

Titre: Développement de la pile à combustible à carbonate fondu et à
consommation de lignine (MC-LFC)
Title: consumption of lignine (MC-LFC)

Auteur: Ulrich Landry Compaore
Author:

Date: 2022

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Compaore, U. L. (2022). Développement de la pile à combustible à carbonate
fondu et à consommation de lignine (MC-LFC) [Ph.D. thesis, Polytechnique
Citation: Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/10554/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/10554/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement de la pile à combustible à carbonate fondu et à consommation
de lignine (MC-LFC)**

ULRICH LANDRY COMPAORE

Département de génie chimique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie métallurgique

Août 2022

© Ulrich Landry Compaore, 2022.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

Développement de la pile à combustible à carbonate fondu et à consommation de lignine (MC-LFC)

présentée par **Ulrich Landry COMPAORE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Rachid BOUKHILI, président

Oumarou SAVADOGO, membre et directeur de recherche

Aouni LAKIS, membre

Ernest NDZEBET, membre externe

DÉDICACE

Les pensées des hommes renferment plus de réserves de cuivre, d'or ou tout autre métal précieux que la terre n'en possèdera jamais. Je dédie cet ouvrage à tous ceux qui sont devenus ce qu'ils sont à cause de leurs pensées et de leurs désirs dominants.

Certains d'entre eux ont affirmé ces citations suivantes :

« N'attendez pas ; le moment ne sera jamais propice. » Napoléon HILL

*« Ne vous préoccupez pas des résultats de vos actions, accordez simplement votre attention à l'action elle-même. Le résultat arrivera de lui-même. »
Eckhart Tolle*

« Le soi se divise en dix milliards d'esprits illuminés distincts. Distinguez-les sans tomber dans les noms et les classifications. Harmonisez-vous avec eux pleinement et sans effort. » Wanshi Shogaku

REMERCIEMENTS

Parfois, notre lumière s'éteint, puis elle est rallumée par un autre être humain. Chacun de nous doit de sincères remerciements à ceux qui ont ravivé leur flamme. Albert Schweitzer.

À cela s'ajoute cette sagesse africaine qui stipule qu'il faut tout un village pour élever un enfant. On pourrait se dire que nul ne peut s'élever seul vers une illumination parfaite sans l'aide des autres.

Je voudrais ici remercier mon directeur de recherche Oumarou Savadogo de m'avoir offert la chance d'intégrer le laboratoire LANOMAT en travaillant sur ce projet. Vous m'aviez soutenu de manière incommensurable dans toutes les étapes de mon projet doctoral.

Je voudrais aussi remercier le professeur Mamadou Doumbia d'avoir participé à la réalisation de l'article 2 de cette thèse. Oumarou Savadogo et Mamadou Doumbia m'ont soutenu pour l'obtention de la bourse du réseau québécois de l'énergie intelligente (RQEI).

Je remercie ensuite l'ensemble des membres du jury, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir étudier avec attention mon travail : aux professeurs Aouni Lakis et Ernest Ndzebet pour avoir accepté d'examiner cette thèse; et enfin au professeur Rachid Boukhili pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider ce jury.

Merci à la grande famille du laboratoire LANOMAT ! Votre disponibilité, votre bonne humeur, les échanges qui ont lieu et l'ambiance qui se crée autour de vous, les individus qui composent cette famille en font un lieu de travail privilégié.

Merci aussi à l'AQPER pour leur concours de vulgarisation scientifique au cours duquel j'ai été finaliste à deux reprises; cela a permis de mieux canaliser la communication scientifique de mon projet de recherche.

Un grand merci à ma famille qui depuis « Kama » m'encourage dans mes études.

