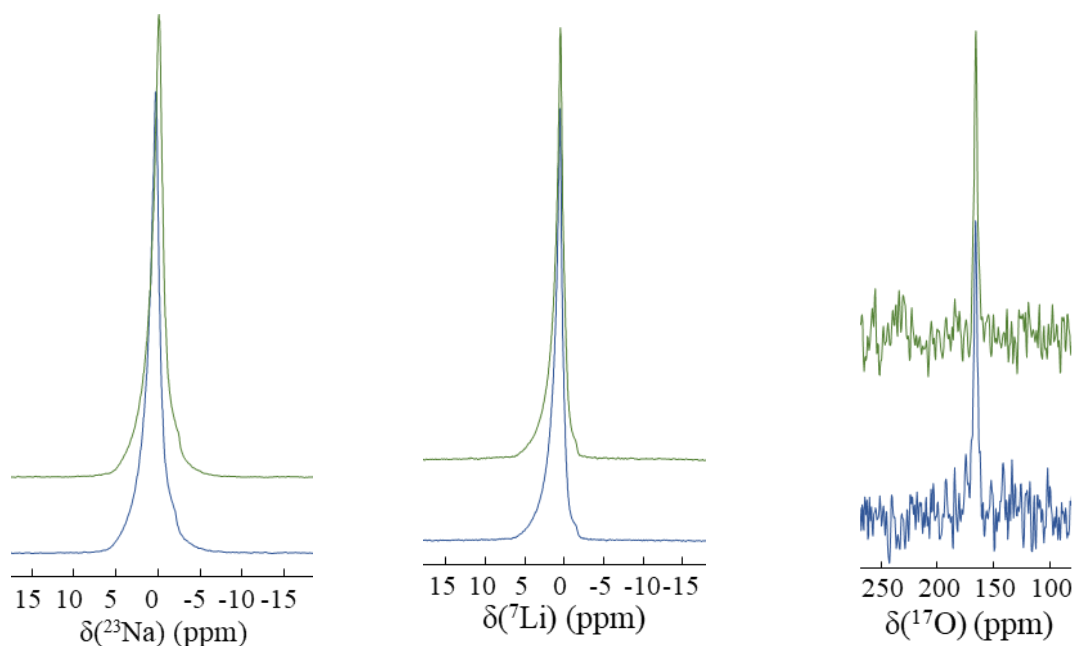


Figure 1 – Spectres RMN de ^{23}Na , ^7Li et ^{17}O pour la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%) sous air (bleu) et sous CO_2 (vert) à 1003 K.

Nous avons ensuite étudié l'effet du gaz sur les autres compositions eutectiques dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$: Li/K (40:60 mol%), $T_{\text{fus}} = 768 \text{ K}$ et Li/K (62:38 mol%), $T_{\text{fus}} = 758 \text{ K}$.

Les spectres de ^{39}K ont été obtenus sous air et sous CO_2 pour les deux compositions eutectiques à 1003 K et sont reportés sur la figure 2. Pour le mélange eutectique Li/K (62:38 mol%), on note une très faible variation de $\delta(^{39}\text{K})$: sous air $\delta(^{39}\text{K}) = 0.8 \text{ ppm}$ et sous CO_2 $\delta(^{39}\text{K}) = 1.5 \text{ ppm}$. Pour le deuxième eutectique Li/K (40:60 mol%), le $\delta(^{39}\text{K})$ reste constant à 2.9 ppm quelle que soit l'atmosphère. Le changement du gaz ne semble avoir aucun effet sur la « structure » du liquide.

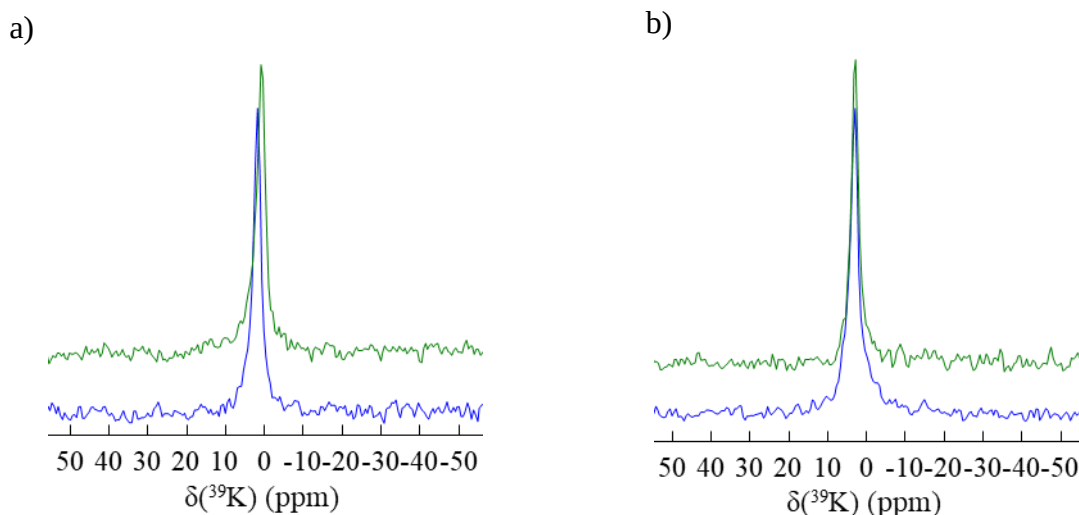


Figure 2 – Signaux RMN du ^{39}K pour les 2 mélanges eutectiques Li/K (62:38 mol%) (a) et Li/K (40:60 mol%) (b), sous air (bleu) et sous CO_2 (vert) à 1003 K.

Le déplacement chimique du ^7Li dans les compositions eutectiques Li/K (40:60 mol%) et Li/K (62:38 mol%) a aussi été étudié sous CO_2 et sous air à 1003 K. Les spectres sont présentés dans la figure 3. Aucun changement n'est observé avec l'évolution de la composition et l'atmosphère. Pour les deux mélanges le déplacement chimique reste à 1 ppm.

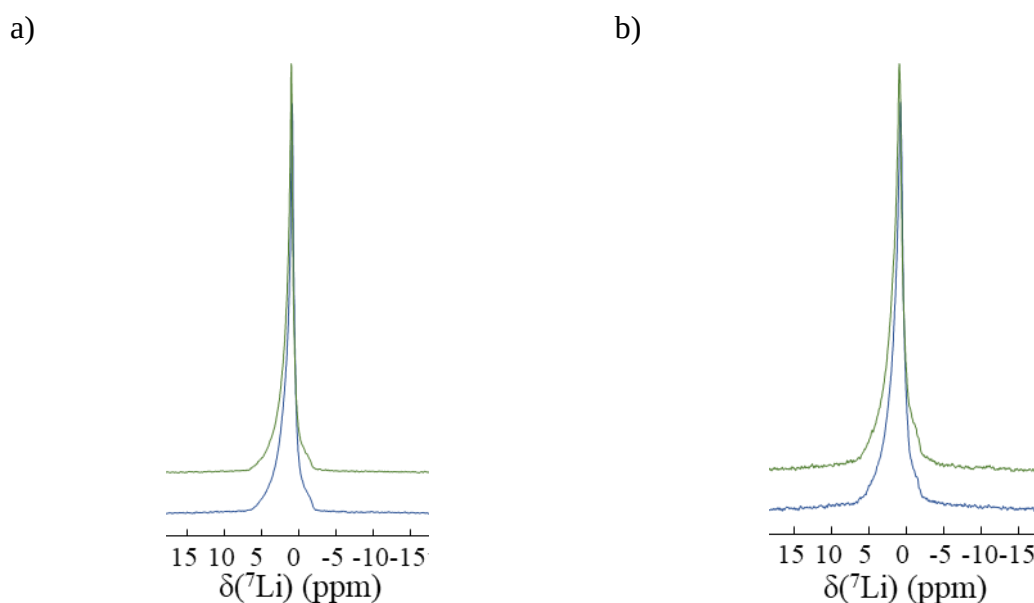
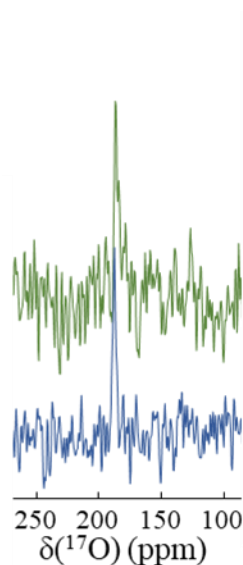


Figure 3 – Signaux RMN du ^7Li pour les 2 mélanges eutectiques Li/K (62:38 mol%) (a) et Li/K (40:60 mol%) (b), sous air (bleu) et sous CO_2 (vert) à 1003 K.

Les résultats mesurés pour l'oxygène 17 ne montrent aucun changement de déplacement chimique en fonction du gaz, mais on note une différence de 8 ppm entre les deux compositions (figure 4) : Li/K (40:60 mol%) $\delta(^{17}\text{O}) = 187.5$ ppm et Li/K (62:38 mol%) $\delta(^{17}\text{O})$

= 179.5 ppm. Cette différence peut être attribuée à un changement de l'environnement local autour de l'oxygène quand on ajoute plus de potassium dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$.

a)



b)

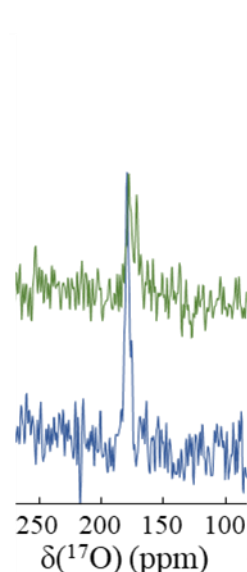


Figure 4 – Signaux RMN de ^{17}O en abondance naturelle pour les 2 mélanges eutectiques Li/K (62:38 mol%) (a) et Li/K (40:60 mol%) (b), sous air (bleu) et sous CO_2 (vert) à 1003 K.

L'observation des déplacements chimiques des métaux alcalins et de l'oxygène dans les compositions eutectiques Li/Na (52:48 mol%), Li/K (40:60 mol%) et Li/K (62:38 mol%) à 1003 K sous deux atmosphères différents (CO_2 et air), n'a montré aucun effet du gaz sur la structure locale dans les mélanges fondus. Par conséquent il a été décidé d'effectuer toutes les autres expériences sous air.

Dans le mélange Li/Na (52:48 mol%) les spectres de ^{23}Na , et ^7Li ont été enregistrés à différentes températures. On remarque que les déplacements chimiques de ^{23}Na et ^7Li varient légèrement avec la température, de 771 à 1003 K (1 ppm) (figure 5), une variation est trop faible pour être exploitée.

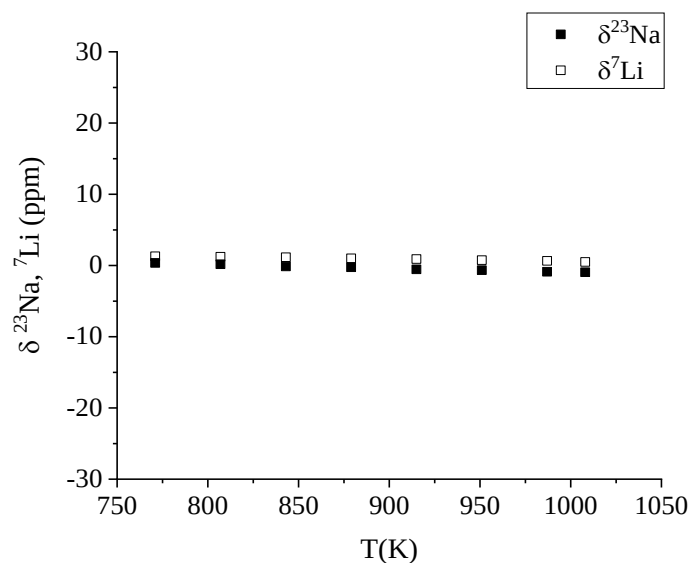


Figure 5 - Evolution des déplacements chimiques de ^{23}Na (carrés noirs remplis) et ^7Li (carrés noirs vides) avec la température pour la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%)

L'évolution de $\delta^{13}\text{C}$ et ^{17}O avec la température est présentée dans la figure 6. Le $\delta^{13}\text{C}$ est constant à 173 ppm sur tout le domaine de température. Pour l'oxygène, les mesures ont été faites à 833 K, 963 K et 1003 K, et le déplacement chimique reste stable à 170 ppm.

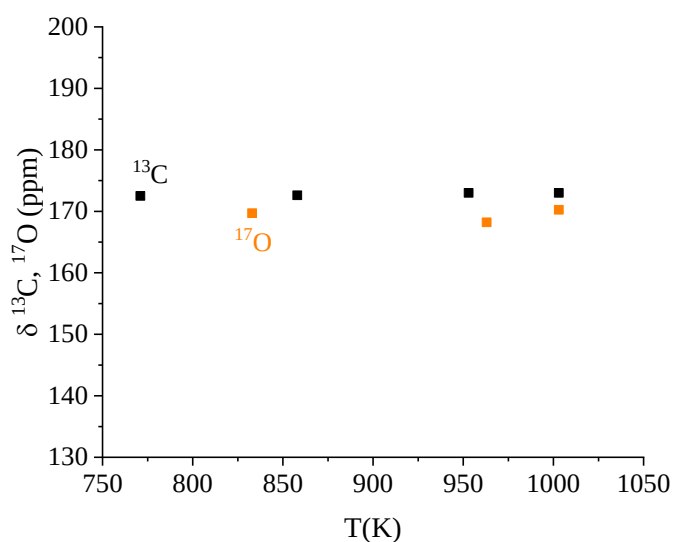


Figure 6 - Evolution des déplacements chimiques du ^{13}C (carrés noirs) et ^{17}O (carrés oranges) avec la température pour la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%)

Les déplacements chimiques de ^{23}Na , ^7Li , ^{13}C et ^{17}O ne changeant pas, on peut affirmer qu'il n'y a pas de changement d'environnement autour du carbone et de l'oxygène dans la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%) à l'état fondu.

Nous avons étudié ensuite les compositions « au potassium » : Li/K (40:60 mol%) et Li/K (62:38 mol%) pour des températures de fusion de 768 K et 758 K respectivement, jusqu'à 1003 K. L'évolution des déplacements chimiques de ^{39}K et ^7Li , avec la température est présentée dans la figure 7. Pour ^7Li on n'observe aucune variation mais pour ^{39}K on note un changement de déplacement chimique $\sim 2\text{ppm}$ avec la température pour les deux compositions. Cette différence de déplacement chimique est très faible pour être corrélée à des changements structuraux.

La figure 8 montre les $\delta(^{13}\text{C})$ à différentes températures et $\delta(^{17}\text{O})$ mesurés à 1003 K. Le déplacement chimique du carbone reste stable à 173 ppm dans les deux compositions. Dans le cas de ^{17}O on observe une différence de plus de 8 ppm entre les deux mélanges eutectiques.

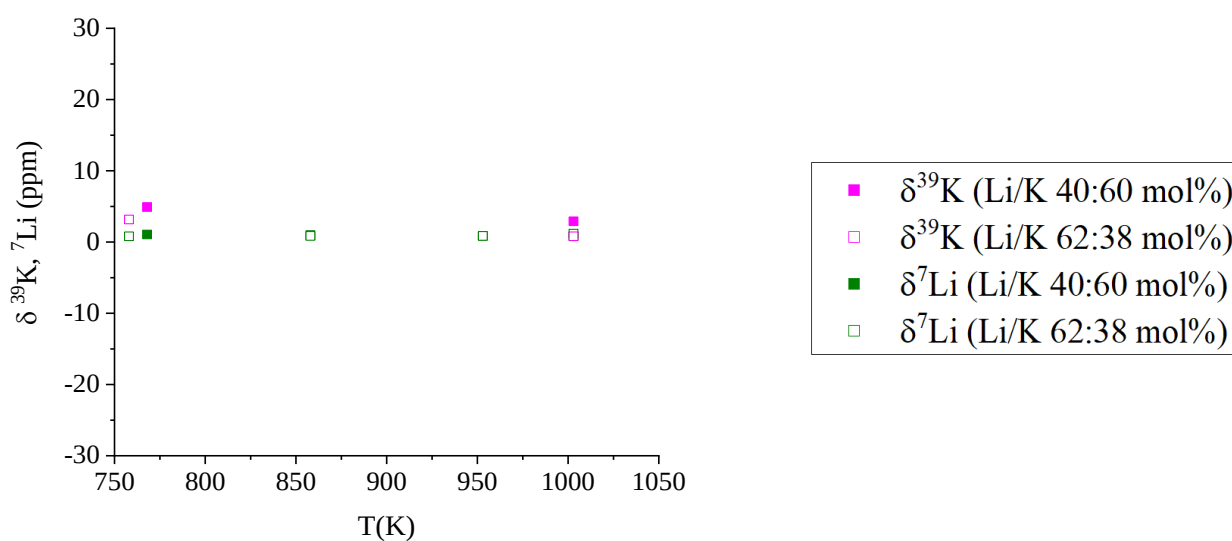


Figure 7 - Evolution des déplacements chimiques de ^{39}K et ^7Li avec la température pour les compositions eutectiques Li/K (40:60 mol%) et Li/K (62:38 mol%)

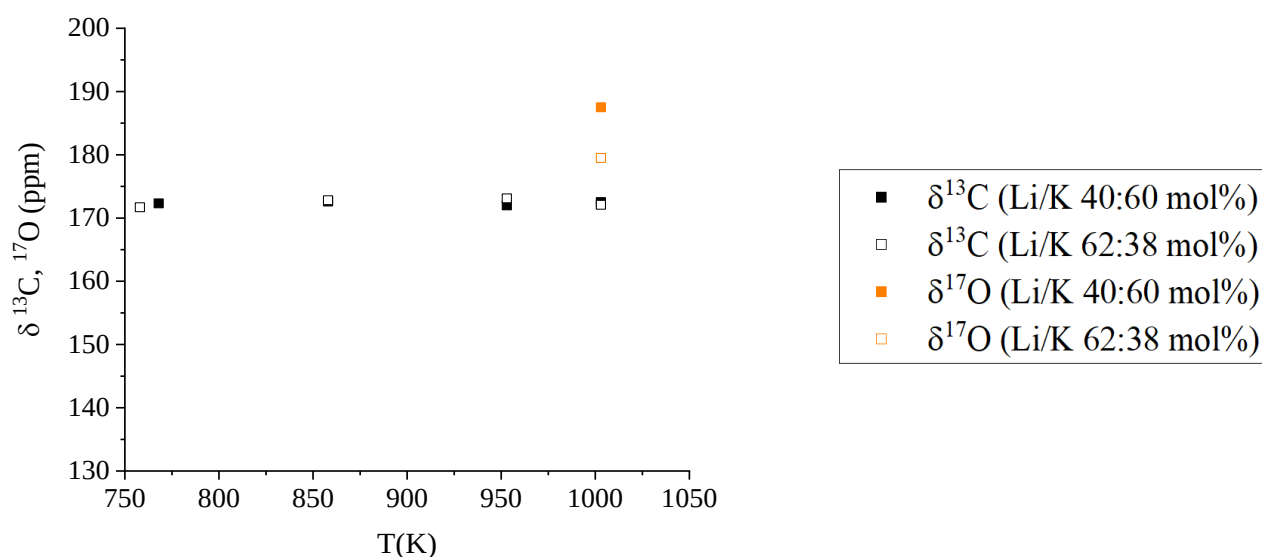


Figure 8 - Evolution des déplacements chimiques de ^{17}O et ^{13}C avec la température pour les compositions eutectiques Li/K (40:60 mol%) et Li/K (62:38 mol%)

Pour l'eutectique ternaire Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) qui a une température de fusion nettement plus basse (673 K), nous avons pu mesurer les déplacements chimiques de ^{23}Na , ^7Li et ^{13}C à différentes températures jusqu'à 1003 K (figure 9). Nous notons une légère variation de δ pour le sodium 5.3 ~ 3.3 ppm. Pour les deux autres noyaux les déplacements chimiques restent inchangés : $\delta(^{13}\text{C}) = 173$ ppm, $\delta(^7\text{Li}) = 1.5$ ppm et montrent encore la stabilité de la structure pendant l'augmentation de la température.

