



Proposition de sujet de Thèse

Solubilité du CO₂ dans les carbonates fondus à haute température

La capture du CO₂ et sa valorisation deviennent aujourd'hui un enjeu mondial important pour des raisons environnementales et pourrait fournir une voie inépuisable d'énergie. Parmi les différentes méthodes proposées pour tirer avantage de cette source d'énergie, l'électrolyse du CO₂ dans les piles à carbonates fondus, les MCFCs (molten Carbonate Fuel cells) est une des solutions les plus efficaces. En effet le CO₂ est peu soluble dans la plupart des solvants excepté dans les mélanges de carbonates fondus. Ces systèmes sont liquides sur une large plage de température et de pression, ont une faible viscosité et une capacité importante à dissoudre des volatiles comme l'eau et le CO₂.

Afin de mieux comprendre la structure de ces mélanges et les espèces en présence lors de la dissolution du CO₂, l'approche proposée est expérimentale. La démarche utilise l'apport de la RMN à haute température pour cibler les différentes espèces anioniques formées en fonction de la température, de la composition et de l'atmosphère utilisées, couplée à des mesures de conductivité électrique toujours in situ. Ces données expérimentales seront confrontées aux modèles théoriques de Dynamique Moléculaire qui permettront de donner une image précise de la structure de ces liquides et de leurs propriétés. En effet la solubilité du CO₂ a été expliquée par la formation de polycarbonate C₂O₅²⁻ selon un équilibre acido-basique : CO₃²⁻ + CO₂ → C₂O₅²⁻. Le CO₂ étant l'oxo-acide et le CO₃²⁻ l'oxo-base avec échange d'O²⁻.

La RMN des différents noyaux du système dans les mélanges de carbonates d'alcalins, et d'alcalinoterreux : ¹³C, ¹⁷O, ²³Na, ⁷Li, ³⁹K... à haute température permettront de mettre en évidence les différents équilibres existant dans les mélanges. Ces données structurales seront aussi couplées à des mesures plus dynamiques des propriétés de transports par des mesures de coefficient de diffusion et de conductivité électrique à haute température.

En parallèle cette étude sera menée sur des compositions spécifiques capables de vitrifier sous des conditions de pression et de refroidissement rapide (quenching). L'idée sera d'étudier la solubilité et la spéciation du CO₂ ainsi que la formation des espèces anioniques dans les verres obtenus par RMN haute résolution solide. Une première étape de synthèse importante permettra de mieux cibler les composés volatiles, les conditions de solubilité, la pression et la température (50-500 bars, 600-800°C) dans le système K₂CO₃-MgCO₃.

Cette étude s'inscrit dans un programme ANR (Agence Nationale de la Recherche) regroupant 5 laboratoires de Paris et d'Orléans : **MCEC** « Compréhension et Optimisation de l'électrolyse du CO₂ à Haute Température ». La thèse se fera dans ce cadre et en collaboration avec les deux laboratoires orléanais : le CEMHTIⁱ et l'ISTO.ⁱⁱ (Une formation en sciences des matériaux (master2) serait souhaitable).

Contacts :

Catherine Bessada, CEMHTI catherine.bessada@cnrs-orleans.fr

Mohammed Malki, CEMHTI mohammed.malki@univ-orleans.fr

Fabrice Gaillard, ISTO Fabrice.gaillard@cnrs-orleans.fr

ⁱ CEMHTI Conditions Extremes et Matériaux : Haute Temperature et Irradiation www.cemhti.cnrs-orleans.fr

ⁱⁱ ISTO Institut des Sciences de la Terre d'Orléans <https://www.isto-orleans.fr/>



Thesis proposal

Solubility of CO₂ in molten carbonates at high temperature

The capture of CO₂ and its exploitation has become a significant worldwide issue because of environmental reasons, and it could supply an inexhaustible energy source. Among different methods proposed to take advantage of this energy source, the electrolysis of CO₂ in molten carbonate batteries, the MCFCs (molten Carbonate Fuel cells), is one of the most efficient solution. Actually, the solubility of CO₂ is not efficient in most of solvents except in molten carbonates. These systems are liquids in very large temperature and pressure ranges, have low viscosity and a significant capability to dissolve volatile compounds such as water and CO₂.

To better understand the structure of these mixtures and the units present during the CO₂ dissolving, an experimental methodology is proposed. The approach involves high temperature RMN to target the different anionic species formed as a function of the temperature, the composition and the used atmosphere, coupled to in situ electrical conductivity measurements. These experimental data will be compared to theoretical molecular dynamical models that will allow giving a more precise image of the structure of these melts and their properties. Indeed, the solubility of CO₂ is explained by the formation of polycarbonate C₂O₅²⁻ according to an acid-base balance: CO₃²⁻ + CO₂ → C₂O₅²⁻, the CO₂ being the oxo-acide and the CO₃²⁻ the oxo-base with exchange of O²⁻ species.

The NMR of the different nuclei in mixtures of alkali and alkaline-earth carbonates: ¹³C, ¹⁷O, ²³Na, ⁷Li, ³⁹K... at high temperature will allow highlighting the balances existing in the mixture. These structural data will also be coupled to dynamic measurements of transport properties data obtained by the characterization of the diffusion coefficient and the electrical conductivity at high temperature.

In parallel, this study will be conducted in specified compositions that are able to vitrify in pressure and rapid cooling conditions (quenching). The idea is to study the solubility and the speciation of CO₂ as well as the formation of anionic species in the obtained glasses by high resolution solid state NMR. An important first step of synthesis will allow to better target the volatile compositions, the solubility conditions, the pressure and temperature (50-500 bars, 600-800°C) in the K₂CO₃-MgCO₃ system.

This study is part of an ANR (Agence Nationale de la Recherche) program including 5 laboratories in Paris and Orléans, **MCEC** "*understanding and optimization of the electrolyze of CO₂ at high temperature*". The PhD thesis will be realized within this framework, and in collaboration between two laboratories in Orléans: the CEMHTIⁱ and ISTOⁱⁱ laboratories .

Educational background: Master 2 in materials science

Contacts:

Catherine Bessada CEMHTI catherine.bessada@cnrs-orleans.fr

Mohammed Malki CEMHTI mohammed.malki@univ-orleans.fr

Fabrice Gaillard ISTO Fabrice.gaillard@cnrs-orleans.fr

ⁱ CEMHTI : Conditions Extremes et Matériaux : Haute température et Irradiation www.cemhti.cnrs-orleans.fr

ⁱⁱ ISTO : Institut des Sciences de la Terre d'Orléans <https://www.isto-orleans.fr/>