RÉSUMÉ

La demande mondiale d'électricité en plein essor est due principalement à l'augmentation de la population (besoin d'utiliser plus d'énergie) et à la croissance économique (besoin de produire encore plus). En effet, cette forte demande conduit nécessairement à explorer de nouvelles technologies de production d'énergie ou à améliorer les technologies existantes de manière durable. Pour soutenir cette ambition nous avons développé une nouvelle classe de pile DCFC nommée molten carbonate and lignin fuel cell (MC-LFC) convertissant du carbone biosourcé tel que la lignine à travers une réaction électrochimique en électricité et dont le rendement du système excède 80% alors que celui des moteurs thermiques classiques ne dépasse les 40%.

La mise au point de cette pile MC-LFC débute par une étude analytique qui consiste à utiliser des logiciels de modélisation tels que FactSage et COMSOL. En effet, le logiciel Factsage a permis exclusivement de simuler pour la première fois la décomposition de la lignine dans une solution de carbonate fondue en présence ou en absence de gaz CO_2 . En faisant varier la température entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $900\text{ }^\circ\text{C}$ et la pression (entre 1 ATM et 30 ATM), les résultats ont montré la présence de carbone pur et la formation de gaz composés principalement de : H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et H_2O selon différentes proportions molaires. Par la suite, le logiciel COMSOL a permis de dégager la morphologie prévisible de la densité de puissance ou de la tension en fonction de la densité de courant. Nous avons notamment envisagé une analyse sur la dépendance de la performance de la pile MC-LFC vis-à-vis de divers paramètres physico-chimiques des matériaux (conductivité, porosité, perméabilité) et des conditions d'opérations (température et pression). Les résultats montrent que pour une meilleure performance de la pile MC-LFC, la densité de courant d'échange dans le compartiment anodique et cathodique doit être respectivement dans l'intervalle $[0,075\text{ A/m}^2, 0,75\text{ A/m}^2]$ et $[1,58\text{ A/m}^2, 15,8\text{ A/m}^2]$. La conductivité électrique de l'électrolyte, des matériaux anodique et cathodique peut se situer respectivement dans l'intervalle $[26\text{ S/m}, 265\text{ S/m}]$, $[25\text{ S/m}, 250\text{ S/m}]$ et $[19\text{ S/m}, 60\text{ S/m}]$. On constate aussi que l'augmentation de la température de 700 K à 1000 K engendre une baisse de la densité de puissance maximale de la pile (environ 1500 mW/cm^2 à 1260 mW/cm^2). On a tout intérêt à faire fonctionner la pile MC-LFC sous une température de $500\text{ }^\circ\text{C}$. On note également que la concentration molaire de CO_2 et de O_2 dans le compartiment cathodique doit être contrôlée (soit respectivement inférieur à 5 mol/m^3 et 10 mol/m^3). Une porosité de 0,2 avec une perméabilité comprise entre 10 m^2 et 12 m^2 ou une poro-

sité de 0,4 avec une perméabilité située dans l'intervalle 10 m^2 et 9 m^2 est convenable pour la pile MC-LFC car la variation de ces paramètres n'entraîne pas de changement considérable sur la courbe de polarisation.

Cependant, toute modélisation souffre de limites très importantes en matière de faisabilité technique et les ignorer nous expose à des surprises potentiellement très coûteuses. De manière complémentaire, des mesures de courant et de tension d'une cellule MC-LFC typique utilisant deux types de lignine (kraft et organoslov) ont été réalisées à l'aide du potentiostat. Les résultats montrent que la lignine kraft est plus adaptée pour la pile MC-LFC par rapport à la lignine organoslov. Cette différence de performance est liée au faible taux de cristallinité de la lignine kraft, des impuretés. Hormis la température de fonctionnement de la pile, la composition et les groupes fonctionnels de la lignine exercent aussi une influence majeure sur les performances de la pile MC-LFC.