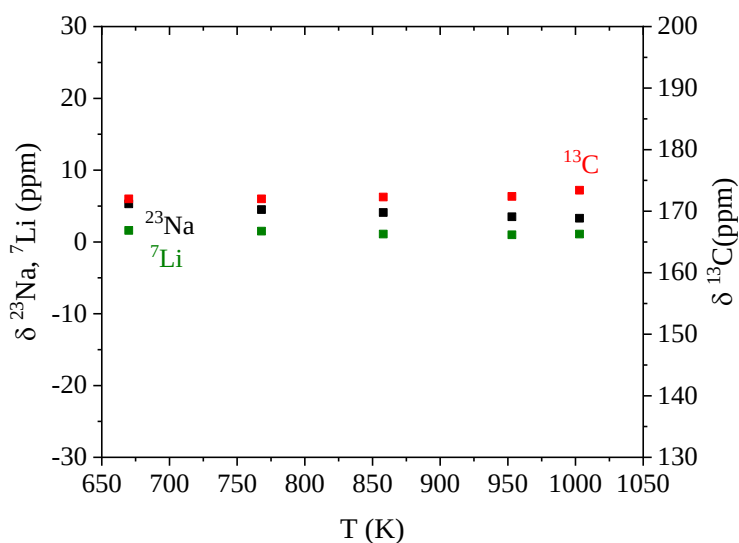


Figure 9 – Evolution des déplacements chimiques de ^{23}Na , ^7Li et ^{13}C à la composition eutectique Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) en fonction de la température.

Des valeurs de déplacement chimique à l'état solide ont été reportées dans la littérature pour les carbonates d'alcalins [1], [2]. $\delta(^{13}\text{C}) = 168.4$ ppm, pour le carbonate de lithium et $\delta(^{13}\text{C}) = 169.8$ ppm pour le carbonate de sodium. Ces valeurs sont attribuées à l'espèce CO_3^{2-} et sont en bon accord avec les valeurs mesurées dans ce travail dans les carbonates solides : $\delta(^{13}\text{C}) = 169.4$ ppm pour Li_2CO_3 , $\delta(^{13}\text{C}) = 170.8$ ppm pour Na_2CO_3 et $\delta(^{13}\text{C}) = 170.6$ ppm pour K_2CO_3 . La différence de 1 ppm pourrait s'expliquer par les différentes puretés des carbonates utilisés.

Dunstan et al. [2] ont étudié les déplacements chimiques de ^{17}O et ^7Li dans le carbonate de lithium. Dans la structure de Li_2CO_3 solide il y a un site de lithium et deux sites d'oxygène. Pour les deux sites d'oxygène, les $\delta^{17}\text{O}$ apparaissent à 171.9 et 154.8 ppm. Pour le lithium $\delta^7\text{Li} = 0$ ppm.

A haute température, les longueurs de liaisons peuvent varier ainsi que la densité, ce qui entraîne une légère modification du déplacement chimique (~ 2 ppm). Les déplacements chimiques obtenus dans l'état liquide pour ^7Li , ^{13}C et ^{17}O correspondent aux unités CO_3^{2-} dans les quatre compositions eutectiques fondus à haute température.

L'ensemble des résultats obtenus pour les compositions étudiées est reporté dans le tableau 1 à 1003 K. Les valeurs de $\delta(^{13}\text{C})$ et $\delta(^7\text{Li})$ mesurées sont constantes quel que soit le mélange de carbonates, caractérisant les seules espèces CO_3^{2-} .

Pour ^{17}O , nous observons une variation de ~ 18 ppm ce qui indique un changement d'environnement autour de l'oxygène.

Tableau 1 – Déplacements chimiques des différents noyaux pour les compositions eutectiques à 1003 K

Composition	$\delta(^{23}\text{Na})$	$\delta(^7\text{Li})$	$\delta(^{39}\text{K})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^{17}\text{O})$
Li/K (40/60)	-	1	2.9	173	187.5
Li/K (62/38)	-	1	0.8	173	179.5
Li/Na (52/48)	-0.8	1	-	173	170
Li/Na/K (43.5/31,5/25)	3.3	1.5	-	173	-

3.2 Mesures Raman à haute température

Les caractérisations par Raman à haute température ont été effectuées sur les différentes compositions de carbonates à l'état liquide. Cette technique a l'avantage de fonctionner dans une gamme de temps caractéristiques très faible. En effet, l'échelle de temps du Raman est autour de 10^{-12} - 10^{-13} s⁻¹, très rapide par rapport à la RMN dont le temps caractéristique est de l'ordre de 10^{-9} s⁻¹.

L'idée est de détecter les espèces à durée de vie courte dans le sel fondu qui seraient indétectables par la technique RMN.

Les premières expériences ont été faites pour les compositions eutectiques Li/Na (52:48 mol%) et Li/K (62:38 mol%) sous 1 atmosphère de CO₂ à 1003 K. Les spectres obtenus dans l'état liquide sont présentés dans la figure 10.

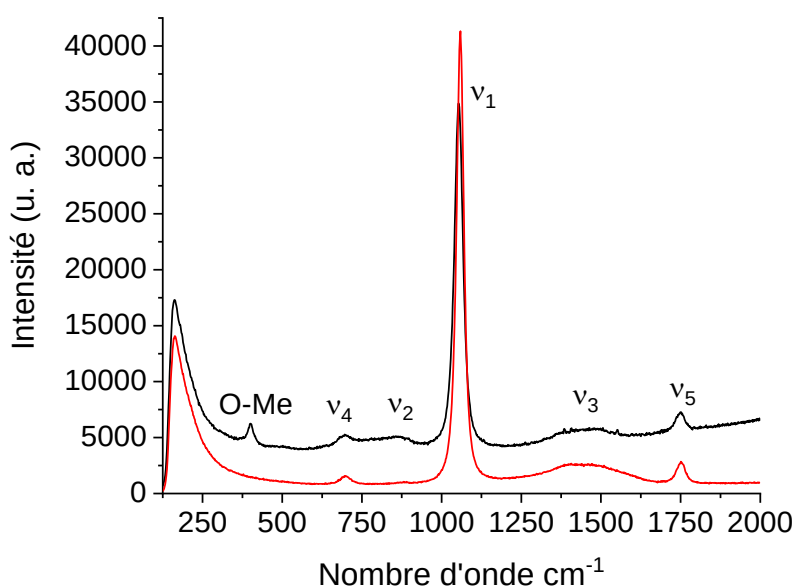


Figure 10 – Spectres Raman des compositions eutectiques Li/Na (52:48 mol%) (rouge) et Li/K (62:38 mol%) (noir)

Pour les deux mélanges, on voit les mêmes bandes de vibration à l'exception du pic à 400 cm⁻¹ qui n'est présent que dans la composition au potassium. Les bandes communes sont caractéristiques d'un carbonate fondu et répertoriées dans la littérature [3], [4], [5]. D'après la littérature, le pic à 400 cm⁻¹ de la composition Li/K (62:38 mol%) correspond aux modes de déformation de la liaison oxygène-métal-oxygène [6]. Les bandes de vibration sont décrites plus en détail dans le tableau 2.

Sur les spectres obtenus, on ne voit pas de pic à 400 cm^{-1} pour le carbonate de sodium et de lithium. C'est donc bien le potassium qui interagit avec l'oxygène. Ce résultat est à rapprocher au changement de déplacement chimique de ^{17}O observé par RMN dans le système au potassium.

Tableau 2 – Bandes observées dans les spectres Raman pour les deux carbonates fondus Li/Na (52:48 mol%) et Li/K (62:38 mol%)

Assignement	cm^{-1}	Mode de la vibration
ν_1	1072	Symétrique stretching CO_3^{2-} [3]
ν_2	878	Bending CO_3^{2-} [3]
ν_3	1496 1418	Antisymétrique stretching CO_3^{2-} [3]
ν_4	702	Symétrique stretching CO_3^{2-} [3]
ν_5	1750	Stretching C=O dans CO_3^{2-} [4]
O-Me	400	les modes de déformation oxygène-métal-oxygène [6]

Nous avons aussi analysé la composition eutectique Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) dans les mêmes conditions expérimentales. Le spectre résultant est présenté dans la figure 11. Dans cette composition ternaire, nous n'avons pas mis en évidence la présence de groupements carbonates autres que CO_3^{2-} . Aucune bande de vibration correspondant aux différents modes de déformation oxygène-métal-oxygène n'a été détectée.

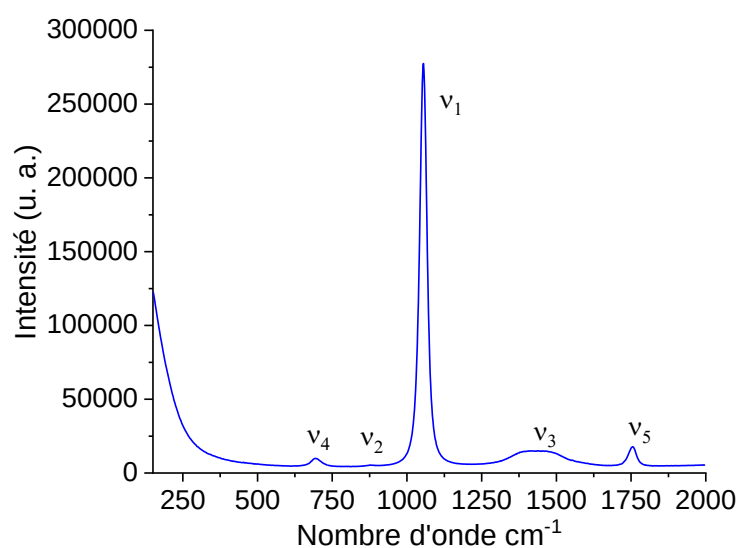


Figure 11 – Spectre Raman de la composition Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)

Les mêmes expériences ont été menées sous argon mais à une température plus basse (jusqu'à 798 K) pour éviter la décarbonatation. Les trois compositions eutectiques Li/Na (52:48 mol%), Li/K (62:38 mol%) et Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) ont ainsi été analysées. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 12. Pour les trois mélanges, on observe l'apparition de carbone amorphe [7] correspondant au massif se situant dans la gamme de longueur d'onde 1250-1700 cm^{-1} . La réduction du carbone amorphe peut être expliquée par le fait que nous travaillons dans un creuset en platine et sous argon. Pour toutes les composition, nous observons les mêmes modes de vibration CO_3^{2-} que sous CO_2 . Pour la composition Li/K (62:38 mol%) le pic à 400 cm^{-1} sous CO_2 a disparu sous argon. Ceci peut s'expliquer par la diminution de l'interaction entre l'oxygène et le potassium.

Le deuxième changement intéressant est la position du pic v_5 également pour la composition Li/K (62:38 mol%). La différence de déplacement v_5 est égale 50 cm^{-1} mais ce phénomène est difficile à expliquer.

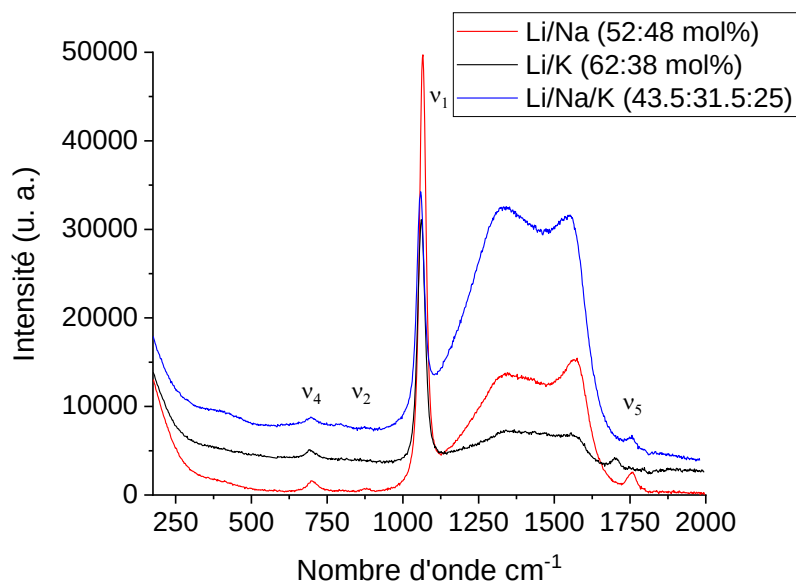


Figure 12 - Spectres Raman des compositions eutectiques sous argon à 823 K

Donc, après une analyse détaillée des résultats obtenus en utilisant deux différents techniques, nous pouvons affirmer avec certitude que seules les espèces CO_3^{2-} sont présentes dans les carbonates fondus quelles que soient la composition, la température et l'atmosphère.

3.3 Conductivité électrique à haute température

Nous avons mis en œuvre des expériences de **conductivité électrique** pour les mêmes compositions eutectiques et sous atmosphère CO_2 pour éviter la décarbonatation.

La composition Li/Na (52:48 mol%) a été analysée sur la plage de température 613 – 1050 K. La figure 13 montre les résultats obtenus à 991 K sur cette composition. Les mesures ont été effectuées de la fréquence 1 Hz à la fréquence 1 MHz (de droite à gauche) à raison de 4 points de fréquence par décade. Les trois premiers points à basse fréquence ont été éliminés en raison de bruit important. La figure 13 montre le diagramme Cole-Cole ou Nyquist [8] où l'opposée de la partie imaginaire de l'impédance est tracée en fonction de sa partie réelle, et comme on le voit, elle présente un arc de demi-cercle aux basses fréquences suivi d'une ligne verticale aux hautes fréquences.

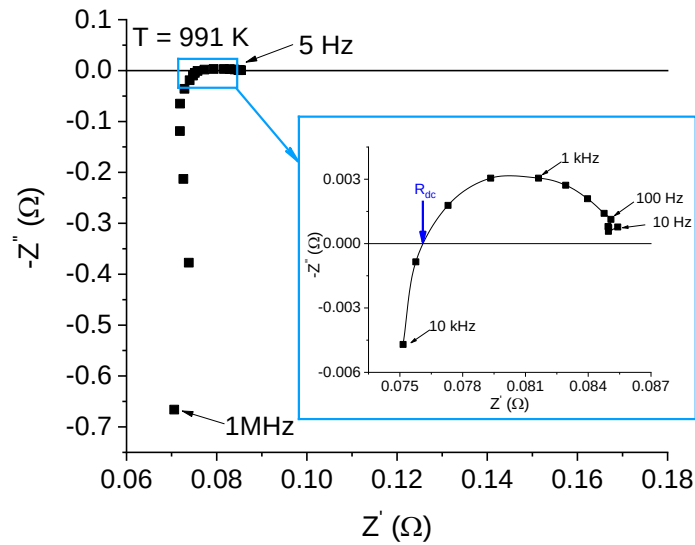


Figure 13 – Diagramme Cole-Cole (ou Nyquist) pour la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%) à $T = 991\text{ K}$ avec un agrandissement de la région correspondant à la gamme de fréquence 10 Hz - 10 kHz

L'arc du demi-cercle correspond aux effets de polarisation d'électrode et non à la réponse de l'échantillon lui-même. Cette polarisation résiduelle peut être modélisée par un circuit RC parallèle [9], ou plus généralement par une résistance en parallèle avec un CPE (Constante Phase Element) (figure 14) [10], [11] car le centre du demi-cercle est situé légèrement en dessous de l'axe réel. La partie verticale aux hautes fréquences est due aux phénomènes inductifs liés aux fils de mesure [12] et est représentée par une inductance L en série avec la partie R-CPE.

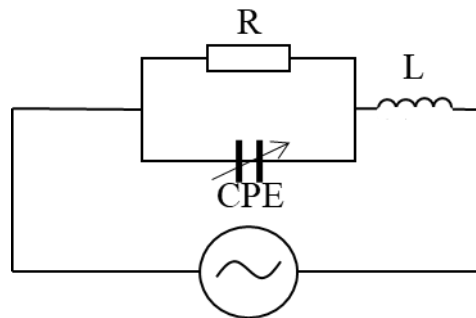


Figure 14 – Circuit équivalent au digramme Cole-Cole de la figure 6

L'intersection de ce demi-cercle avec l'axe horizontal (réel), représentée par la flèche bleue sur la figure 13, donne la valeur de la résistance électrique directe R_{dc} , qui est reliée à la conductivité électrique directe (ou conductivité statique) par la relation $\sigma_{dc} = K/R_{dc}$, où K

représente le facteur géométrique de la cellule [9]. Rappelons que nous avons mesuré le facteur géométrique K en utilisant une calibration de notre cellule de mesure avec une solution KCl (1M) et trouvé $K = 0.1952 \text{ cm}^{-1}$ (voir chapitre 2).

Les valeurs de la conductivité statique en fonction de la température pendant la phase de descente sont présentées sur la figure 15 pour la composition Li/Na (52:48 mol%). Pour chaque composition, les mesures de conductivité ont été collectées lors de deux cycles refroidissement/chauffage pour s'assurer de la reproductibilité des données. Dans les deux cas, les mesures lors du refroidissement et du chauffage dans l'état liquide sont identiques. Cela signifie que l'échantillon ne s'est pas dégradé pendant l'expérience. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés uniquement à la conductivité obtenue au-dessus la température de fusion.

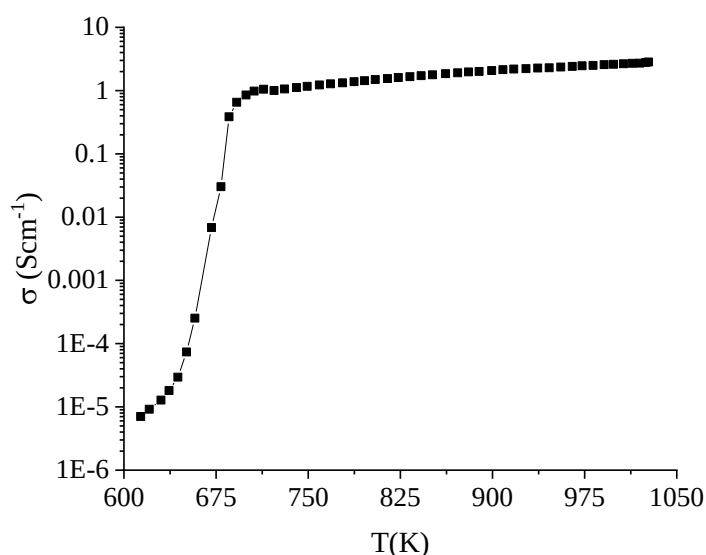


Figure 15 - Conductivité électrique du carbonate fondu Li/Na (52:48 mol%). La chute brutale de la conductivité correspond à la cristallisation de l'échantillon.

Sur la figure 16 nous avons superposé, dans le diagramme d'Arrhenius, les résultats que nous avons obtenus sur la composition Li/Na (52:48 mol%) et ceux obtenus par Kojima et al. sur la même composition [12]. Ces auteurs ont utilisé la méthode à 2 électrodes qui nécessite des corrections sur la résistance mesurée.

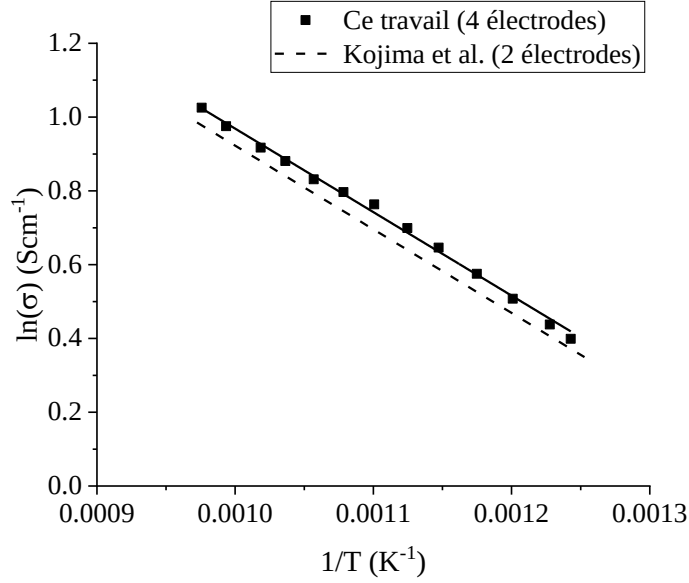


Figure 16 - Comparaison de la conductivité électrique mesurée avec notre système à 4 électrodes (carrés et trait pleins) et de la conductivité électrique obtenue par Kojima et al. [12] (ligne pointillée) sur la composition Li/Na (52:48 mol%).

Nos données sont légèrement supérieures à celles de Kojima et al. [12] et ce léger écart est dû à la méthode utilisée. En effet, la méthode à 4 électrodes utilisée dans ce travail élimine la contribution de la résistance du fil à l'impédance de l'échantillon contrairement au système utilisé par Kojima et al. [12]. A noter également que ces auteurs ont utilisé une gamme de fréquence plus réduite 10 Hz - 10 KHz (au lieu de 1 Hz - 1 MHz dans notre étude).

Les valeurs de la conductivité ont été modélisées par l'équation d'Arrhenius :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

où σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est la conductivité du carbonate fondu, σ_0 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est un facteur pré-exponentiel, E_a (eV) est l'énergie d'activation, k_B ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$) la constante de Boltzmann et T (K), la température absolue. Le tableau 3 montre les résultats obtenus pour le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation. L'énergie d'activation E_a est très proche de celle rapportée par Kojima et al. [12] mais notre facteur pré-exponentiel σ_0 est légèrement supérieur traduisant l'écart entre les deux courbes de la figure 16.