ABSTRACT

The booming global demand for electricity is driven primarily by population growth (need to use more energy) and economic growth (need to produce even more). Indeed, this strong demand necessarily leads to the exploration of new energy production technologies or the improvement of existing technologies in a sustainable manner. To support this ambition, we have developed a new class of DCFC cell called molten carbonate and lignin fuel cell (MC-LFC) converting biobased carbon such as lignin through an electrochemical reaction into electricity and whose system efficiency exceeds 80%. whereas that of conventional heat engines does not exceed 40%.

The development of this MC-LFC stack begins with an analytical study which consists of using modeling software such as FactSage and COMSOL. Indeed, the Factsage software exclusively allows simulating for the first time the decomposition of lignin in a molten carbonate solution in the presence or absence of CO₂ gas. By varying the temperature between 500 °C and 900 °C and the pressure (between 1 ATM and 30 ATM), the results showed the presence of pure carbon and the formation of gases composed mainly of H₂, CO, CO₂, CH₄, and H₂O in different molar proportions. Subsequently, COMSOL software was able to release the predictable morphology of power density or voltage versus current density. We retained an analysis on the dependence of the performance of the MC-LFC fuel cell with respect to various physicochemical parameters of the materials (conductivity, porosity, permeability) and operating conditions (temperature and pressure). The results show that for a better performance of the MC-LFC cell, the exchange current density in the anode and cathode compartment must be respected in the interval [0.075 A/m², 0.75 A/m²] and [1.58 A/m², 15.8 A/m²]. The electrical conductivity of the electrolyte, anodic and cathodic materials can be respectively in the interval [26 S/m, 265 S/m], [25 S/m, 250 S/m] and [19 S/m, 60 S/m]. It is also noted that the increase in temperature from 700 K to 1000 K generates a drop in the maximum power density of the cell (approximately 1500 mW/cm² to 1260 mW/cm²). LFC under a temperature of 500 °C. It should also be noted that the molar concentration of CO₂ and O₂ in the cathode compartment must be controlled (i.e., respectively less than 5 mol/m³ and 10 mol/m³). A porosity of 0.2 with a permeability between 10 m² and 12 m² or a porosity of 0.4 with a permeability between 10 m² and 9 m² is suitable for the MC-LFC pile because the variation of these parameters does not lead to a considerable change in the polarization curve.

However, any modeling suffers from very significant limitations in terms of technique, and by ignoring them, we expose ourselves to surprises that are potentially highly reimbursed. In a complementary way, current and voltage measurements of a typical MC-LFC cell using two types of lignin (kraft and organosolv) were carried out using the potentiostat. The results show that kraft lignin is more suitable for the MC-LFC stack compared to organosolv lignin. This difference in performance is related to the low level of crystallinity of kraft lignin, and impurities. Apart from the operating temperature of the cell, the composition and functional groups of lignin also exert a major influence on the performance of the MC-LFC cell.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xviii
LISTE DES ANNEXES.....	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Introduction générale.....	1
1.2 Contexte de la thèse.....	3
1.3 Contenu de la thèse	6
1.4 Objectifs de la thèse	8
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	9
2.1 Généralités sur la lignine.....	9
2.1.1 Définition	9
2.1.2 Description des procédés d'extractions des lignines.....	10
2.1.3 Quelques propriétés physico-chimiques de la lignine.....	14
2.1.4 Utilisation de la lignine dans les systèmes électrochimiques.....	15
2.2 Principe de fonctionnement des piles à combustible	20
2.2.1 Historique des piles à combustible.....	20
2.2.2 Généralités.....	24

2.2.3	Grandeurs caractéristiques	27
2.2.4	Description des piles à combustible à consommation directe de carbone (DCFC) ...	37
2.2.5	Les Organes constitutifs de la pile DCFC	47
2.2.6	Concept d'oxoacidité et oxobasicité [171].....	58
2.2.7	Mécanismes de réduction de l'oxygène dans les DCFC à carbonate fondu	62
2.2.8	Mécanismes d'oxydation du carbone dans les piles DCFC a carbonate fondu	64
2.2.9	Comparaison des performances des piles DCFC	66
CHAPITRE 3 SYNTHÈSE DES TRAVAUX		70
3.1	Mise au point de la pile MC-LFC	70
3.2	Modélisation thermodynamique de la pile MC-LFC	72
3.2.1	Établissement des bilans d'énergie et d'entropie de la pile MC-LFC réversible.....	74
3.2.2	Établissement des bilans d'énergie et d'entropie de la pile MC-LFC irréversible	79
3.3	Synthèse sur l'analyse chimique de la réaction anodique de la pile MC-LFC avec le logiciel Factsage.....	80
3.3.1	Calculs des propriétés thermodynamiques des systèmes	83
3.3.2	Mise en situation : Méthode des équilibres des systèmes complexes	84
3.3.3	Étape de paramétrage des réactifs dans le logiciel FactSage	87
3.3.4	Résultats et discussions	89
3.4	Synthèse sur la modélisation analytique de la pile MC-LFC avec le logiciel Comsol ..	93
3.4.1	Proposition d'un mécanisme réactionnel de la pile MC-LFC.....	94
3.4.2	Choix du module de calcul, de l'interface physique de travail du logiciel COMSOL Multiphysics 5.3, de la géométrie, et des paramètres de conception.	99
3.4.3	Approximations de la conservation de charge dans l'électrolyte et aux électrodes .	113
3.4.4	Interface de distribution de courant secondaire.....	115
3.4.5	Transport des espèces concentrées et écoulements des fluides.....	118

3.4.6	Résultats : courbe de performance de la pile MC-LFC.....	122
CHAPITRE 4	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PILE MC-LFC ALIMENTÉE AVEC DEUX TYPES DE LIGNINE	126
4.1	Préparation des différents composants de la pile MC-LFC	126
4.1.1	Les électrodes.....	126
4.1.2	Le creuset d'électrolyte	127
4.1.3	Électrolyte	127
4.2	Caractérisations des Lignines.....	128
4.3	Assemblage du prototype d'essai MC-LFC	129
4.4	Résultats expérimentaux	131
CHAPITRE 5	DISCUSSION GÉNÉRALE	141
CHAPITRE 6	CONCLUSION	143
RÉFÉRENCES	145
ANNEXES	167

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Domaine d'utilisation de la lignine	4
Tableau 2.1	Propositions de formules chimiques de quelques espèces selon Freudenberg [38] ...	10
Tableau 2.2	Tg de différentes sources de lignine [53]	15
Tableau 2.3	Distribution du poids moléculaire de quelques types de lignine [53]	15
Tableau 2.4	Propriétés thermodynamiques (tensions réversibles et efficacités thermodynamiques) de différentes réactions d'oxydation du carburant.	28
Tableau 2.5	Détail des réactions anodiques dans HDCFC.....	46
Tableau 2.6	Valeurs de pK^* (thermodynamique) à 500 °C dans les trois carbonates alcalins fondus de la pile MC-LFC. Les limites du domaine correspondent au bain saturé d'oxyde alcalin (limite basique) et à $P(CO_2) = 1 \text{ atm}$ (limite acide).	62
Tableau 2.7	Performances de la technologie DCFC utilisant différents combustibles	68
Tableau 3.1	Compositions chimiques élémentaires de la lignine	87
Tableau 3.2	Quantité et fraction molaire minimales des produits gazeux issus du système 1.....	90
Tableau 3.3	Quantité et fraction molaire maximales des produits gazeux issus du système 1	91
Tableau 3.4	Quantité et fraction molaire minimales des produits gazeux issus du système 2.....	91
Tableau 3.5	Quantité et fraction molaire maximales des produits gazeux issus du système 2.....	91
Tableau 3.6	Exemple d'équations gouvernant chaque domaine et frontière de la pile MC-LFC. .	93
Tableau 3.7	Paramètre de réglage utilisé dans la simulation	103
Tableau 3.8	Fractions molaires et massiques des espèces participantes à la réaction d'oxydation de la pile MC-LFC	110
Tableau 3.9	Fractions molaires et massiques des espèces participant à la réaction de réduction de la pile MC-LFC	111
Tableau 3.10	Viscosité dynamique des gaz à 20 °C et 1 atm.....	112