Tableau 3 : Paramètres de l'équation (3.1) et comparaison avec l'étude de Kojima et al. [12] pour la composition Li/Na (52:48 mol%).

	Cette travail	Kojima et al. [12]
E_a (eV)	0.20 ± 0.02	0.20
$\ln(\sigma_0)$ ($\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$)	3.28 ± 0.05	3.21

Les mêmes protocoles de mesures et d'exploitation des données de conductivité ont été suivis pour les autres compositions de carbonates fondus. La figure 17 regroupe les courbes de conductivité pour les 5 points eutectiques étudiés en fonction de la température.

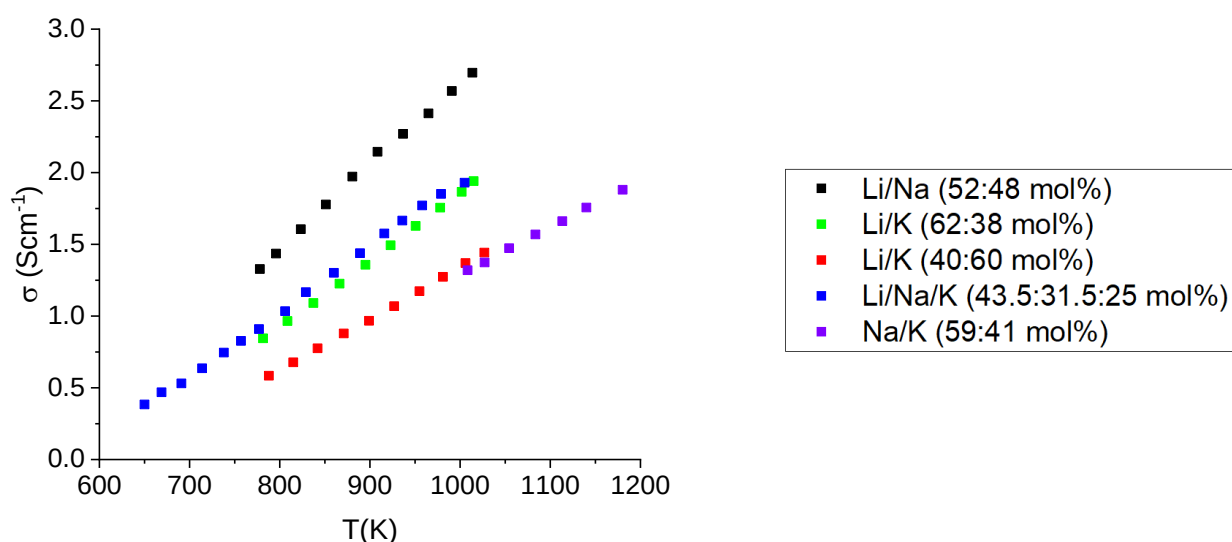


Figure 17 – Conductivité électrique des compositions eutectiques étudiées

Toutes les compositions étudiées présentent des conductivités électriques élevées qui changent assez peu avec les compositions. La conductivité la plus faible est observée pour le mélange Na/K (59:41 mol%). Elle est environ 2.5 fois plus faible que celle de la composition la plus conductrice Li/Na (52:48 mol%) vers 1000 K. On peut noter également la diminution de la conductivité avec l'ajout de potassium. Cet effet a été également observé par Kojima et al [13]. La règle d'évolution de la conductivité en fonction de la composition n'est pas simple à établir à travers ces 5 points eutectiques, mais nous pouvons conclure que, globalement, la conductivité électrique des carbonates d'alcalins diminue avec l'augmentation du rayon ionique du cation.

Comme pour la composition Li/Na (52:48 mol%), à partir du diagramme d'Arrhenius (figure 18), nous avons calculé les énergies d'activation et le facteur pré-exponentiel pour les autres mélanges de carbonates en utilisant l'équation (3.1). Les résultats sont reportés dans le tableau 4.

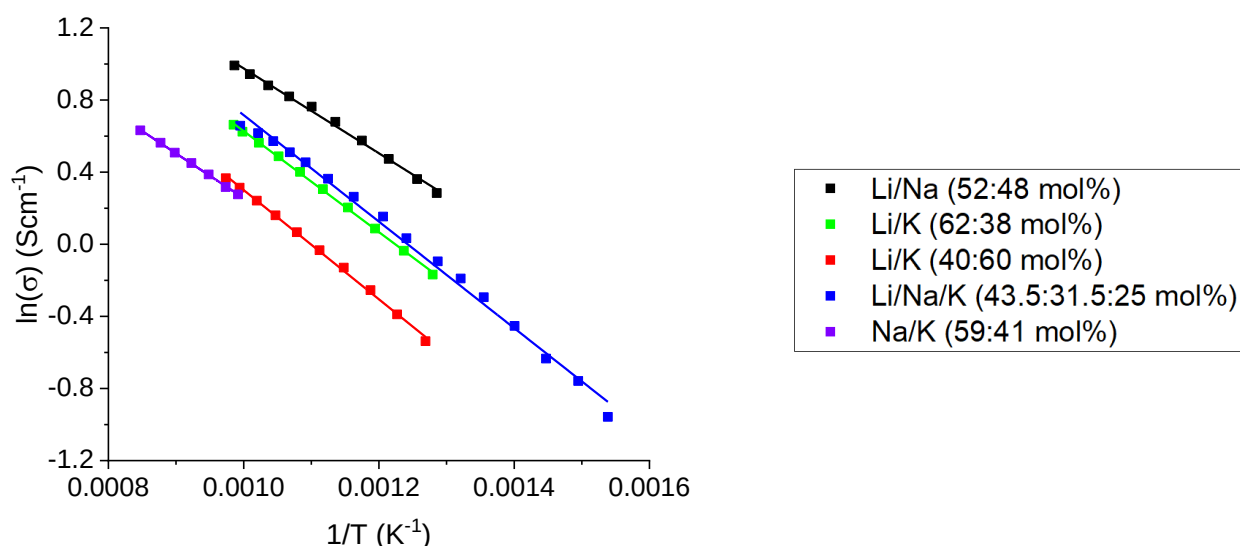


Figure 18 - Diagramme d'Arrhenius représentant la conductivité des compositions eutectiques étudiées

Tableau 4 – Energie d'activation et facteur pré-exponentiel (équation 3.1) des mélanges eutectiques de carbonates fondus.

Composition	E_a (eV)	$\ln(\sigma_0)$ ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)
Li/Na (52:48 mol%)	0.20 ± 0.02	3.28 ± 0.05
Li/K (62:38 mol%)	0.24 ± 0.02	3.43 ± 0.03
Li/K (40/60 mol%)	0.26 ± 0.02	3.33 ± 0.05
Li/Na/K (43.5/31.5/25 mol%)	0.25 ± 0.02	3.67 ± 0.07
Na/K (59:41 mol%)	0.21 ± 0.02	2.73 ± 0.02

On constate que les énergies d'activation des cinq compositions sont très proches ($E_a = 0.23 \pm 0.04$ eV) ce qui nous permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle le même mécanisme est à l'origine des mouvements ioniques dans ces mélanges.

3.4 Mesures de coefficients d'autodiffusion par RMN à Gradients de Champ

Pulsé (HT PFG NMR)

Pour tenter d'expliquer le mécanisme de transport, nous avons effectué des mesures de coefficients d'autodiffusion des ions Li^+ , Na^+ et CO_3^{2-} . Ces expériences ont été menées par HT PFG NMR [14], [15] pour les quatre compositions eutectiques : Li/Na (52:48 mol%), Li/K (62:38 mol%), Li/K (40:60 mol%) et Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%). A notre connaissance, c'est la première fois que les coefficients d'autodiffusion des ions Li^+ , Na^+ et CO_3^{2-} ont été mesurés dans les carbonates fondus par la technique PFG NMR. Les mesures reportées dans la littérature sont basées sur la technique des radiotraceurs [16], une technique qui ne permet pas de mesurer la diffusion des ions Li^+ , du fait de la courte durée de vie des isotopes radioactifs du lithium.

Comme on le voit sur la figure 19, les cations Li^+ diffusent plus vite quelle que soit la composition. Ceci peut s'expliquer simplement par la faible valeur du rayon ionique du cation Li^+ . Les coefficients de diffusion les plus faibles sont obtenus pour les « gros » anions CO_3^{2-} . Les $D(\text{Na}^+)$ sont toujours inférieurs à ceux du Li^+ mais supérieurs à ceux du CO_3^{2-} ce qui s'explique aussi par leur taille.

Tous les coefficients d'autodiffusion augmentent avec la température, quelle que soit la composition du carbonate. Dans le chapitre bibliographique une augmentation de la solubilité du CO_2 avec la température a également été noté par Meléndez-Ceballos et al. [17]. On peut constater que ces deux propriétés physiques dépendent les unes des autres. Quand les espèces ioniques dans le carbonate fondu commencent à diffuser plus rapidement, la solubilité du CO_2 augmente.

Sur la figure 19, nous avons superposé à nos mesures, les données de coefficients d'autodiffusion des ions Na^+ et CO_3^{2-} obtenus par Spedding et al. [16], [18], [19] par la méthode des radiotraceurs dans des compositions proches des compositions eutectiques : Li/Na (53.3:46.7) et Li/K (42.7:57.3) et pour la composition ternaire Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%). On constate que nos valeurs sont globalement en accord avec celles de ces auteurs. Les différences peuvent s'expliquer par la différence de compositions et/ou par la sensibilité de la technique utilisée. La précision de mesure de notre technique PFG NMR a été vérifiée dans de nombreux sels fondus tels que les fluorures d'alcalins et de terres rares à base d'yttrium [20] et les fluorures d'aluminium et les nitrures [21].

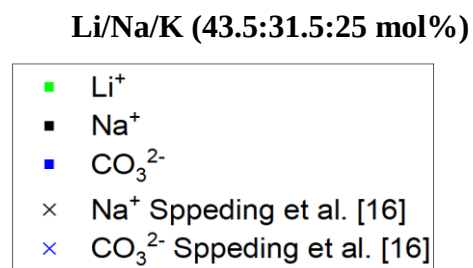
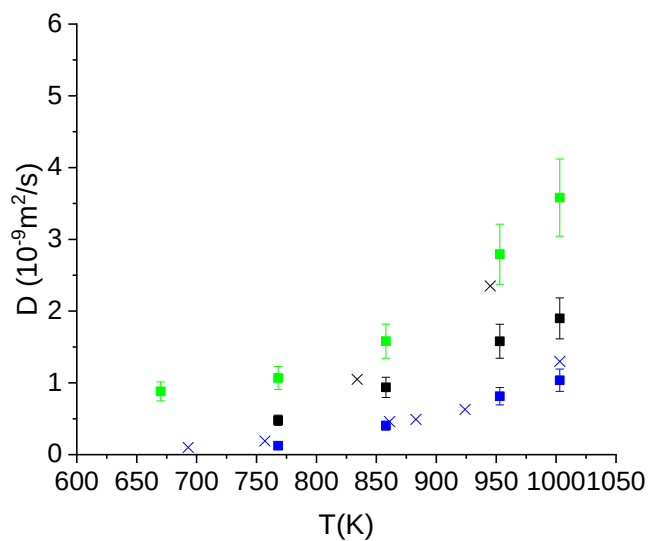
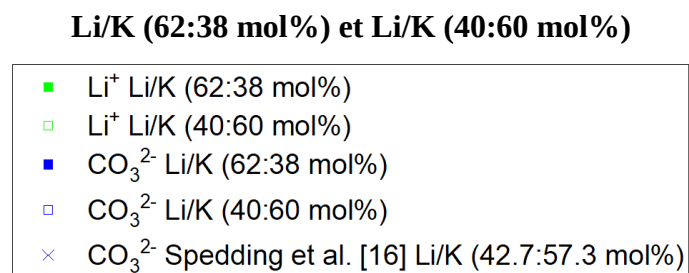
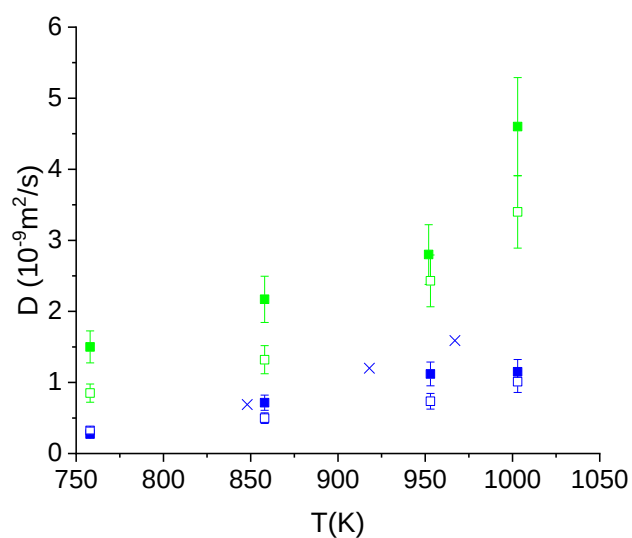
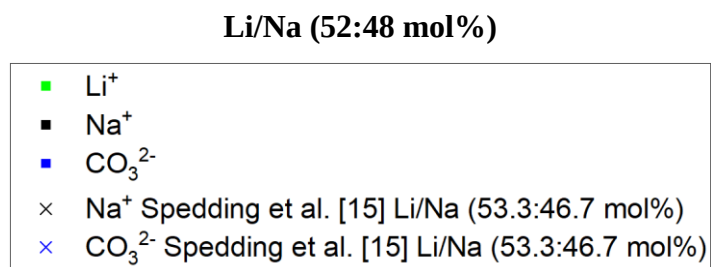
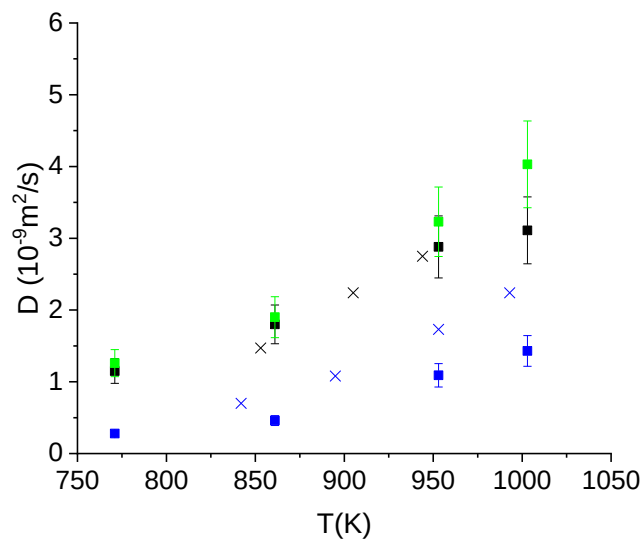


Figure 19 – Coefficients d'autodiffusion des compositions eutectiques de carbonates fondus

La figure 20 montre la comparaison des coefficients d'autodiffusion de Li^+ , Na^+ et CO_3^{2-} dans les différents mélanges de carbonates. Pour le lithium, on note l'augmentation des valeurs d'autodiffusion pour les compositions où le pourcentage du carbonate de lithium est plus élevé. Les coefficients d'autodiffusion diminuent selon l'ordre : $\text{Li/K (62:38 mol\%)} > \text{Li/Na (52:48 mol\%)} > \text{Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol\%)} > \text{Li/K (40:60 mol\%)}$. Dans le cas de CO_3^{2-} il est très difficile de faire une corrélation avec la composition car les valeurs sont très faibles. Mais pour le cation sodium nous voyons une nette différence entre les deux compositions. Comme dans le cas de Li^+ , on voit l'augmentation des valeurs de la diffusion pour les compositions où le pourcentage du carbonate de lithium est plus élevé. D'après ces observations, nous pouvons conclure que les coefficients d'autodiffusion sont plus grands lorsqu'on augmente le pourcentage de carbonate de lithium dans le mélange. La même conclusion a été faite pour la solubilité du CO_2 dans les carbonates fondus par Meléndez-Ceballos et al. [17]. Ils ont observé que la solubilité du CO_2 à température constante augmente avec le pourcentage de Li_2CO_3 dans la composition fondue. On peut constater que la forte mobilité de Li^+ dans les carbonates fondus favorise la solubilité du CO_2 .

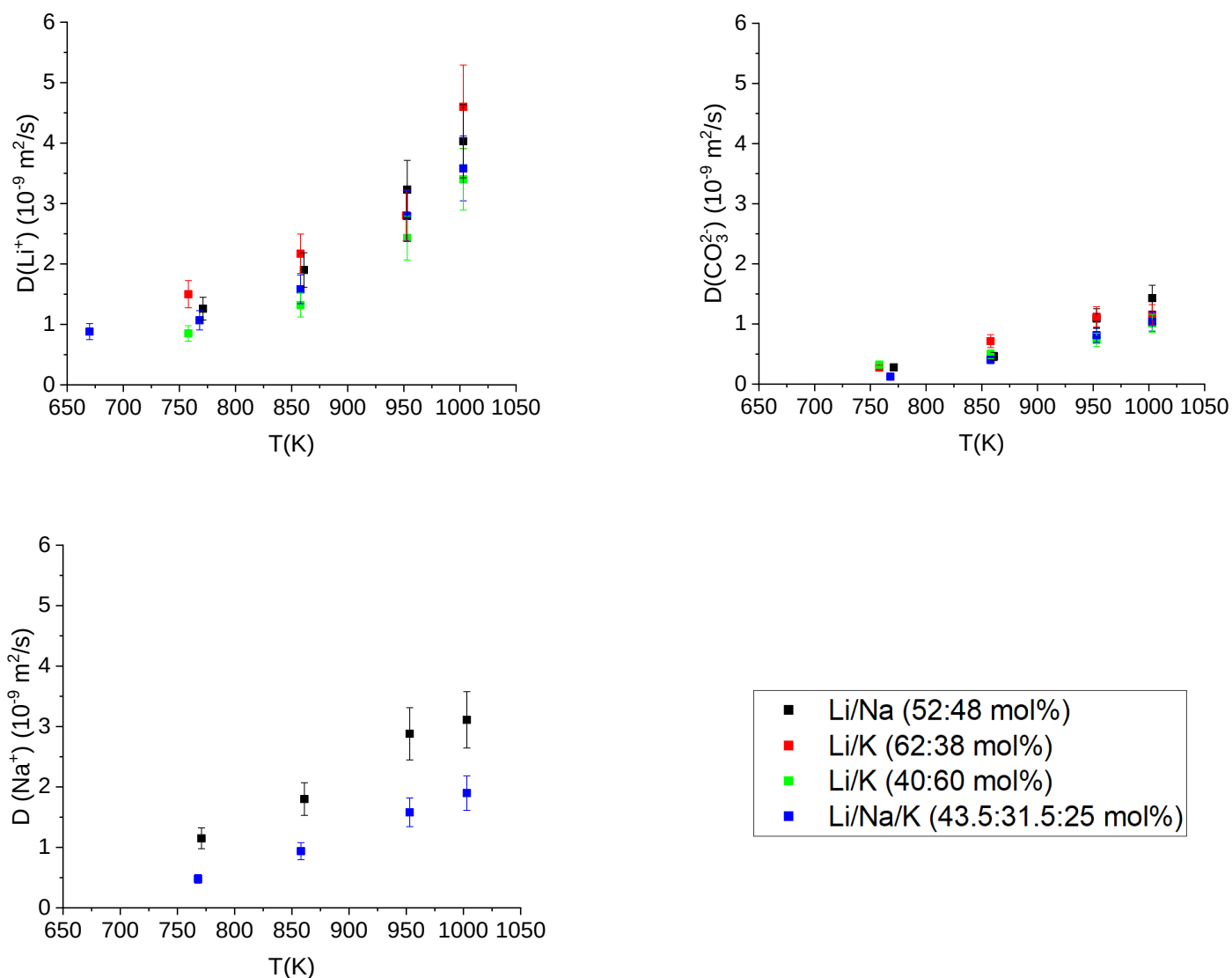


Figure 20 – Comparaison des coefficients d'autodiffusion dans les compositions eutectiques de carbonates.

En traçant les valeurs des coefficients d'autodiffusion dans un diagramme d'Arrhenius pour les deux cations (Li^+ et Na^+) et pour l'anion CO_3^{2-} , on voit que les points expérimentaux sont alignés sur des droites (figure 21) ce qui montre que la diffusion est régie par un mécanisme thermiquement activé pouvant être décrit par la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

où D (m^2/s) est la coefficient d'autodiffusion, D_0 (m^2/s) le facteur pré-exponentiel et E_a l'énergie d'activation (eV).