Tableau 3.11 Comparaison de la performance de différentes cellules DCFC obtenue expérimentalement par rapport à la cellule MC-LFC modélisée avec le logiciel COMSOL.	123
Tableau 4.1 Compositions chimiques élémentaires de la lignine	131
Tableau 4.2 Taille des particules.....	132
Tableau 4.3 Quantification des groupes OH de la lignine par spectroscopie RMN du 31 P.	134

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Portrait de William Grove avec son premier dispositif expérimental imaginé et alimenté avec de l'hydrogène.....	20
Figure 2.2	Échange d'énergie et de matière entre une pile à combustible et son environnement. Les produits de chacune des demi-réactions (oxydation et réduction) sont présentés. De manière simpliste, les productions de chaleurs sont dues ici à l'effet joule issu du transfert des ions au travers de l'électrolyte et du passage du courant à travers les électrodes (anode et cathode).....	25
Figure 2.3	Comparaisons entre une pile à combustible et une machine classique de génération d'électricité.....	26
Figure 2.4	Représentation schématique d'une pile à combustible.....	26
Figure 2.5	Rendements théoriques de différents carburants calculés à partir de l'énergie libre de la réaction d'oxydation du carburant en fonction de la température. Différents types de piles à combustible et leur régime de température de fonctionnement sont aussi présentés comme une indication de leur rendement théorique pour un combustible particulier [14].	29
Figure 2.6	Représentation schématique de l'anode d'une pile DCFC à carbonate fondu	31
Figure 2.7	Allures typiques d'une courbe de polarisation de pile à combustible. La première zone notée 1 correspond à de faibles densités de courant. La partie 2 montre une décroissance quasi linéaire issue d'une prédominance des surtensions ohmiques. Pour des courants élevés, la tension aux bornes de la pile chute brutalement du fait des pertes par diffusion (zone 3).	35
Figure 2.8	Dessins de la pile à combustible au carbone de William W. Jacques extrait dans [121] ; a) un empilement de piles à combustible, b) une pile à combustible unique	38
Figure 2.9	les différentes réactions se produisant aux interfaces électrodes (anode et cathode) et électrolyte d'une pile DCFC à hydroxyde fondu	38
Figure 2.10	Schémas de la conception de la pile à combustible au carbone direct de SARA avec une chambre à électrolyte ; a) schémas de pile à combustible, b) vue du prototype avec une surface anodique de 26 cm ² et c) 300 cm ²	39
Figure 2.11	Représentation schématique de la configuration d'une pile DCFC inclinée	41

Figure 2.12 les différentes réactions se produisant aux interfaces électrodes (anode et cathode) et électrolyte d'une pile DCFC à carbonate fondu.....	42
Figure 2.13 les différentes réactions se produisant aux interfaces électrodes (anode et cathode) et électrolyte d'une pile DCFC à oxyde solide	45
Figure 2.14 Fonctionnement d'une pile DCFC hybride.....	46
Figure 2.15 Schéma représentant l'étendue du domaine d'oxoacidité accessible	62
Figure 2.16 Comparaison des densités de puissance maximales des technologies DCFC en fonction de la température.....	67
Figure 3.1 (a) Modèle 3 D de la pile MC-LFC – (b) Coupe transversale du modèle 3D (MC-LFC) – (c) Assemblage des composants de la pile DCFC- (d) Vue de dessus du modèle 3D.	71
Figure 3.2 Représentation simplifiée de la pile MC-LFC.....	72
Figure 3.3 Représentation simplifiée d'une pile MC-LFC, supposée isotherme et isobare et échangeant des fluides parfaits.....	73
Figure 3.4 modèle de quantification des paramètres de sortie (P, U, I) d'une pile à combustible à partir de ses paramètres intrinsèques (conductivités, porosités, perméabilité, etc.) et des conditions d'opérations (température et pression).	74
Figure 3.5 Paramètre thermodynamique de la relation globale de la pile MC-LFC obtenue à l'aide du module réaction du logiciel Factsage.	78
Figure 3.6 Représentation schématique des puissances thermique et électrique produites d'une pile irréversible typique à celle de la pile MC-LFC.....	80
Figure 3.7 Interface de démarrage du logiciel Factsage permettant de choisir le module qui conviendra pour une étude donnée (on peut y voir quatre champs à savoir : info, databases, calculate et manipule).....	83
Figure 3.8 les éléments et les composants chimiques pris en compte dans le module Mixture ; a) lignine et b) carbonate fondu.....	88