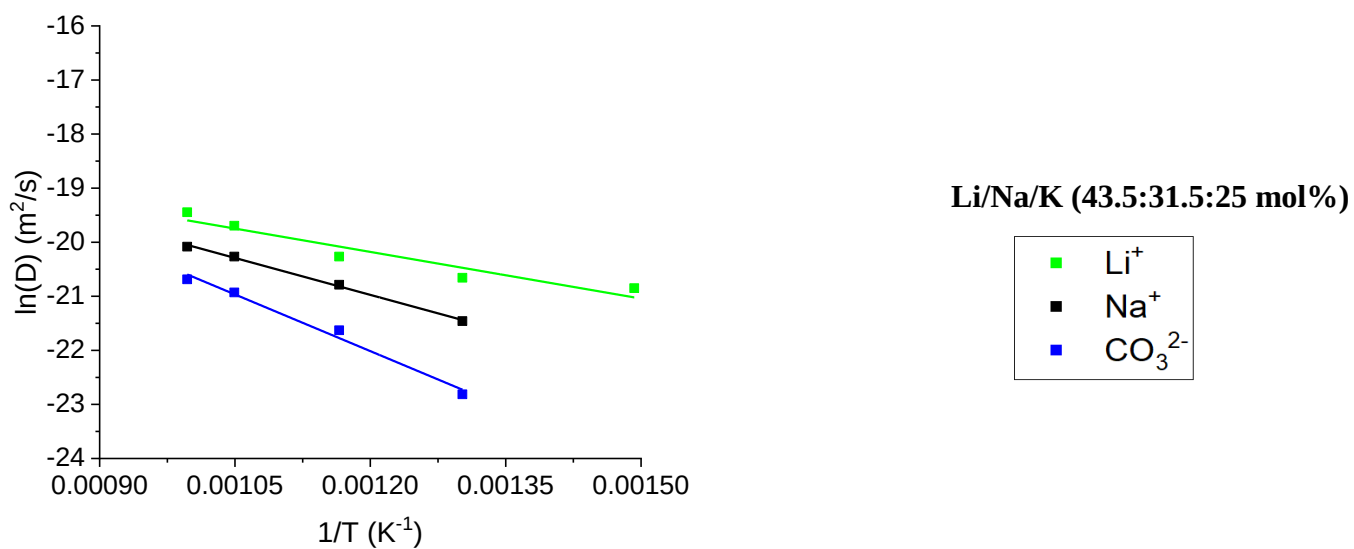
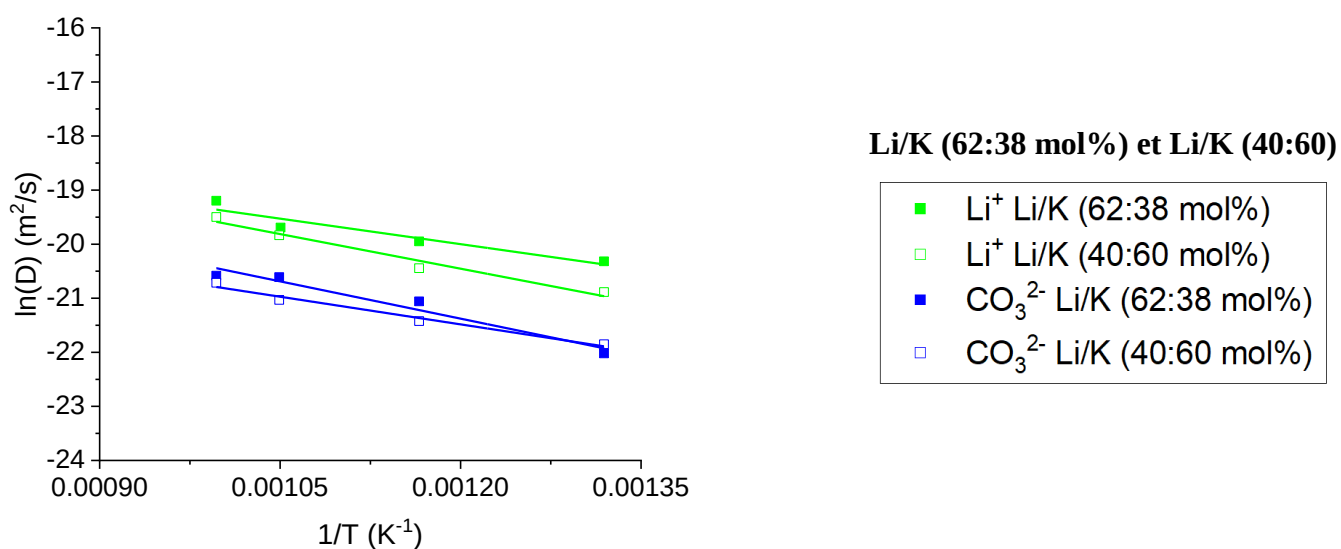
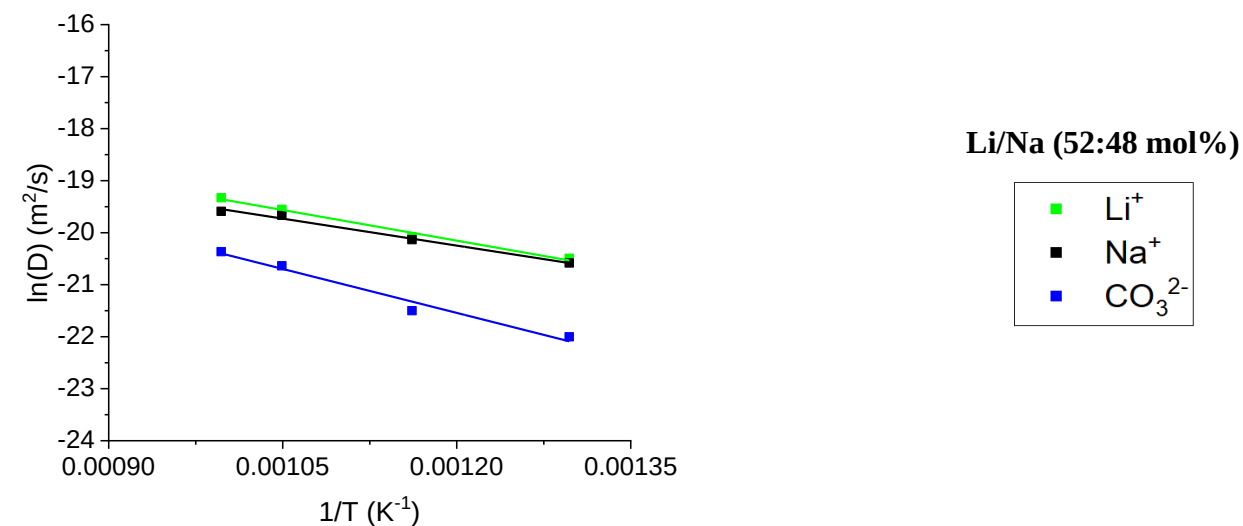


Figure 21 - Diagrammes d'Arrhenius des coefficients d'autodiffusion des compositions eutectiques des carbonates fondus étudiés

Nous avons calculé les énergies d'activation des coefficients d'autodiffusion à partir des pentes des droites d'Arrhenius (équation 3.2) et présenté ces résultats dans le tableau 5 où sont représentées également les énergies d'activation obtenues par Spedding et al. [18]. Pour les mélanges binaires les énergies d'activation sont assez proches pour les cations et les anions compte tenu des barres d'erreur. Ce constat a été également reporté par Spedding et al. [18]. Cette approche a été expliquée par la présence d'un mécanisme coopératif entre les cations (Li^+ , Na^+ , K^+) et l'anion CO_3^{2-} dans le processus de diffusion. Pour le mélange ternaire, il y a une différence significative entre les trois énergies d'activation. Pour l'anion CO_3^{2-} , E_a est deux fois supérieure environ à l'énergie d'activation de Li^+ .

Tableau 5 – Energies d'activation des coefficients d'autodiffusion RMN données par l'équation (3.2) pour les mélanges eutectiques de carbonates et valeurs reportées dans la référence [16].

Composition	$E_a(\text{Li}^+)$ (eV)	$E_a(\text{Na}^+)$ (eV)	$E_a(\text{K}^+)$ (eV)	$E_a(\text{CO}_3^{2-})$ (eV)
Li/Na (52:48 mol%)	0.34 ± 0.05	0.30 ± 0.04	-	0.48 ± 0.07
Li/Na (53.3:46.7 mol%) [18]	-	0.48	-	0.50
Li/K (62:38 mol%)	0.28 ± 0.05	-	-	0.40 ± 0.06
Li/K (40:60 mol%)	0.37 ± 0.06	-	-	0.30 ± 0.05
Li/K (42.7:57.3 mol%) [18]	-	-	0.50	0.52
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	0.25 ± 0.04	0.39 ± 0.06	-	0.60 ± 0.09
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) [18]	-	0.48	0.44	0.44

3.5 Viscosité

Pour tenter d'avoir une image plus complète du processus de diffusion, nous avons calculé les énergies d'activation à partir des mesures de viscosité reportées par Janz dans les carbonates fondus [22] correspondant aux 4 compositions eutectiques : Li/Na (52:48 mol%), Li/K (62:38 mol%), Li/K (40:60 mol%) et Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%). Dans l'intervalle de température utilisé par ces auteurs (760-1180 K), nous constatons que les points expérimentaux décrivent des droites dans le diagramme d'Arrhenius (figure 22) et peuvent donc être ajustés par l'équation :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

où η la viscosité, A est un facteur pré-exponentiel (mPa.s) et E_a l'énergie d'activation.

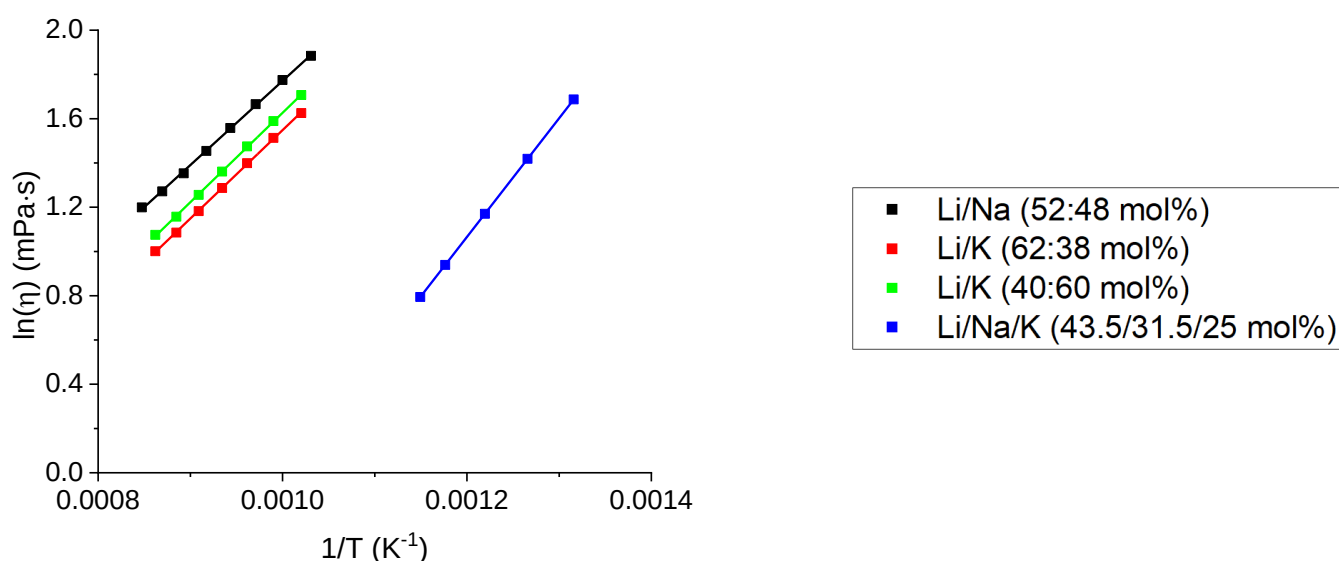


Figure 22 - Diagrammes d'Arrhenius présentant les viscosités des 4 compositions eutectiques

Le tableau 6, qui regroupe les énergies d'activation de ces 4 compositions eutectiques, montre que les trois compositions binaires Li/Na (52:48 mol%), Li/K (62:38 mol%), Li/K (40:60 mol%) possèdent des énergies d'activation très voisines de 0.34 eV alors que l'énergie d'activation de l'eutectique ternaire est sensiblement supérieure (0.46 eV). Si on les compare avec les énergies d'activation obtenues à partir de coefficients d'autodiffusion CO_3^{2-} on constate qu'il y a la même dépendance. Il est possible que les mécanismes de mouvement des ions dans ces sels fondus soient très proches dans le cas de la diffusion et la viscosité.

Tableau 6 – Energies d'activation calculées à partir des données de viscosité de Janz [22] en utilisant l'équation (3.3) pour les mélanges eutectiques de carbonates

Composition	$E_a(\text{eV})$
Li/Na (52:48 mol%)	0.33
Li/K (62:38 mol%)	0.35
Li/K (40:60 mol%)	0.34
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	0.46

Nous avons calculé les coefficients d'autodiffusion des anions CO_3^{2-} à partir de la viscosité en utilisant la relation Stokes-Einstein 3.4.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (3.4)$$

où η est la viscosité à la température T et r est le rayon hydrodynamique d'anion CO_3^{2-} . Les calculs ont été faits pour les compositions eutectiques Li/Na (52:48 mol%), Li/K (62:38 mol%), Li/K (40:60 mol%) et Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) à partir des viscosités rapportées par Janz [22].

Tableau 7 – Coefficients d'autodiffusion (CO_3^{2-}) calculés à partir des viscosités de G. Janz [22]

Composition	T(K)	$D(\text{CO}_3^{2-})_{\text{vis}} (\text{m}^2/\text{s})$	$D(\text{CO}_3^{2-})_{\text{exp}} (\text{m}^2/\text{s})$
Li/Na (52:48 mol%)	952	-	$1.09 \cdot 10^{-9}$
	970	$6.07 \cdot 10^{-10}$	-
	1000	$6.98 \cdot 10^{-10}$	-
	1003	-	$1.43 \cdot 10^{-9}$
	1030	$8.02 \cdot 10^{-10}$	-
Li/K (62:38 mol%)	952	-	$1.12 \cdot 10^{-9}$
	980	$7.32 \cdot 10^{-10}$	-
	1003	-	$1.15 \cdot 10^{-9}$
	1010	$8.48 \cdot 10^{-10}$	-
	1040	$9.79 \cdot 10^{-10}$	-
Li/K (40:60 mol%)	952	-	$7.35 \cdot 10^{-10}$
	980	$7.94 \cdot 10^{-10}$	-
	1003	-	$1.01 \cdot 10^{-9}$
	1010	$9.15 \cdot 10^{-10}$	-
	1040	$1.06 \cdot 10^{-9}$	-
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	760	$5.78 \cdot 10^{-10}$	-
	768	-	$1.24 \cdot 10^{-10}$
	790	$7.87 \cdot 10^{-10}$	-
	820	$1.05 \cdot 10^{-9}$	-
	858	-	$4.04 \cdot 10^{-10}$
	1003	-	$1.04 \cdot 10^{-9}$

Le rayon hydrodynamique de l'anion CO_3^{2-} est égal à 178 pico-mètres [23]. Les valeurs obtenues sont comparées aux données expérimentales obtenus dans ce travail (tableau 7).

Pour les compositions binaires, les coefficients d'autodiffusion, $D(\text{CO}_3^{2-})$ calculés à partir de la viscosité sont très proches de nos résultats. Ceci confirme que la viscosité est essentiellement pilotée par la diffusion des « gros » ions CO_3^{2-} . Nous avons aussi calculé E_a à partir des coefficients d'autodiffusion (calculés à partir de la viscosité). Ces résultats sont présentés dans le tableau 8 et comparés avec les résultats expérimentaux. Pour les compositions Li/Na (52:48 mol%), Li/K (62:38 mol%) et Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) les valeurs de E_a sont très proches ce qui laisse supposer que les mécanismes de mouvement des ions dans les carbonates fondus sont très proches dans le cas de la diffusion et la viscosité.

Tableau 8 - Energies d'activation calculées à partir des $D(\text{CO}_3^{2-})_{\text{vis}}$

Composition	$E_a (D(\text{CO}_3^{2-})_{\text{exp}})$ (eV)	$E_a (D(\text{CO}_3^{2-})_{\text{vis}})$ (eV)
Li/Na (52:48 mol%)	0.48 ± 0.07	0.42
Li/K (62:38 mol%)	0.40 ± 0.06	0.44
Li/K (40:60 mol%)	0.30 ± 0.05	0.44
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	0.60 ± 0.09	0.53

Nous avons rassemblé dans le tableau 9 les énergies d'activation calculées selon différentes techniques. Les énergies calculées à partir des mesures de conductivité sont beaucoup plus faibles que celles calculées à partir des données de diffusion et de viscosité. Cette différence peut s'expliquer en considérant qu'en conductivité, le courant est principalement porté par les « petits » ions (Na^+ , Li^+ et K^+). Ces derniers peuvent migrer plus facilement dans le milieu ce qui correspond à un mécanisme de faible énergie d'activation.

Par contre, dans l'écoulement visqueux et le processus diffusionnel, l'énergie d'activation élevée est attribuée à la nécessité de déplacer les gros anions les uns par rapport aux autres. En particulier, la similarité entre les énergies d'activation de ces deux processus dans les milieux binaires pourrait s'expliquer par un acte coopératif entre anions et cations, un mouvement de pair d'ions ou un mouvement de cluster [18].

Tableau 9 – Energies d’activation des propriétés de transport dans les carbonates fondus

Composition	Ea _(cond) (eV)	Ea _(vis) (eV)	Ea _(diff) (eV)
Li/Na (52:48 mol%)	0.20 ± 0.02	0.33	0.34 ± 0.05 (Li⁺) 0.30 ± 0.04 (Na⁺) 0.48 ± 0.07 (CO₃²⁻)
Li/K (62:38 mol%)	0.24 ± 0.02	0.35	0.28 ± 0.05 (Li⁺) 0.40 ± 0.06 (CO₃²⁻)
Li/K (40:60 mol%)	0.26 ± 0.02	0.34	0.37 ± 0.06 (Li⁺) 0.30 ± 0.05 (CO₃²⁻)
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	0.25 ± 0.02	0.46	0.25 ± 0.04 (Li⁺) 0.39 ± 0.06 (Na⁺) 0.60 ± 0.09 (CO₃²⁻)

3.6 Relation Nernst-Einstein, Facteur de Haven

La conductivité électrique des carbonates fondus est liée aux propriétés de transport comme l'autodiffusion. Pour comparer ces deux propriétés, on peut utiliser le concept de la conductivité idéale ou de Nernst-Einstein (σ^{NE}) qui suppose que les ions se déplacent de façon indépendante dans le milieu fondu, sans interagir les uns avec les autres. Ce paramètre peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma^{NE} = \frac{q^2}{k_B T V} \sum_s N_s z_s^2 D_s \quad (3.5)$$

où q est la charge élémentaire, N_s le nombre d'ions contenus dans le volume V d'une mole de carbonate, z_s la charge de conduction et D_s le coefficient d'autodiffusion expérimental des espèces chimiques (Li^+ , Na^+ , K^+ et CO_3^{2-}) présentes dans le carbonate fondu. Pour calculer le volume molaire V en fonction de la température, nous avons utilisé les densités fournies par Kojima et al. [12], [24].

Les conductivités idéales (équation 3.5) ont été calculées pour les différents eutectiques : Li/Na (52:48 mol%), Li/K (40:60 mol%), Li/K (62:38 mol%) et Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) à différentes températures en utilisant les coefficients d'autodiffusion des ions Li^+ , Na^+ et CO_3^{2-} mesurés. Les résultats de la conductivité idéale σ^{NE} comparés aux

conductivités (σ) mesurées par impédancemétrie (figure 17) sont présentés dans le tableau 10. Comme nous n'avons pas pu mesurer le coefficient d'autodiffusion du cation K^+ par RMN, nous avons utilisé les résultats de simulation de Corradini [25] et al. pour le mélange Li/K (62:38 mol%) et ceux obtenus par Spedding et al. [18] par la méthode de traceurs pour la composition Li/K (40:60 mol%).