Figure 3.9 Les différents réactifs pris en compte dans le module Equilib de Factsage avec une température de 25 °C et une pression de 1 atm comme condition initiale ; a) sans CO ₂ et b) avec CO ₂	88
Figure 3.10 Représentation de l'interface de sélection de l'état final des produits susceptibles de se former.....	89
Figure 3.11 mise en route du calcul d'équilibre du système.....	89
Figure 3.12 Représentation schématique du mode de fonctionnement d'une pile MC-LFC, la lettre A et C sont considérées respectivement comme étant l'anode et la cathode.....	98
Figure 3.13 Organigramme pour le choix de l'interface physique ; la distribution de courant secondaire plus le transport d'espèces chimiques constituent l'interface physique utilisée pour la modélisation de la pile MC-LFC.	101
Figure 3.14 Pile à combustible et coupe agrandie de la cathode en NiO poreuse et son contact avec l'électrolyte.	102
Figure 3.15 Matrice de diffusivité de Maxwell-Stefan dans le compartiment anodique	119
Figure 3.16 Matrice de diffusivité de Maxwell-Stefan dans le compartiment cathodique	119
Figure 3.17 Courbe de la tension (a) et de la densité de puissance (b) en fonction de la densité de courant de la pile MC-LFC sous une température de fonctionnement de 800 K.....	123
Figure 4.1 Montage du prototype d'essai MC-LFC.....	129
Figure 4.2 Schéma de montage de la cellule MC-LFC au Potentiostat	130
Figure 4.3 Test du thermocouple de type K utilisé pour mesurer la température pour le fonctionnement de la pile MC-LFC.	131
Figure 4.4 morphologies de la lignine organosolv au Microscope électronique balayage.	134
Figure 4.5 morphologies de la lignine kraft au Microscope électronique balayage	135
Figure 4.6 Analyse thermique de l'électrolyte Li-Na-Cs utilisée dans la pile MC-LFC à l'aide du TG-DSC.	136
Figure 4.7 Mesure de la tension à circuit ouvert à l'aide du multimètre numérique	137

Figure 4.8 (a) Courbe montrant l'évolution de la tension a circuit ouvert en fonction du temps de fonctionnement de la cellule MC-LFC utilisant la lignine Kraft, (b) Courbe montrant l'évolution de la tension en fonction du temps de la cellule MC-LFC utilisant de la lignine organoslov. Les courbes de polarisation (a1) et (b1) indique l'allure de la puissance fournie (mW/mm^2) et de la tension en fonction de la densité de courant (mA/mm^2) utilisant respectivement de la lignine kraft et de la lignine organoslov..... 138

Figure 4.9 : Courbe de performance de la pile MC-LFC en considérant les mêmes paramètres de base du tableau 3.7 excepté celui de la densité de courant d'échange anodique (soit $0,75 \text{ A}/\text{m}^2$) et de la conductivité de l'électrode cathodique (soit $3 \text{ S}/\text{m}$). 139