D'un point de vue microscopique, l'interaction électrostatique entre les différents ions joue un rôle majeur dans la conductivité électrique des carbonates fondus. En l'absence de ces interactions électrostatiques, la conductivité ionique serait identique à la conductivité de Nernst-Einstein [26]. Le rapport de Haven ou « Haven Ratio », $H = \frac{\sigma^{NE}}{\sigma}$ (3.6) définit l'effet total des interactions électrostatiques sur la conductivité. Si ce facteur est égal à 1, cela signifie que les mouvements des ions ne sont pas corrélés et donc le transport de charge doit obéir strictement à la loi de Nernst-Einstein. En général dans les sels fondus, H est supérieur à 1 car les interactions électrostatiques atténuent la mobilité des ions. Les facteurs obtenus sont présentés dans le tableau 10.

Tableau 10 – Conductivité « idéale » (σ^{NE}), conductivité expérimentale (σ) et rapport de Haven (H) des carbonates fondus à différentes températures. Pour les deux eutectiques Li/K (62:38 mol%) et Li/K (40:60 mol%), le coefficient d'autodiffusion D_{K^+} intervenant dans le calcul de σ^{NE} a été extrait des références [21] et [13] respectivement.

Composition	T(K)	σ^{NE} (S/m)	σ (S/m)	$H = \sigma^{NE} / \sigma$
Li/Na (52:48 mol%)	861	161	177	0.9
	952	271	230	1.1
	1003	311	268	1.1
Li/K (62:38 mol%)	861	180	122	1.5
	952	230	162	1.4
	1003	278	186	1.5
Li/K (40:60 mol%)	861	99	88	1.1
	952	144	117	1.2
	1003	189	137	1.4
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	861	108	130	0.8
	952	178	177	1
	1003	209	185	1.1

Dans les compositions Li/Na (52:48 mol%) et Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%) le rapport de Haven est voisin de 1. Ceci permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle les ions de ces sels se déplaceraient plutôt indépendamment les uns des autres, ce qui expliquerait également les conductivités électriques les plus élevées parmi les composés étudiés (Figure 11). Mais dès que l'on ajoute davantage de carbonate de potassium dans le mélange, le facteur H augmente. Pour les deux eutectiques de carbonates de lithium et potassium, nous avons obtenu des valeurs de H assez hautes (1.1 à 1.5). Les ions dans les mélanges Li/K (62:38 mol%) et Li/K (40:60 mol%) interagiraient les uns avec les autres, avec réduction de leur mobilité et par conséquent leur conductivité malgré les hautes teneurs de Li_2CO_3 . En conclusion, la conductivité électrique des carbonates d'alcalins ne dépend pas seulement du rayon des cations comme l'ont rapporté Kojima et al. [27], mais l'interaction électrostatique des ions joue un rôle également sur cette grandeur.

En utilisant l'équation 3.5, on peut calculer la contribution de chaque type d'ions à la conductivité idéale en fonction de la composition et de la température. Le tableau 11 présente les résultats de ces calculs. Rappelons que les coefficients de diffusion du potassium ont été extraits de la littérature [13], [21]. On constate que la conductivité de Nernst-Einstein des ions carbonates est inférieure à la somme de celles de tous les cations même si la charge négative globale est égale à la charge positive globale (neutralité électrique). Ce constat vient appuyer notre hypothèse selon laquelle le courant électrique est principalement porté par les cations dans ces carbonates d'alcalins.

Tableau 11 – Conductivités idéales calculées à partir de l'équation 3.5 pour les différents porteurs de charges Na^+ , Li^+ , K^+ et CO_3^{2-} en fonction de la composition et de la température. Les coefficients de diffusion du potassium ont été extraits de la littérature [13], [21].

Composition	T(K)	$\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{NE}}(\text{S/m})$	$\sigma_{\text{Na}^+}^{\text{NE}}(\text{S/m})$	$\sigma_{\text{K}^+}^{\text{NE}}(\text{S/m})$	$\sigma_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{NE}}(\text{S/m})$
Li/Na (52:48 mol%)	861	57	51	-	53
	952	87	71	-	113
	1003	101	72	-	138
Li/K (62:38 mol%)	861	70	-	35	75
	952	80	-	47	103
	1003	124	-	55	99
Li/K (40:60 mol%)	861	25	-	29	45
	952	40	-	45	59
	1003	52	-	61	76
Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%)	861	36	15	15	42
	952	56	23	24	75
	1003	67	26	27	89

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté nos résultats expérimentaux pour les compositions eutectiques des carbonates d'alcalins. A partir des résultats de RMN et Raman à haute température, nous avons déterminé la spéciation à l'état fondu dans les compositions eutectiques Li/Na (52:48 mol%), Li/K (40:60 mol%), Li/K (62:38 mol%) Li/Na/K (43.5:31.5:25 mol%). Nous avons mis en évidence uniquement les espèces CO_3^{2-} quelle que soit la composition, la température et l'atmosphère. Les espèces qui ont été calculées par Desmaele et al. [28] et Carof et al. [29] dans la littérature n'ont pas été détectées dans ces mesures.

En parallèle, nous avons couplé les mesures de conductivité électrique et les coefficients d'autodiffusion pour mieux comprendre le mécanisme de transport dans les mélanges eutectiques. A partir de la relation de Nernst-Einstein, nous proposons que le courant électrique est principalement porté par les cations dans ces mélanges. En considérant le facteur de Haven (H), nous pouvons suggérer que la conductivité électrique ne dépend pas seulement du rayon des cations comme l'ont rapporté Kojima et al. [27], mais l'interaction électrostatique des ions joue un rôle également sur cette grandeur. Nous avons aussi avancé l'hypothèse selon laquelle les mécanismes des mouvements ioniques dans les carbonates fondus sont similaires dans le cas de la diffusion et la viscosité.

Dans ce travail, nous avons mesuré, pour la première fois, les coefficients d'autodiffusion des cations Li^+ dans les différentes compositions des carbonates à l'état fondu à l'aide de la technique de la RMN à gradient de champs (HT PFG NMR). Ces données permettent aussi d'expliquer la solubilité du CO_2 dans les carbonates fondus.

Dans le chapitre suivant, nous allons examiner en détail l'effet de la composition en étudiant les deux systèmes binaires $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ par RMN et conductivité à haute température.

Références :

- [1] H. W. Papenguth, R. J. Kirkpatrick, B. Montez, P. A. Sandberg, “ ^{13}C MAS NMR spectroscopy of inorganic and biogenic carbonate,” *Am. Mineral.*, vol. 74, no. 1983, pp. 1152–1158, 1989.
- [2] M. T. Dunstan, J. M. Griffin, F. Blanc, M. Leskes, and C. P. Grey, “Ion Dynamics in Li_2CO_3 Studied by Solid-State NMR and First-Principles Calculations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 43, pp. 24255–24264, 2015.
- [3] M. Mizuhata, T. Ohta, and S. Deki, “Polarized Raman Spectra of Molten Carbonates Influenced by the Surface Acidity of the Coexisting Inorganic Powder,” *Anal. Chem.*, vol. 55, no. 2, p. 177, 1983.
- [4] P. LaBonville, R. Kugel, and J. R. Ferraro, “Normal coordinate analyses of the neutral CO_3 and SO_4 molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 4, pp. 1477–1481, 1977.
- [5] P. Zhang, T. Wu, and K. Huang, “Identification of Active Surface Species in Molten Carbonates Using in situ Raman Spectroscopy,” *Front. Energy Res.*, vol. 9, no. April, pp. 1–7, 2021.
- [6] Z. Ma and F. Zaera, “Characterization of heterogeneous catalysts,” *Surf. Nanomolecular Catal.*, pp. 1–38, 2006.
- [7] D. R. Tallant, T. A. Friedmann, N. A. Missert, M. P. Siegal, and J. P. Sullivan, “Raman spectroscopy of amorphous carbon,” *Mater. Res. Soc. Symp. - Proc.*, vol. 498, pp. 37–48, 1997.
- [8] P. Abelard and J. F. Baumard, “Dielectric relaxation in alkali silicate glasses: A new interpretation,” *Solid State Ionics*, vol. 14, no. 1, pp. 61–65, 1984.
- [9] C. Simonnet, J. Phalippou, M. Malki, and A. Grandjean, “Electrical conductivity measurements of oxides from molten state to glassy state,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 74, no. 5, pp. 2805–2810, 2003.
- [10] J. R. Macdonald, *Impedance spectroscopy*, vol. 11, no. 9, 2011.
- [11] M. Malki, C. M. Hoo, M. L. Mecartney, and H. Schneider, “Electrical conductivity of mullite ceramics,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 6, pp. 1923–1930, 2014.
- [12] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, “Physical Properties of Molten

- Li₂CO₃-Na₂CO₃ (52:48 mol%) and Li₂CO₃-K₂CO₃ (62:38 mol%) Containing Additives,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. H733–H741, 2013.
- [13] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, “Electrical conductivity of molten Li₂CO₃-X₂CO₃ (X: Na, K, Rb, and Cs) and Na₂CO₃ - Z₂CO₃ (Z: K, Rb, and Cs),” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 12, pp. 222–230, 2007.
- [14] A. L. Rollet, V. Sarou-Kanian, and C. Bessada, “Measuring self-diffusion coefficients up to 1500 K: A powerful tool to investigate the dynamics and the local structure of inorganic melts,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 23, pp. 10972–10975, 2009.
- [15] A. L. Rollet, V. Sarou-Kanian, and C. Bessada, “Self-diffusion coefficient measurements at high temperature by PFG NMR,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 13, no. 4, pp. 399–404, 2010.
- [16] P. L. Spedding and R. Mills, “Trace-Ion Diffusion in Molten Alkali Carbonates,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, no. 6, pp. 594–599, 1965.
- [17] A. Meléndez-Ceballos, E. Gurbuz, A. Brouzgou, V. Albin. A. Ringuedé, V. Lair and M. Cassir, “ Input on the Measurement and Comprehension of CO₂ Solubility in Molten Alkali Carbonates in View of Its Valorization ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 6, p. 064504, 2020.
- [18] P. L. Spedding and R. Mills, “Tracer Diffusion Measurements in Mixtures of Molten Alkali Carbonates,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 6, pp. 599–603, 1966.
- [19] R. Mills and P. L. Spedding, “An Interpretation of the Concentration Dependence of Mobilities in Fused Alkali Carbonate Mixtures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 70, no. Id, pp. 4077–4079, 1966.
- [20] M. Levesque *et al.*, “Structure and dynamics in yttrium-based molten rare earth alkali fluorides,” *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 18, 2013.
- [21] Z. Wang, M. Gobet, V. Sarou-Kanian, D. Massiot, C. Bessada, and M. Deschamps, “Lithium diffusion in lithium nitride by pulsed-field gradient NMR,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 39, pp. 13535–13538, 2012.
- [22] G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, “Additional Single and Multi-Component Salt Systems. Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data,” *Molten Salts Data, polytechnic Institute, New York*, vol. 5, part 1, 1980.

- [23] M. C. Simoes, K. J. Hughes, D. B. Ingham, L. Ma, and M. Pourkashanian, “Estimation of the Thermochemical Radii and Ionic Volumes of Complex Ions,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 13, pp. 7566–7573, 2017.
- [24] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and 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,” *Journal of The Electrochem. Soc.*, pp. 150–156, 2008.
- [25] D. Corradini, F. X. Coudert, and R. Vuilleumier, “Insight into the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ eutectic mixture from classical molecular dynamics: Thermodynamics, structure, and dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 10, 2016.
- [26] A. E. Gheribi, M. Salanne, D. Zanghi, K. Machado, C. Bessada, and P. Chartrand, “First-Principles Determination of Transference Numbers in Cryolitic Melts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 29, pp. 13305–13314, 2020.
- [27] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and 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),” *Journal of The Electrochem. Soc.*, vol. 3, pp. 222–230, 2007.
- [28] E. Desmaele, N. Sator, R. Vuilleumier, and B. Guillot, “Atomistic simulations of molten carbonates: Thermodynamic and transport properties of the Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 system,” *J. Chem. Phys.*, vol. 150, no. 9, 2019.
- [29] A. Carof, F. X. Coudert, D. Corradini, D. Lesnicki, E. Desmaele, and R. Vuilleumier, “Carbon species solvated in molten carbonate electrolyser cell from first-principles simulations,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, issue 28, pp. 15008-15023, 2020.

**Chapitre 4 : Etude des systèmes binaires fondus $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$
et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$**

Etude des systèmes binaires fondus $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

Ce chapitre décrit les résultats obtenus pour les systèmes binaires $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ à l'état fondu par RMN et conductivité électrique à haute température. Notre but est de décrire la structure locale en fonction de la composition et du type d'alcalin impliqué, et de coupler les données de coefficients d'autodiffusion avec la conductivité.

La détermination du facteur de Haven (H) doit aussi nous aider à expliquer plus en détails le mécanisme de conduction, et de vérifier s'il y a uniquement un effet de la taille de l'alcalin ou si d'autres phénomènes influencent la conductivité.

4.1 Système binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$

Dans le système binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, les mesures des déplacements chimiques RMN de ^{23}Na , ^7Li , ^{13}C et ^{17}O ont été réalisées à 1003 K. Nous avons étudié les mélanges à partir de 40 mol% de Li_2CO_3 . Pour les compositions à plus faible teneur en Li_2CO_3 , la température de fusion est supérieure à 1003 K ce qui provoque une réaction parasite avec l'alumine [1].

Les résultats sont présentés dans la figure 1. Pour les hautes teneurs en Li_2CO_3 , on observe une légère augmentation du déplacement chimique du lithium, alors que le $\delta(^{23}\text{Na})$ diminue. Ces variations restent faibles de l'ordre de 2 ppm.

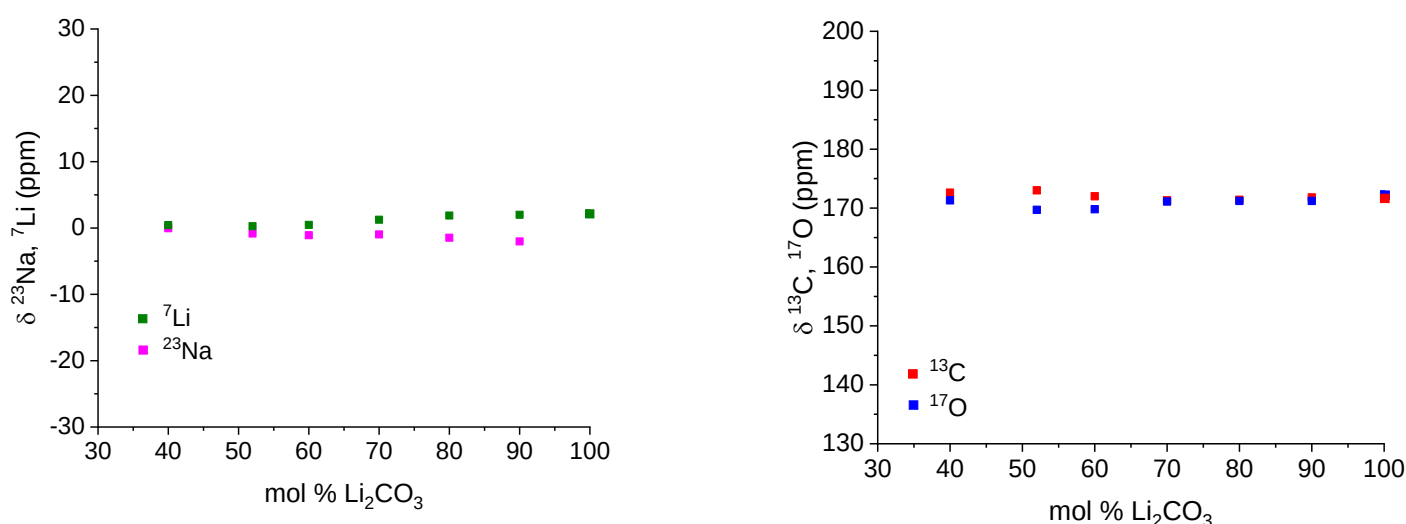


Figure 1 – Déplacements chimiques de ^{23}Na , ^7Li , ^{13}C , ^{17}O dans les mélanges $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ en fonction de la composition (mol% Li_2CO_3), à 1003 K

Les mesures des déplacements chimiques de ^{13}C et ^{17}O montrent une valeur quasi constante autour de 172 ppm pour les deux noyaux correspondant à la présence de CO_3^{2-} [2], [3] pour l'ensemble des compositions.

Les valeurs des coefficients d'autodiffusion mesurées par PFG NMR à 1003 K, sont représentées sur la figure 2 et comparées aux valeurs expérimentales obtenues par Spedding et al [4] à 1123 K, par radiotraceur.

Sur la figure 2 on observe une valeur quasi-constante des coefficients de diffusion des anions CO_3^{2-} à $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ avec un maximum à la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%). Spedding et al. [4] l'avait aussi observé mais pour une température plus haute (1123 K).

Les valeurs mesurées pour Li^+ et Na^+ sont aussi constantes autour de $3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ avec une valeur maximale pour Li^+ dans Li_2CO_3 pure, et un maximum pour Na^+ à Li/Na (60:40 mol%).

Pour expliquer ce maximum à la composition eutectique Li/Na (52:48 mol%) Spedding et al. [4] ont suggéré un « relâchement » structural maximal au niveau de cette composition eutectique. Ce « relâchement » de la structure peut être attribué aux tailles différentes des cations ou du fait de leur polarisation différente qui crée une asymétrie structurale. Les agrégats d'ions sont capables de diffuser plus rapidement dans le milieu fondu plus « lâche ».

Dans la diffusion, la présence d'ions ou de groupes d'ions associés qui aurait tendance à annuler les facteurs affectant la conductivité et produire une dépendance non linéaire des coefficients d'autodiffusion avec la composition.

Dans le chapitre précédent nous avons montré que l'énergie d'activation pour l'autodiffusion est toujours plus élevée que celle calculée pour la conductivité. Une énergie d'activation plus grande est nécessaire pour déplacer un agrégat ou un ion plus gros dans le carbonate fondu. La faible énergie d'activation correspond à la migration « libre » de petits ions comme le lithium et le sodium dans le mélange. L'approche des énergies d'activation E_a , pour les cations et les anions pour la diffusion, peut correspondre à un mouvement coopératif. Ce mécanisme collectif s'explique par des valeurs de coefficients d'autodiffusion Li^+ et Na^+ quasi identiques.

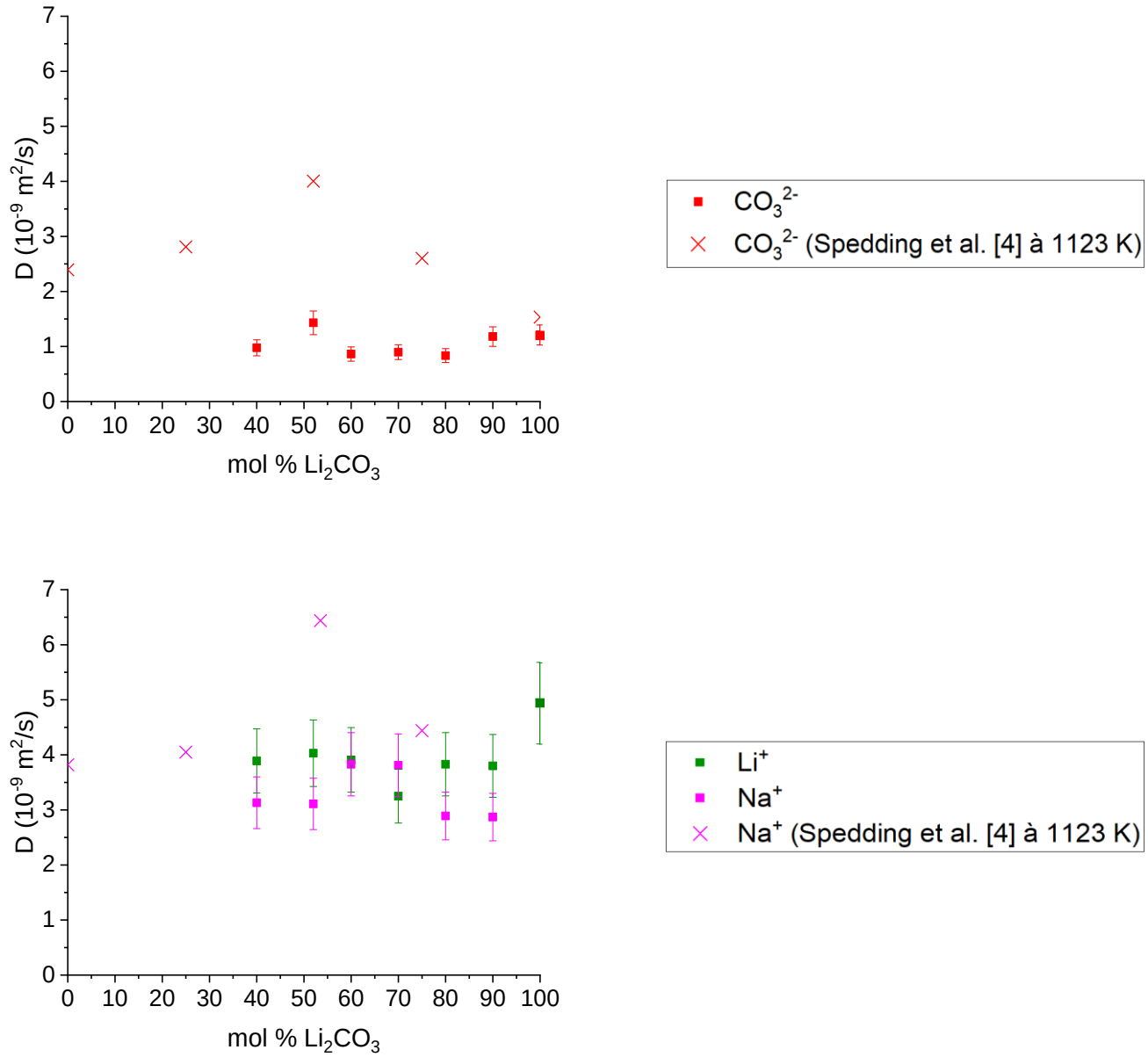


Figure 2 – Coefficients d'autodiffusion des ions dans les mélanges $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ en fonction de la composition (mol% Li_2CO_3) à 1003 K, (Spedding et al. [4] à 1123 K (croix))

Comme dans le chapitre précédent à partir des coefficients d'autodiffusion mesurés par PFG NMR [5] nous pouvons calculer la conductivité « idéale » ou de Nernst-Einstein (σ^{NE}) par l'équation (4.1) pour chaque espèce présente dans le mélange fondu.

$$\sigma_s^{\text{NE}} = \frac{q^2}{k_B T V} N_s z_s^2 D_s \quad (4.1)$$

où q est la charge élémentaire, le N_s nombre d'ions contenus dans le volume V d'une mole, z_s est la charge de conduction et D_s est le coefficient d'autodiffusion expérimental pour

les espèces chimiques (cations et anions) présentes dans le carbonate fondu. Pour calculer le volume molaire V , nous avons utilisé les densités fournies par Kojima et al. [6] et G. Janz et al. [7].

Dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, nous avons constaté à partir des déplacements chimiques, que les seules espèces présentes sont Li^+ , Na^+ et CO_3^{2-} quelle que soit la composition. Pour chaque ion, la conductivité idéale à 1003 K des différentes compositions $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ a été calculée (tableau 1).

Tableau 1 – Conductivités idéales σ^{NE} calculées pour les ions Li^+ , Na^+ et CO_3^{2-} dans les différentes compositions $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ à 1003 K.

% Li_2CO_3	$\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{NE}}$ (S/m)	$\sigma_{\text{Na}^+}^{\text{NE}}$ (S/m)	$\sigma_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{NE}}$ (S/m)
40	72.2	87.1	90.6
52	101	71.7	137
60	116	75.6	85.2
70	116	58.2	91.5
80	159	30.0	86.9
90	182	15.3	126
100	273	0	134

On constate que dans ce système, la conductivité σ^{NE} des ions carbonates est inférieure à la somme des conductivités des deux cations Li^+ et Na^+ quelle que soit la composition. Ce résultat généralise en fait le comportement que nous avons déjà observé dans les compositions eutectiques (chapitre 3). Le courant électrique est donc porté principalement par les plus petits ions, donc les cations. La contribution à la conductivité idéale par les cations Li^+ et Na^+ change avec la composition. Avec l'augmentation la teneur en Li_2CO_3 la conductivité, $\sigma_{\text{Na}^+}^{\text{NE}}$ diminue et $\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{NE}}$, au contraire, augmente tout comme $\sigma_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{NE}}$. On note une évolution particulière au point eutectique Li/Na (52:48 mol%) avec une valeur élevée du coefficient d'autodiffusion CO_3^{2-} .

Nous avons calculé les conductivités idéales totales σ^{NE} à partir de l'équation 4.2 pour chaque composition et ensuite comparé ces conductivités idéales avec les conductivités expérimentales σ mesurées par impédancemétrie.

$$\sigma^{\text{NE}} = \sum_s \sigma_s^{\text{NE}} \quad (4.2)$$

Comme dans le chapitre précédent, nous pouvons calculer le facteur de Haven H à partir de l'équation 4.3, pour voir si l'interaction des ions change avec la composition pendant le transport de charge

$$H = \frac{\sigma^{\text{NE}}}{\sigma} \quad (4.3)$$

L'évolution du facteur H pourrait expliquer l'évolution de la complexation du système.

Le facteur de Haven reflète l'effet des interactions entre les ions sur la conductivité du système. Si H est différent de 1, cela signifie que des interactions entre des ions du même type ou des ions de type différent ont lieu dans le système et donc les porteurs de charge ne peuvent pas se déplacer librement dans le liquide.

Pour calculer les facteurs H dans les différentes compositions, nous sommes partis des conductivités expérimentales (σ) mesurées par Kojima et al. [8]. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 – Comparaison des conductivités idéales σ^{NE} calculées à partir des coefficients d'autodiffusion mesurés par PFG NMR [5] avec les conductivités expérimentales mesurées par Kojima et al. [8].

%Li ₂ CO ₃	σ^{NE} (S/m)	σ (S/m) (Kojima et al. [8])	H
40	249.9	237.4	1.1
52	309.7	253.8	1.1
60	276.8	278.5	1
70	265.7	291.4	0.9
80	275.9	327.1	0.8
90	323.3	365.4	0.9
100	407	409.3	1

La figure 3 montre l'évolution de H avec la composition dans le système Li₂CO₃/Na₂CO₃ à 1003 K. Le point rouge sur la figure 3 montre le facteur H calculé à partir de nos mesures de conductivité. Le facteur de Haven est très proche de 1 pour les différents mélanges ce qui explique l'absence d'interactions entre les ions dans le mélange fondu pendant le transport de charge quelle que soit la composition. La spéciation ne change pas non plus, et seuls les cations Li⁺, Na⁺ et anions CO₃²⁻ sont présents.

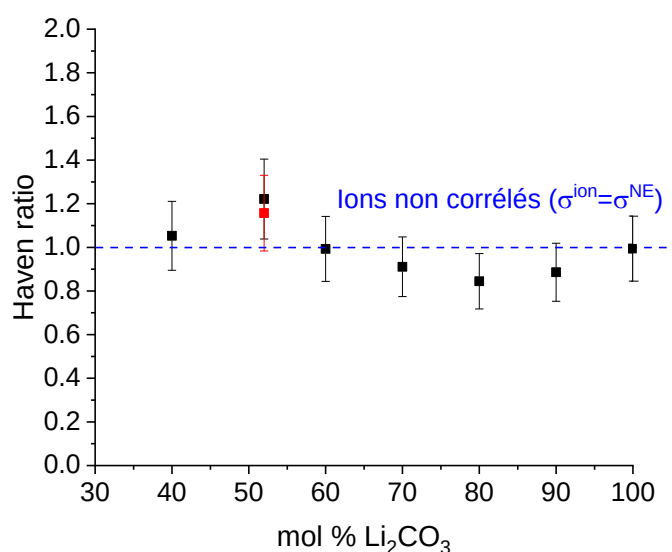


Figure 3 – Facteur de Haven à 1003 K dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Les carrés noirs sont obtenus à partir des conductivités mesurées par Kojima et al. [8] et le carré rouge (eutectique) à partir de notre propre valeur de conductivité.

4.2 Système binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

Afin de comparer et vérifier si l'ajout de K_2CO_3 dans le système affecte le mécanisme de transport et la spéciation, nous avons analysé différentes compositions du système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$.

Les déplacements chimiques mesurés pour les différents noyaux ^7Li , ^{39}K , ^{13}C et ^{17}O sont présentés sur la figure 4. Comme dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$, les déplacements chimiques du carbone 13, $\delta(^{13}\text{C})$ tendent vers la même valeur (172 ppm) quelle que soit la composition. Pour ^7Li également, aucun changement notable du déplacement chimique n'a été remarqué. Dans le cas du potassium et de l'oxygène, on obtient une relation quasi-linéaire avec l'ajout du carbonate de potassium avec une évolution du déplacement chimique de l'oxygène de 187.5 ppm à 172.3 ppm, et du ^{39}K de 2.9 ppm à 1.63 ppm, indiquant une modification de l'environnement autour de l'atome oxygène. Les déplacements chimiques de ^{13}C et de ^{17}O sont caractéristiques de l'ion CO_3^{2-} dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ [2], [3].

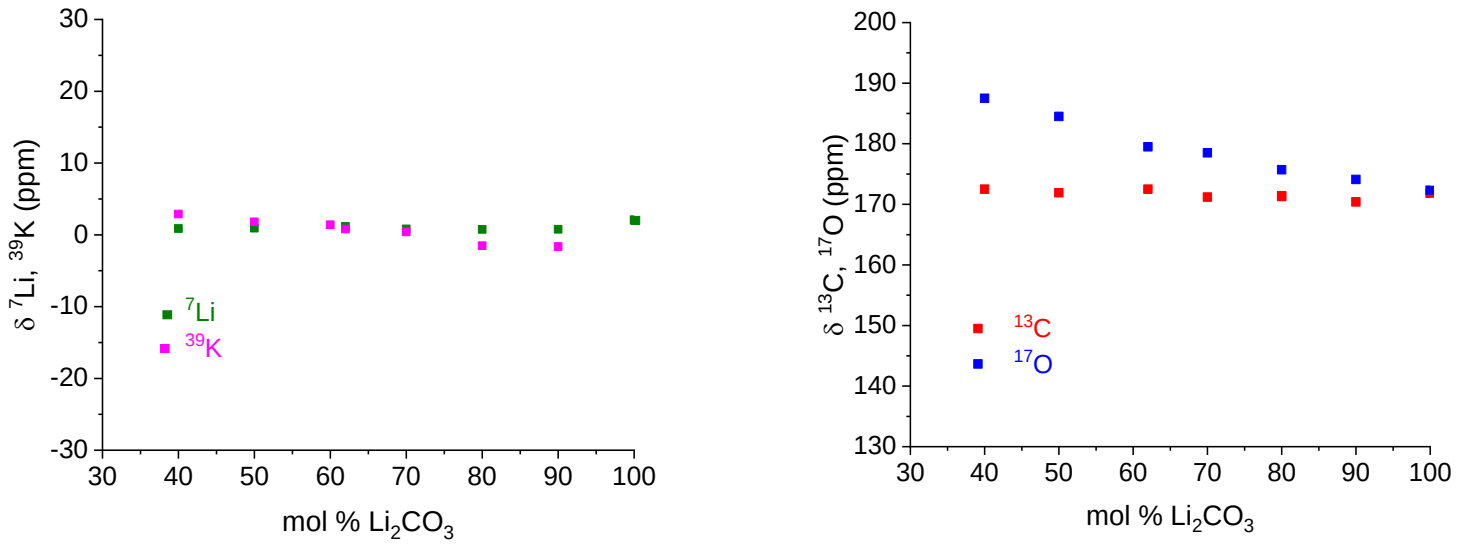


Figure 4 - Déplacements chimiques à 1003 K pour les noyaux ^{23}Na , ^{39}K , ^{13}C , ^{17}O dans les mélanges $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ en fonction de la composition (mol% Li_2CO_3).

Le déplacement chimique mesuré correspond à la moyenne de toutes les espèces présentes dans le mélange selon l'équation suivante :

$$\bar{\delta} = \sum X_{\text{Ai}}^{\text{N}} \cdot \delta^{\text{N}}(\text{A}_i) \quad (\text{ppm}) \quad (4.4)$$

Dans notre cas, on mélange deux carbonates purs avec des déplacements chimiques ^{17}O différents. A l'état fondu, on obtient un déplacement chimique moyen pondéré par le pourcentage de chaque carbonate. Les déplacements chimiques pour les deux carbonates purs sont presque identiques comme dans le cas de ^{13}C , et le déplacement chimique moyen reste toujours le même, $\delta(^{13}\text{C}) = 172 \text{ ppm}$.

Les coefficients d'autodiffusion de CO_3^{2-} et de Li^+ ont été mesurés dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. La gamme de fréquence accessible par la sonde haute température ne permet pas d'observer les coefficients d'autodiffusion du potassium en raison de sa basse fréquence de résonance. Pour Li^+ on observe une valeur minimale pour le mélange Li/K (50:50 mol%) et un maximum de la diffusion à la composition eutectique Li/K (62:38 mol%) ensuite une augmentation linéaire avec l'ajout de Li_2CO_3 . Pour l'espèce CO_3^{2-} , les valeurs sont constantes avec une valeur maximale pour le mélange Li/K (50:50 mol%). Spedding et al. [9] ont mesuré les coefficients d'autodiffusion expérimentales pour le potassium et l'anion carbonate pour la composition Li/K (42.7:57.3 mol%) à différentes températures. Sur la figure 5 on note que nos valeurs $D(\text{CO}_3^{2-})$ sont plus faibles que $D(\text{CO}_3^{2-})$ obtenues par Spedding et al. [9].

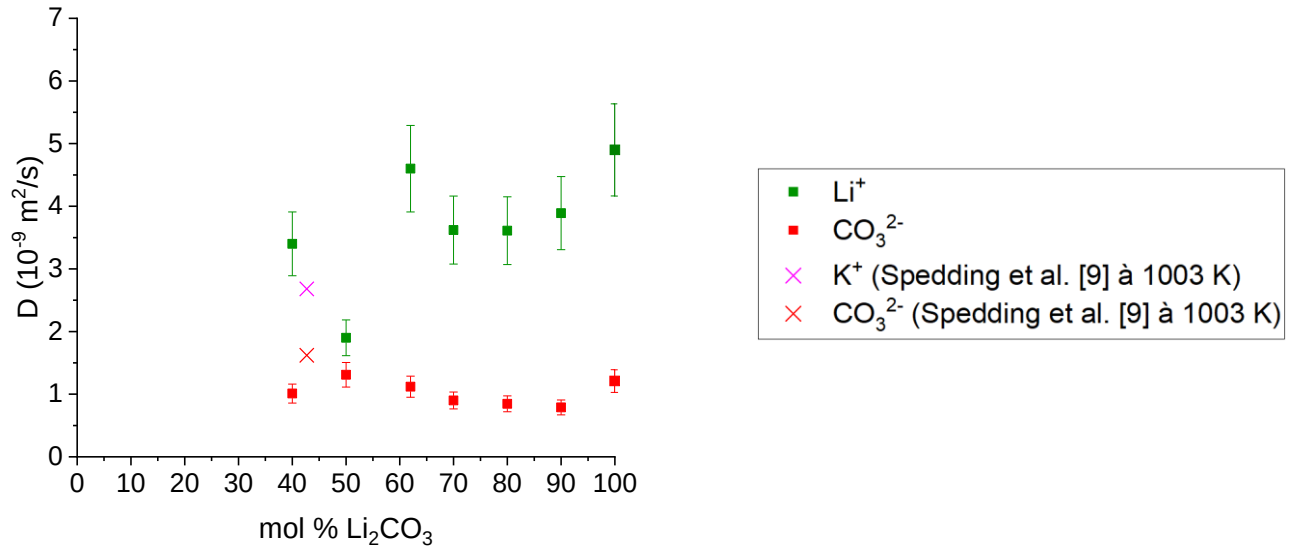


Figure 5 –Coefficients d'autodiffusion des ions Li⁺, K⁺ et CO₃²⁻ dans le mélange Li₂CO₃/K₂CO₃ en fonction de la composition (mol% Li₂CO₃) à 1003 K

Comme pour le système précédent, il est intéressant de calculer les conductivités idéales des différents porteurs de charge dans le système Li₂CO₃/K₂CO₃.

La conductivité idéale du cation potassium $\sigma_{K^+}^{NE}$ a été calculée pour les trois compositions : 40:60 mol%, 50:50 mol% et 62:38 mol% à partir de trois types de mesures. Pour la composition Li/K (40:60 mol%), nous avons utilisé la valeur du coefficient d'autodiffusion expérimental $D(K^+)$ mesuré par Spedding et al. [9], pour Li/K (62:38 mol%), celui modélisé par D. Corradini et al. [10] et pour Li/K (50:50 mol%) la valeur calculée par Desmaele et al. [11]. D'autre part, pour calculer le volume molaire V , nous avons utilisé les densités fournies par Janz et al. [7]. Les conductivités idéales σ^{NE} calculées sont reportées dans le tableau 3.

La valeur de σ^{NE} est inférieure à la somme de deux cations Li⁺ et K⁺ quelle que soit la teneur en carbonate de lithium, comme dans le système binaire Li₂CO₃/Na₂CO₃. Ceci explique aussi, que le courant électrique dans le système Li₂CO₃/K₂CO₃ est principalement porté par les plus petits ions (cations). Le rapport de la conductivité idéale du Li⁺ au K⁺ change avec la composition. Avec l'augmentation du pourcentage de Li₂CO₃, $\sigma_{K^+}^{NE}$ diminue et $\sigma_{Li^+}^{NE}$, au contraire, augmente. Pour $\sigma_{CO_3^{2-}}^{NE}$ il n'y a pas de dépendance claire avec la composition. En raison

de la valeur élevée du coefficient d'autodiffusion de CO_3^{2-} dans la composition Li/K (50:50 mol%), $\sigma_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{NE}}$ est plus grand. $\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{NE}}$, au contraire est plus petite en raison de la faible valeur de $D(\text{Li}^+)$.

Tableau 3 – Conductivités idéales σ^{NE} calculées pour les Li^+ , K^+ et CO_3^{2-} dans les différentes compositions $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ à 1003 K.

% Li_2CO_3	$\sigma_{\text{Li}^+}^{\text{NE}}$ (S/m)	$\sigma_{\text{K}^+}^{\text{NE}}$ (S/m)	$\sigma_{\text{CO}_3^{2-}}^{\text{NE}}$ (S/m)
40	51.9	61.4	77.1
50	38.8	58.3	105
62	124	54.7	96.9
70	114	-	81.2
80	139	-	81.3
90	180	-	80.8
100	273	0	134

En utilisant l'équation 4.2 nous pouvons calculer la conductivité électrique totale σ^{NE} pour les trois compositions citées ci-dessus. Il est possible alors de comparer ces valeurs avec nos résultats expérimentaux et ceux de Kojima et al [8]. Rappelons que nous n'avons mesuré la conductivité électrique que pour les compositions eutectiques Li/K (40:60 mol%) et Li/K (62:38 mol%). Ces résultats sont présentés dans le tableau 4.

Tableau 4 – Comparaison des conductivités idéales σ^{NE} calculées à partir des coefficients d'autodiffusion mesurés par PFG NMR [5] avec nos valeurs expérimentales d'une part et les valeurs expérimentales mesurées par Kojima et al. [8] d'autre part.

% Li_2CO_3	σ^{NE} (S/m)	σ_1 (S/m) Ce travail	$H = \sigma^{\text{NE}} / \sigma_1$	σ_2 (S/m) [8]	$H = \sigma^{\text{NE}} / \sigma_2$
40	190.4	137.2	1.4	139.1	1.4
50	202.1	-	-	150.1	1.4
62	275.6	186.1	1.5	167.8	1.6

Les facteurs de Haven (tableau 4) sont présentés dans la figure 6. Ils sont toujours supérieurs à un et augmentent légèrement avec la teneur en Li_2CO_3 pour ces 3 compositions.

Les interactions électrostatiques augmentent entre les ions avec l'ajout du lithium lors du transport de charge. En d'autres termes, les interactions électrostatiques atténuent globalement la mobilité des porteurs de charge dans le sel fondu, ce qui a pour conséquence de diminuer la conductivité de ces composés par rapport à la valeur de la conductivité idéale (déplacement libre des ions).

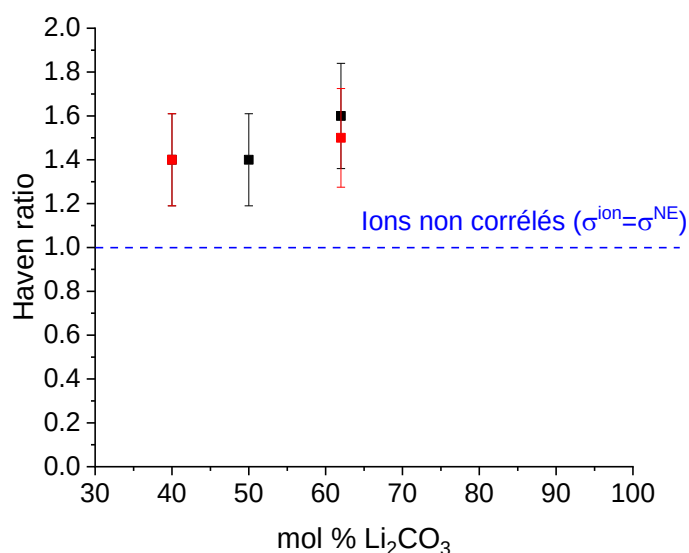


Figure 6 – Facteur de Haven à 1003 K dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. Les carrés rouges sont obtenus à partir de nos valeurs de conductivité et les carrés noirs à partir des valeurs de conductivité de Kojima et al. [8].

4.3 Comparaison des deux systèmes binaires $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$

La figure 7 montre la comparaison des coefficients d'autodiffusion de Li^+ et de CO_3^{2-} entre les deux systèmes : $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. On remarque que les anions et les cations diffusent à la même vitesse dans les deux systèmes. Pour le cation Li^+ , on voit la même dépendance pour les compositions où la teneur en Li_2CO_3 est supérieure à 70 mol%. Dans le mélange Li/K (50:50 mol%) les coefficients d'autodiffusion de Li^+ et CO_3^{2-} sont presque identiques, mais ce phénomène reste difficile à expliquer.

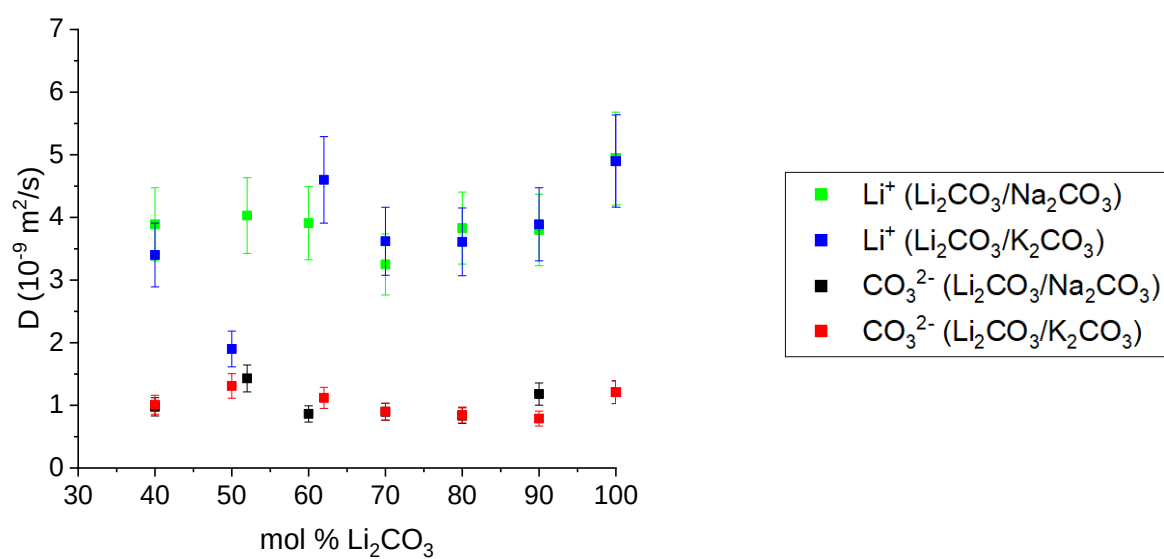


Figure 7 – Comparaison des coefficients d'autodiffusion des ions dans les mélanges $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ en fonction de la composition (mol% Li_2CO_3) à 1003 K

Conclusion

Ce chapitre résume les résultats obtenus dans les deux systèmes binaires $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. Nous avons déterminé la spéciation par RMN à haute température en fonction de la composition dans les deux systèmes. Les déplacements chimiques mesurés de ^{13}C sont similaires quel que soit le type d'alcalin, et correspondent à l'espèce CO_3^{2-} dans les carbonates fondus.

Dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ on note l'effet de K_2CO_3 sur les déplacements chimiques d' ^{17}O avec une dépendance linéaire. Ce changement est provoqué par l'évolution structurale des cations K^+ et Li^+ autour de l'oxygène.

En outre, nous avons mesuré les coefficients d'autodiffusion pour les deux systèmes, et nous n'avons pas observé d'effet significatif des alcalins. Ces mesures nous ont permis d'expliquer le mécanisme de transport de charge en utilisant la relation Nernst-Einstein et le facteur de Haven. Nous avons constaté un effet non négligeable des métaux alcalins sur la conductivité électrique dans les carbonates fondus. Cet effet ne se résume pas seulement à l'influence du rayon cationique comme il a été suggéré dans la bibliographie [6], [8]. Par ailleurs, lorsque K_2CO_3 est ajouté dans la composition, l'interaction entre les porteurs de charge présents dans le liquide augmente et la conductivité électrique est réduite par rapport à la conductivité idéale dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. Pour les mélanges $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ nous n'avons pas observé ces interactions car le facteur de Haven reste très proche de 1 quelle que soit la composition. Ceci permet aux ions de se déplacer plus « librement » dans le milieu fondu et d'augmenter ainsi la valeur de la conductivité. Nous avons également observé que dans les deux systèmes $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, les porteurs de charge principaux sont les cations.

Enfin, le couplage de la RMN et de la conductivité électrique à haute température s'est révélée une approche puissante pour l'étude de la spéciation et du phénomène de transport de charges dans les carbonates fondus. Suite à ces résultats, nous avons décidé d'étendre notre étude aux carbonates vitrifiés (état solide) pour vérifier l'absence d'espèces carbonatées autres que CO_3^{2-} , et de comparer la structure d'un carbonate liquide avec un carbonate vitreux obtenu par trempe du liquide. Les résultats de cette étude seront présentés dans le chapitre suivant (chapitre V).

Références :

- [1] S. Gál, K. Tomor, E. Pungor, G. Soóki-Tóth, and P. Horváth, “Reactions of binary and ternary alkali metal carbonate mixtures with aluminium oxide,” *J. Therm. Anal.*, vol. 9, no. 2, pp. 241–250, 1976.
- [2] M. T. Dunstan, J. M. Griffin, F. Blanc, M. Leskes, and C. P. Grey, “Ion Dynamics in Li_2CO_3 Studied by Solid-State NMR and First-Principles Calculations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 43, pp. 24255–24264, 2015.
- [3] A. Marchenko, L. A. Truflandier, and J. Autschbach, “Uranyl Carbonate Complexes in Aqueous Solution and Their Ligand NMR Chemical Shifts and ^{17}O Quadrupolar Relaxation Studied by ab Initio Molecular Dynamics,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 13, pp. 7384–7396, 2017.
- [4] R. Mills and P. L. Spedding, “An Interpretation of the Concentration Dependence of Mobilities in Fused Alkali Carbonate Mixtures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 70, no. Id, pp. 4077–4079, 1966.
- [5] A. L. Rollet, V. Sarou-Kanian, and C. Bessada, “Measuring self-diffusion coefficients up to 1500 K: A powerful tool to investigate the dynamics and the local structure of inorganic melts,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 23, pp. 10972–10975, 2009.
- [6] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and K. Tanimoto, “Physical Properties of Molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ (52:48 mol%) and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol%) Containing Additives,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 10, pp. H733–H741, 2013.
- [7] G. J. Janz, “Additional Single and Multi-Component Salt Systems. Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data,” *Molten Salts Data, polytechnic Institute, New York*, vol. 5, part 1, 1980.
- [8] T. Kojima, Y. Miyazaki, K. Nomura, and 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.*, vol. 3, pp. 222–230, 2007.
- [9] P. L. Spedding and R. Mills, “Tracer Diffusion Measurements in Mixtures of Molten Alkali Carbonates,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 113, no. 6, pp. 599–603, 1966.
- [10] D. Corradini, F. X. Coudert, and R. Vuilleumier, “Insight into the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ eutectic mixture from classical molecular dynamics: Thermodynamics, structure, and

- dynamics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 144, no. 10, 2016.
- [11] E. Desmaele, N. Sator, R. Vuilleumier, and B. Guillot, “Atomistic simulations of molten carbonates: Thermodynamic and transport properties of the Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 system,” *J. Chem. Phys.*, vol. 150, no. 9, 2019.

Chapitre 5 : Etude des verres $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ par résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Etude des verres $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ par résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Un verre peut être considéré comme un liquide figé. Dans les carbonates, seuls les carbonates d'alcalinoterreux peuvent être obtenus vitreux mais à haute pression. C'est le cas du mélange eutectique $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ (50:50 mol%), le seul mélange capable de vitrifier [1]. Notre idée était de comparer les résultats obtenus dans des carbonates fondus avec un verre susceptible de nous donner une image de la structure figée du liquide. Nous n'avons pas pu obtenir de mesures directes sur $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ fondu car ces sels fondus se décomposent en $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$ à pression ambiante. La comparaison des carbonates d'alcalinoterreux vitreux avec les carbonates d'alcalins fondus peut nous apporter une autre image de la structure de ce liquide.

Sur la figure 1, on représente le domaine vitrifiable à haute température et haute pression (1073K, 1000 bars). Les carbonates K_2CO_3 et MgCO_3 sont très hygroscopiques, et ces poudres nécessitent un stockage et une préparation sous atmosphère inerte. Pour ces raisons nous utilisons une boîte à gants sous argon ($\text{O}_2 < 2$ ppm, H_2O (5 bar) < 3 ppm) afin d'éviter l'hydratation durant toutes les étapes de la synthèse. Les verres obtenus sont également très sensibles à l'humidité et l'oxygène et se dégradent très rapidement sous air ambiant. Ils sont aussi stockés, broyés et préparés en boîte à gants pour la RMN.

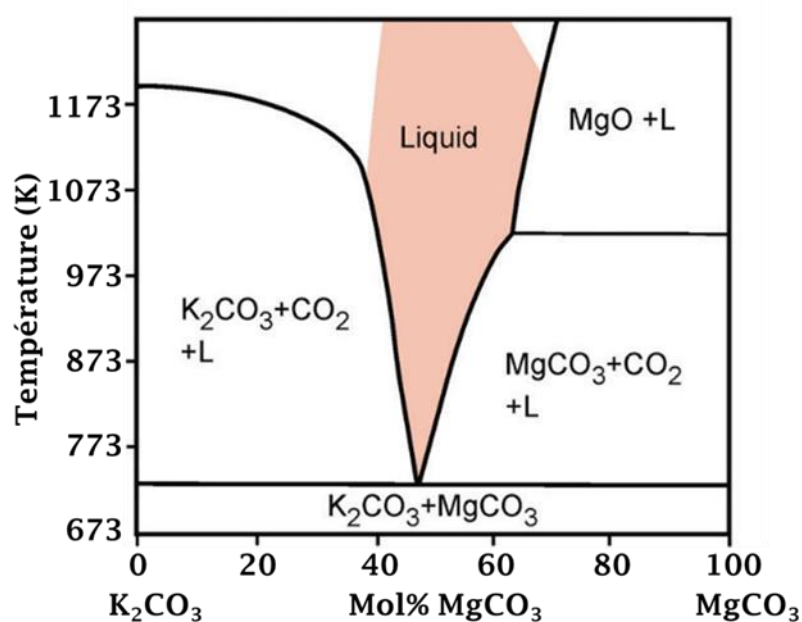


Figure 1 - Système $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$ avec la région (rouge) du liquide vitrifiable sous une pression de 1000 bar [1]

Les verres synthétisés ont été caractérisés par RMN du solide de ^{13}C , par RMN MAS haute résolution, afin de décrire pour chaque noyau observable les espèces en présence dans la phase solidifiée. Ces résultats ont été complétés par une observation du proton ^1H , afin de vérifier l'absence d'absorption d'eau au cours de la synthèse ou du stockage des échantillons. Tous les observations par RMN MAS ont été faites sous azote.

Nous avons réalisé 5 expériences (tableau 1). La stratégie consistait d'abord à vérifier que le mélange K/Mg (50:50 mol%) vitrifiait bien et que les différents adjuvants comme l'oxalate d'argent ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$) et le graphite ne modifiaient ni la structure ni l'hydratation du verre. L'oxalate, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ est ajouté pour créer un excès et une pression interne de CO_2 dans la capsule d'or pendant la synthèse. Le graphite a été ajouté pour imposer des conditions réductrice (tamponnées par l'équilibre $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$) et pour minimiser le taux d'hydratation dans le verre. Nous avons aussi réalisé une synthèse du verre KMg_G_Ag_ enrichis en ^{13}C , en utilisant un carbonate de potassium enrichi en ^{13}C pour obtenir un meilleur signal RMN ^{13}C plus intense et diminuer ainsi le temps d'accumulation.

Les spectres RMN de ^1H sont enregistrés sur un spectromètre Avance Bruker 17.6 T, avec un rotor 2.5 mm de diamètre tournant à 30 kHz, et les spectres de ^{13}C sur un spectromètre Avance Bruker 9.4 T avec un rotor 4 mm de diamètre tournant à 10 kHz. Les rotors ont été remplis en boîte à gants et les acquisitions ont été faites sous atmosphère d'azote.

Tableau 1 – Compositions des verres de carbonates. Les synthèses ont été réalisées à $T = 1073 \text{ K}$ et $P(\text{argon}) = 1000 \text{ bars}$

Nom d'expérience	K/Mg (50:50 mol%) (% poids)	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (% poids) (= + 2% CO_2)	Graphite (% poids)
KMg	100	-	-
KMg_G	95	-	5
KMg_Ag	99	1	-
KMg_G_Ag	94	1	5
KMg_G_Ag_enrichis ^{13}C	94	1	5

La figure 2 présente les spectres RMN ^{13}C MAS des différents verres synthétisés, comparés à un spectre de K_2CO_3 solide (forme cristalline). Les spectres obtenus sont très larges (500 Hz). Cet élargissement est dû à la structure désordonnée du verre. En effet, contrairement à la forme cristalline pour laquelle l'environnement du noyau observé (^{13}C) est symétrique, le

désordre structural crée une distribution d'environnements qui se manifeste par une distribution de déplacements chimiques et donc par un élargissement de la raie RMN.

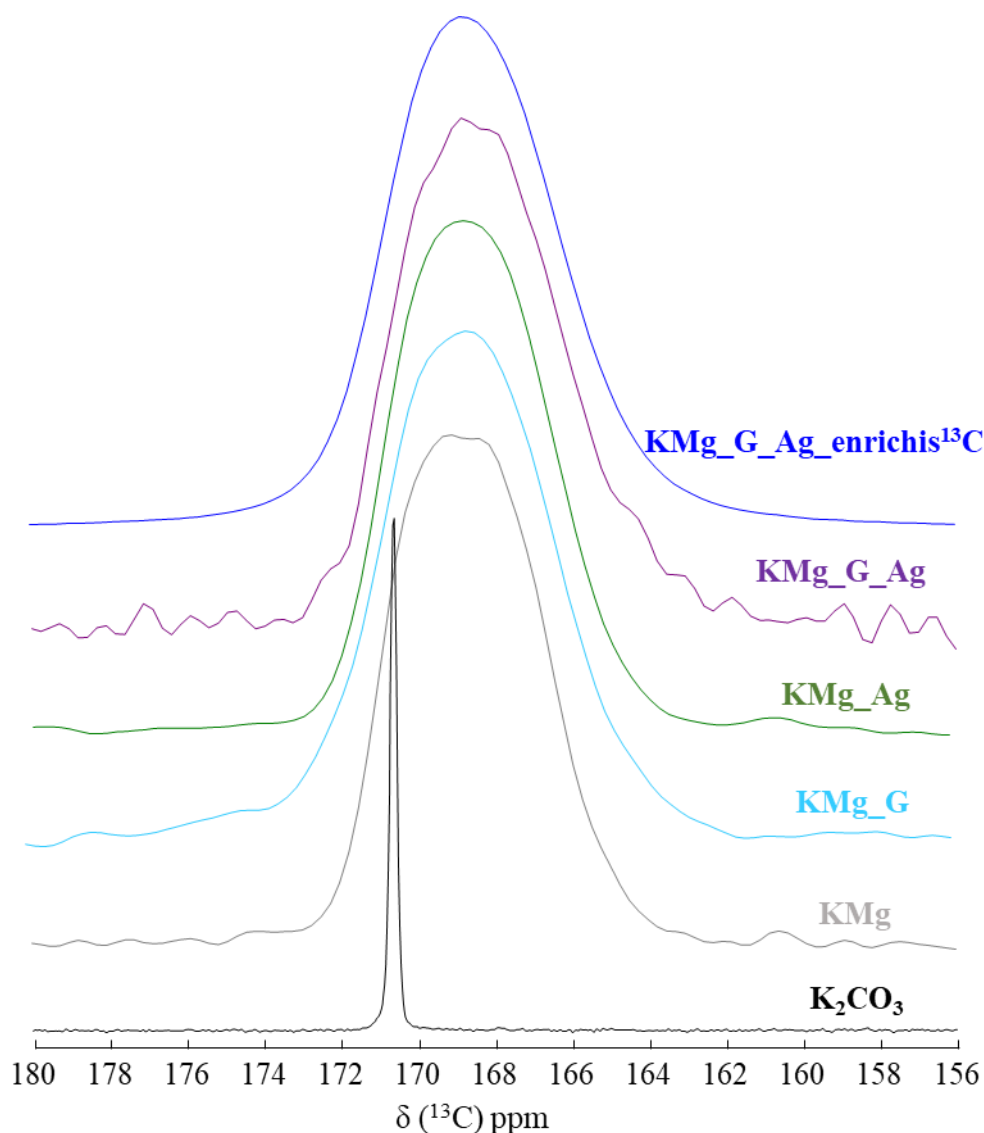


Figure 2 – Spectres RMN MAS ^{13}C des verres synthétisés

Les spectres sont « centrés » autour de 168 ppm, une valeur caractéristique dans les carbonates solides [2] pour l'espèce CO_3^{2-} . Ce même résultat a été obtenu par Moussallam et al. [3] dans un verre K/Mg (50:50 mol%). Mais ces auteurs étaient plutôt intéressés par un dopage du verre de carbonate par un silicate et n'ont donc pas étudié la structure du verre en détail. La légère asymétrie sur les spectres peut s'expliquer par la présence de deux différentes populations de CO_3^{2-} liées avec un des 2 cations, potassium et magnésium. Ces populations ont aussi été détectées par Genge et al. [4] dans le même verre par spectroscopies IR et Raman. Ces auteurs [4] expliquent que l'existence de ces deux populations d'ions carbonates dans le verre

peut correspondre à une structure « pseudo-flexible ». Le magnésium agirait comme un cation « pontant » lié aux carbonates par des liaisons ioniques avec une coordination similaire à celle existante dans les carbonates cristallins. Le potassium, lui agirait comme un modificateur de réseau autour des structures en anneaux au sein du réseau flexible. La figure 3 montre la structure du verre proposé par Genge et al. [4]. Jones et al. [5] proposent que la structure soit vue comme un réseau de complexes métal-carbonate avec des espèces modificatrices. Les sites asymétriques seraient représentés par des ions carbonates avec des oxygènes non pontants.

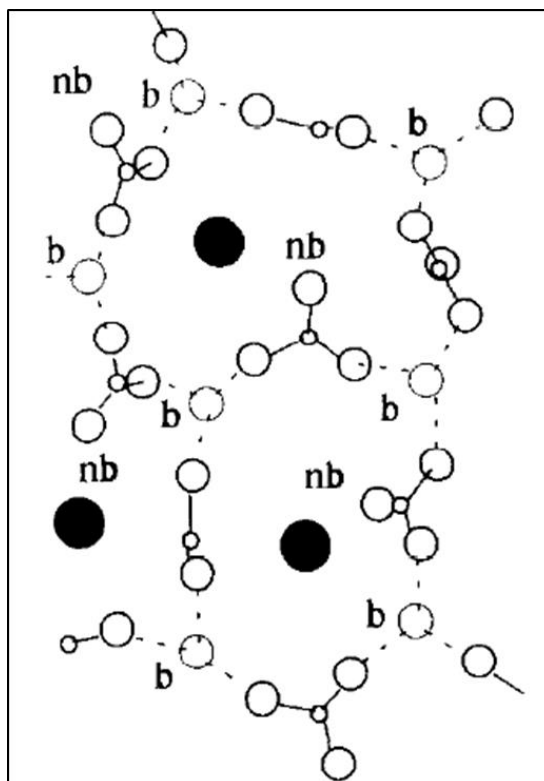


Figure 3 - Structure du verre K/Mg (50:50 mol%) proposé par Genge et al. [4]. Les espèces sont étiquetées en fonction de leur rôle structural : (nb) cations non pontants et (b) cations pontants. Les modificateurs de réseau sont représentés par des cercles pleins.

Comme il a été dit précédemment nous avons réalisé la synthèse du verre (KMg_G_Ag_enrichis¹³C) à partir de K₂CO₃ enrichi. Dans le figure 4 nous présentons le spectre du ¹³C obtenu sur une fenêtre spectrale plus large pour montrer qu'on ne voit qu'un seul pic à 168 ppm avec des bandes de rotation, marquées d'astérisques. A partir des ces observations, on peut conclure qu'il n'y a pas d'autres espèces carbonates que l'ion CO₃²⁻ dans ces verres , et donc dans les liquides dont ils sont issus pas trempe.

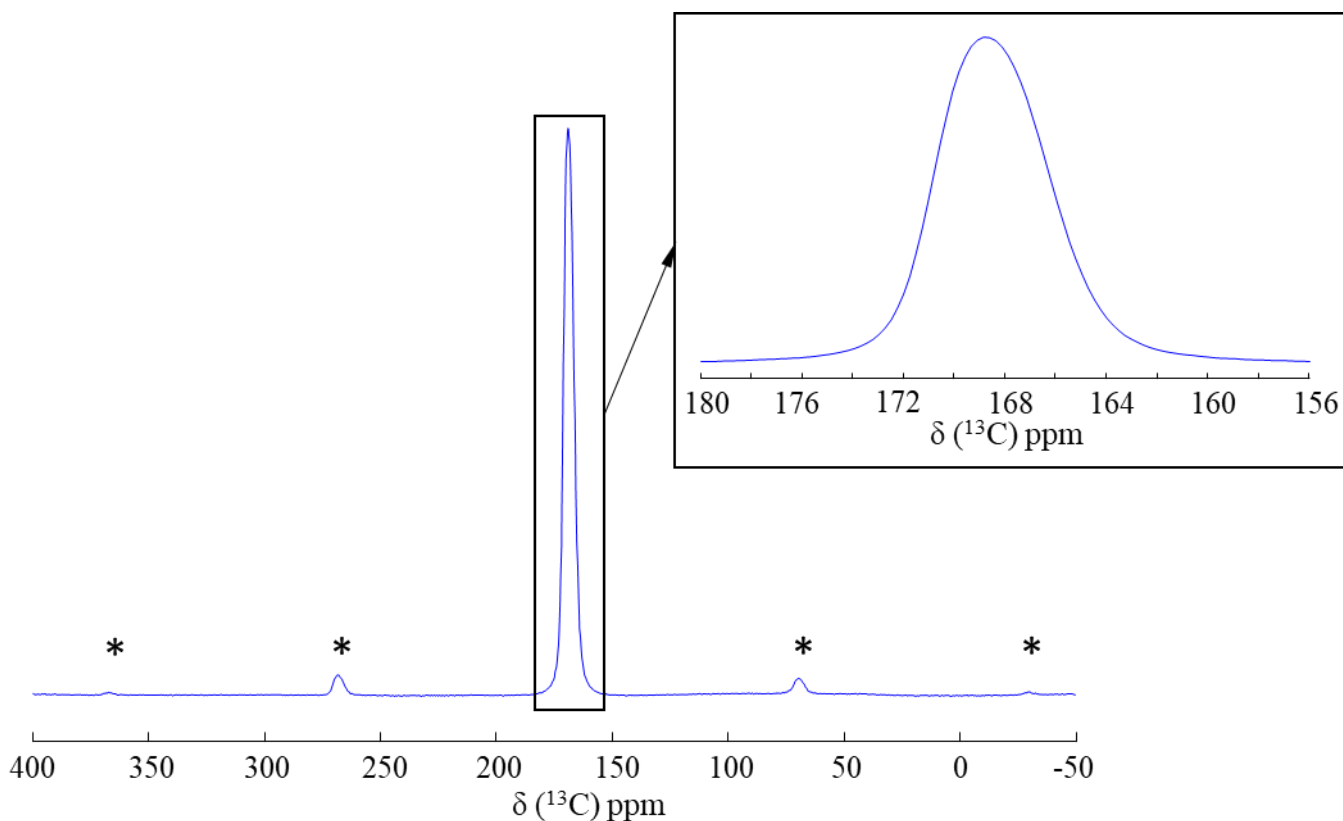


Figure 4 – Spectres RMN MAS ^{13}C du verre KMg_G_Ag_enrichis ^{13}C

La figure 5 présente les spectres RMN ^1H des verres synthétisés. Pour chaque composition nous voyons la même forme de spectre. Le pic à 5.4 ppm correspond à la présence d'eau libre dans les verres, mais en très faible quantité. Une autre étude réalisée par le passé au sein de notre équipe RMN sur des verres de carbonates synthétisés sous air, a montré une importante hydratation bien visible sur les spectre ^1H .

Dans notre étude, nous avons utilisé la boîte à gants pendant les différentes étapes de synthèse et de préparation des expériences RMN afin d'éviter au maximum l'influence de l'eau sur les résultats.

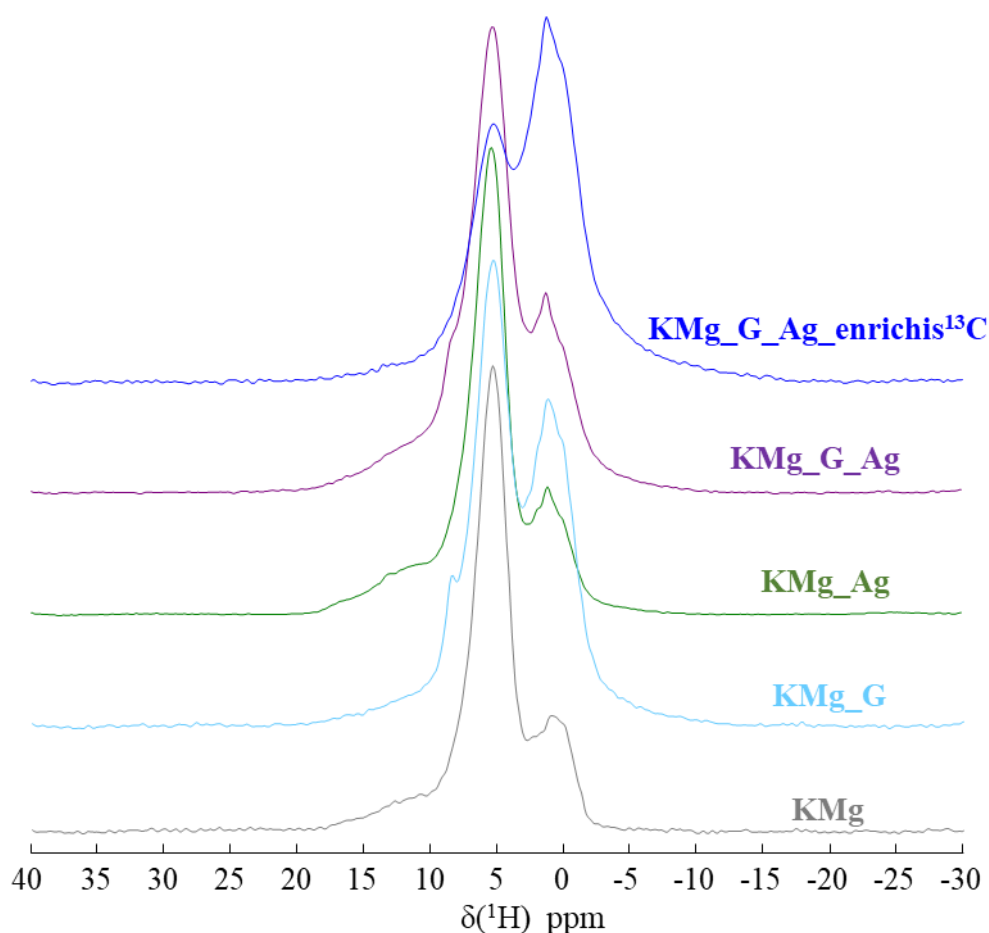


Figure 5 – Spectres RMN MAS ^1H de verres synthétisés

Le pic autour 1.3 ppm explique la présence des groupements OH dans la structure. Une autre observation intéressante est l'apparition d'un épaulement à gauche du pic autour de 10 ppm. Il est possible que ce soit la signature d'une impureté KHCO_3 . L'ajout du graphite ne change pas beaucoup le taux d'hydratation dans le verre. Dans le verre enrichi, on voit sur les spectres un changement de proportion des OH libres par rapport à H_2O , la part d'eau étant plus faible que OH dans cet échantillon.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la structure des verres K/Mg (50:50 mol%) par RMN à l'état solide. Les différentes synthèses ont été faites pour vérifier l'effet de différents dopages sur la spéciation et sur l'hydratation du verre. Aucun impact significatif n'a été constaté. Nos résultats ont montré que CO_3^{2-} a été la seule espèce carbonatée présente dans le verre. Il n'y a aucune influence du CO_2 sur la spéciation. Nous avons pu aussi limiter l'hydratation des verres en adaptant notre technique de préparation.

Références :

- [1] L. Feldman, E. Hansen, S. E. Ragone, R. K. Datta, D. M. Roy, and O. F. Tuttle, “Relative Determinations of Soret,” *J. of Phys. Chem.*, vol. I, no. 1, pp. 3360–3361, 1965.
- [2] H. W. Papenguth, R. J. Kirkpatrick, B. Montez, P. A. Sandberg, “¹³C MAS NMR spectroscopy of inorganic and biogenic carbonate,” *Am. Mineral.*, vol. 74, no. 1983, pp. 1152–1158, 1989.
- [3] Y. Moussallam, P. Florian, D. Corradini, Y. Morizet, N. Sator, R. Vuilleumier, B. Guillot, G. Iacono-Marziano, B. C. Schmidt, F. Gaillard, “The molecular structure of melts along the carbonatite-kimberlite-basalt compositional joint: CO₂ and polymerisation,” *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 434, pp. 129–140, 2016.
- [4] M. J. Genge, A. P. Jones, and G. D. Price, “An infrared and Raman study of carbonate glasses: implications for the structure of carbonatite magmas,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, no. 5, pp. 927–937, 1995.
- [5] A. P. Jones, M. Genge, and L. Carmody, “Carbonate melts and carbonatites,” *Rev. Mineral. Geochemistry*, vol. 75, no. Wyllie 1995, pp. 289–322, 2013.

Conclusions et perspectives

Nous avons déterminé expérimentalement la spéciation *in situ* de carbonates fondus par Résonance Magnétique Nucléaire et Raman à haute température. Pour mettre en œuvre ces mesures, nous avons dû développer de nouveaux montages expérimentaux résistant à l'environnement agressif des carbonates à haute température. Pour les compositions eutectiques $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (52:48 mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (40:60 mol%), $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (62:38 mol%) $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (43.5:31.5:25 mol%) et les systèmes binaires $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$, nous avons détecté uniquement la présence d'espèces CO_3^{2-} quel que soit la composition, la température et l'atmosphère. Les espèces proposées dans les approches théoriques ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$) n'ont pas été décelées par les techniques utilisées. Ces espèces calculées ont un temps de vie très court, de l'ordre de quelques femtosecondes, avec une très faible concentration dans le carbonate fondu, autour de 1%. Aussi, les unités $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_5^{2-}$ sont restées indétectables par les techniques expérimentales utilisées. Les temps caractéristiques de la RMN (10^{-9} s) et du Raman (10^{-13} s) ne permettent pas d'observer ces espèces d'une durée de vie de l'ordre de 10^{-15} s.

Cette approche « structurale » a été complétée par une étude de la mobilité dans ces carbonates par RMN à gradients de champs pulsés, pour la mesure des coefficients d'autodiffusion complétée par des mesures de spectroscopie d'impédance afin de déterminer leur conductivité électrique.

Les coefficients d'autodiffusion de Li^+ , Na^+ et CO_3^{2-} ont été mesurés dans les mêmes systèmes. Ces données nous ont permis d'expliquer les valeurs élevées de la solubilité du CO_2 dans les compositions eutectiques ayant de fortes teneurs en Li_2CO_3 et de discuter du mécanisme de la mobilité des ions dans les carbonates fondus. L'enrichissement des carbonates par l'isotope d' ^{17}O pourra permettre de mesurer les coefficients d'autodiffusion pour ces noyaux, et de les comparer à ceux du carbone 13.

En utilisant la relation de Nernst-Einstein, nous avons pu extraire les conductivités idéales à partir des coefficients d'autodiffusion expérimentaux. Le facteur de Haven (H) a été calculé à partir de ces données expérimentales de RMN et des données de conductivité électrique mesurées. Dans le système $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (52:48 mol%), le facteur H calculé est de l'ordre de 1, alors que dans les autres compositions binaires comprenant du K_2CO_3 , on note une valeur systématiquement supérieure à 1. Cette évolution est liée à l'existence d'interactions plus ou moins fortes entre anions et cations. Dans le cas du K_2CO_3 , il semble que ces

interactions soient plus fortes et agissent directement sur la conductivité qui, par conséquence, diminue.

Nous avons montré par ailleurs que la conductivité électrique dans les carbonates ne dépend pas seulement du rayon des cations. L'interaction électrostatique joue aussi un rôle important sur cette grandeur. En présence de K_2CO_3 , l'interaction entre les porteurs de charge présents dans le liquide augmente et ceci a pour effet de réduire la conductivité électrique. Dans les mélanges contenant Li_2CO_3 et Na_2CO_3 , les ions se déplacent plus « librement » dans le milieu fondu et augmentent ainsi la conductivité.

Nous avons ensuite caractérisé un verre de carbonate. Une seule composition de carbonates est capable de vitrifier mais dans des conditions de haute pression. Il s'agit du système $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3$, que l'on retrouve aussi dans les compositions naturelles des magmas. L'idée était de tremper un carbonate fondu et d'étudier la structure figée sous forme de verre à température ambiante. Ce système ne peut pas être fondu dans les conditions normales car il se décompose rapidement à pression ambiante, il faut alors le soumettre à une pression élevée (1000 bars) et le refroidir très rapidement (200 K/s). Nous avons bénéficié d'une collaboration avec le laboratoire ISTO, spécialiste des Sciences de la Terre, et des techniques de haute pression. Nous avons testé plusieurs synthèses, faisant appel à différents dopages, comme l'oxalate d'argent, pour avoir une pression de CO_2 pendant la synthèse, et le graphite pour diminuer l'hydratation du produit. Nous avons aussi cherché à éviter toute hydratation pendant la synthèse et la préparation des échantillons avant et après la trempe, en remplissant les capsules en boîte à gants.

Ces différents verres ont été analysés par RMN Haute Résolution solide du ^{13}C afin de caractériser leur structure, et nous avons mis en évidence la présence d'anions CO_3^{2-} . A l'image d'un silicate, le réseaux serait formé par l'association des CO_3^{2-} avec des oxygènes pontants et d'autres non pontants, des cations Mg et K qui ont un rôle différent : le magnésium serait pontant entre les carbonates alors que le potassium jouerait le rôle d'un modificateur de réseau.

Cette analogie est importante et doit être encore étudiée par l'observation des cations, et de l'oxygène. Il faudra enrichir les carbonates en ^{17}O et caractériser les différents oxygènes existant dans la structure du verre par RMN MAS. Pour l'instant peu d'études existent et il faut reconstruire l'échelle des déplacements chimiques de l'oxygène dans les carbonates purs. La RMN du magnésium et du potassium est plus difficile car ces noyaux sont quadripolaires, et

soumis à de forts élargissements, et ont une fréquence de résonnance très basse nécessitant un équipement particulier.

Pour aller plus loin dans la description de la structure des bains fondus, un rapprochement serait souhaitable avec les modélisateurs afin de proposer un modèle structural cohérent qui sera comparé aux mesures expérimentales présentées dans ces travaux. Nous avons déjà commencé à travailler sur un modèle structural pour les deux systèmes binaires $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. Notre partenaire à l'ENS, Paris a calculé les fonctions de distribution radiales pour les paires des ions métal - oxygène et les coordinances totales autour de l'oxygène. Ces mesures confirment une faible interaction entre les ions dans les carbonates fondus, en accord avec les données expérimentales.

Ces données seront très utiles pour calculer les modèles électrocinétiques susceptibles de rendre compte de la migration des espèces en présence de champ électrique.

Dans la futur, il serait aussi intéressant de mesurer les coefficients d'autodiffusion pour le potassium dans les carbonates fondus $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ et $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$. En utilisant la RMN à gradient de champ pulsé. La sonde actuelle dont le laboratoire dispose ne permet pas de réaliser ces expériences pour des noyaux à très basse fréquence de Larmor, mais le laboratoire compte l'acquérir rapidement. A partir de ces résultats il sera possible de calculer le facteur Haven pour les différentes compositions et d'expliquer le mécanisme de transport plus en détails dans les compositions des carbonates avec K_2CO_3 .

Il serait utile d'étudier la spéciation par RMN et Raman à haute température dans les différents mélanges de carbonates en conditions opératoires des MCFCs et MCECs, en introduisant une matrice LiAlO_2 .

La même étude pourra être appliquée avec différents mélanges de gaz : CO_2 , O_2 , H_2 , H_2O ..., en mesurant les conductivités électriques, et de cibler les propriétés, l'efficacité et la durée de vie de ces piles.

Antonii ZHADAN

Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus à haute température

Cette thèse porte sur l'étude structurale et sur les propriétés de transport de mélanges de carbonates fondus utilisés pour le captage et la valorisation du CO₂. Différentes techniques spectroscopiques (RMN, RMN PFG, RMN MAS, impédancemétrie électrique, Raman) ont été utilisées pour étudier les compositions eutectiques Li₂CO₃/Na₂CO₃ (52:48 mol%), Li₂CO₃/K₂CO₃ (40:60 mol%), Li₂CO₃/K₂CO₃ (62:38 mol%), Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ (43.5:31.5:25 mol%), Na₂CO₃/K₂CO₃ (59:41 mol%) ainsi que deux systèmes binaires : Li₂CO₃/Na₂CO₃ et Li₂CO₃/K₂CO₃ à haute température. Nous avons aussi étudié le verre synthétisé à haute pression à partir du mélange K₂CO₃/MgCO₃ (50:50 mol%)

Les mesures RMN et Raman n'ont pas mis en évidence la présence d'espèces anioniques autres que CO₃²⁻, résultat confirmé par l'étude du verre obtenu par trempe du liquide à haute pression. Aucun effet de la composition ni de la température sur la spéciation n'a été détecté. A partir des mesures de conductivité électrique et de coefficients d'autodiffusion, nous avons montré que la conductivité électrique des carbonates ne dépend pas seulement du rayon des cations, mais également de l'interaction électrostatique entre les ions. Avec l'ajout de K₂CO₃ au mélange, l'interaction entre les porteurs de charge présents dans le liquide augmente ce qui a pour effet de réduire la conductivité électrique. Enfin, nous avons montré que la haute solubilité du CO₂ dans les compositions à haute teneur en carbonate de lithium est associée à une mobilité élevée des cations Li⁺.

Mots clés : carbonates fondus, CO₂, haute température, RMN, coefficient d'autodiffusion, conductivité électrique, verre

Solubility of CO₂ in molten carbonates at high temperature

This thesis deals with the structural and transport properties study of different mixtures of molten carbonates used for the capture and valorisation of CO₂. Different spectroscopic techniques (NMR, PFG NMR, NMR MAS, electrical impedancemetry, Raman) were used to study eutectic compositions Li₂CO₃/Na₂CO₃ (52:48 mol%), Li₂CO₃/K₂CO₃ (40:60 mol%), Li₂CO₃/K₂CO₃ (62:38 mol%), Li₂CO₃/Na₂CO₃/K₂CO₃ (43.5:31.5:25 mol%), Na₂CO₃/K₂CO₃ (59:41 mol%) and two binary systems: Li₂CO₃/Na₂CO₃ and Li₂CO₃/K₂CO₃ at high temperature. We also have studied the glass synthesized at high temperature and pressure from the mixture K₂CO₃/MgCO₃ (50:50 mol%).

The NMR and Raman measurements confirmed only the presence of anionic species CO₃²⁻. These result was confirmed by the study of glass obtained by quenching of liquid under high pressure. No effect of composition or temperature on speciation was detected. From the measurements of electrical conductivity and self-diffusion coefficients, we have shown that the electrical conductivity of carbonates doesn't only depend on the radius of the cations, but also it depends on the electrostatic interaction between the ions. With the addition of K₂CO₃ to the mixture, the interaction between the charge carriers present in the liquid increases and results in a reduction of the electrical conductivity. Also we have shown that the high solubility of CO₂ in compositions with high lithium carbonate content is associated with a high mobility of Li⁺ cations.

Keywords : molten carbonates, CO₂, high temperature, NMR, self-diffusion coefficient, electrical conductivity, glass



Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température
et Irradiation CEMHTI UPR 3079 CNRS

1D, avenue de la Recherche Scientifique 45071 Orléans
Cedex 02