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

DCFC	Direct Carbone fuel cell
MC-LFC	Molten carbonate and lignin fuel cell
SOFC	Solid oxide fuel cell
MCFC	Molten carbonate fuel cell
PEMFC	Proton-exchange membrane fuel cell
PAFC	Phosphoric acid fuel cell
DMFC	Direct methanol fuel cell
MFC	Microbial fuel cell
DBFC	Direct biomass fuel cell
LS	Lignosulfonate
KL	Kraft lignin
EDLC	Electric double layer capacitor
CNF	Carbon nanofiber
LHPC 3D	Three-dimensional hierarchical porous carbon
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_w	Masse molaire moyenne en masse
MWL	Milled wood lignin

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Article 1 : Exhaust gas composition of lignin reactions in molten carbonate salt of Direct Carbon Fuel Cell (DCFC) using FactSage	167
Annexe B Article 2 : Development of molten carbonate fuel cell based on lignin fuel consumption (MC-LFC): Correlation between modeling and experimental results.....	182
Annexe C Théorie sur l'Equation de brinkman	239

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Introduction générale

Les problèmes, parfois cruciaux, posés à la société actuelle suscitent en permanence la créativité des chercheurs pour aller vers de nouveaux procédés dits propres, plus performants et plus intégrés. De nos jours, la disponibilité des ressources, l'efficacité des sources de production et les impacts environnementaux sont des facteurs essentiels pour le développement de tout système énergétique [1]. Les piles à combustible ont l'avantage de convertir efficacement l'énergie chimique en énergie électrique sans être limitées par le rendement théorique de Carnot [2]. Elles ont aussi le mérite de moins polluer l'environnement [3]. Depuis que la pile à combustible a été découverte par William Grove en 1839, une panoplie de piles à combustible dont les températures de fonctionnement varient considérablement de la température ambiante à plus de 1000°C fut développée au fil du temps en utilisant du gaz (hydrogène, méthane), du liquide (méthanol, éthanol) et du solide (carbone) comme combustible [4-10]. Les applications des piles à combustible sont énormes et comprennent la production d'électricité stationnaire à grande échelle (gamme MW), la production combinée de chaleur et d'électricité (par exemple pour les zones reculées, les habitations résidentielles et commerciales), les transports (par exemple : voitures, bus, locomotives, sous-marins, scooters et autres petits transporteurs) et alimentation portable (par exemple : appareils électroniques, blocs d'alimentation portables, alimentation de secours). Les piles à combustible à hydrogène ont la particularité d'être techniquement matures et commencent à s'intégrer davantage dans le domaine du transport [11]. Néanmoins, les chercheurs portent de plus en plus leur attention sur la pile à combustible à consommation directe de carbone (DCFC) qui possède un rendement énergétique théorique de 100% et dont le prototype a été établi par Jacques [12] il y a plus d'une centaine d'années. En 2007, Cao et coll. [7] ont résumé le développement fondamental de la technologie DCFC. En 2009, un article de synthèse de Cooper et Selman [13] expliquait les mécanismes de réaction possibles de l'oxydation du carbone dans les piles à combustible à carbonate fondu. En 2012, Giddey [14] a résumé les progrès récents et les défis techniques de la technologie DCFC, et a discuté de l'avenir de cette technologie. Après cet article, Rady et son équipe [15] introduisent différents types de systèmes DCFC et des discussions sur le mécanisme de réaction. Ils se sont concentrés sur les propriétés des combustibles carbonés et les techniques analytiques d'analyse pour le développement d'une pile DCFC. Gür [16] a fourni un aperçu mé-

caniste des différents modes de distribution du combustible solide et de l'oxygène au site de réaction électrochimique en utilisant plusieurs approches de systèmes DCFC. Il a également démontré le mécanisme de conversion du carbone dans le but d'obtenir une oxydation efficace à l'aide d'une variété de systèmes DCFC sur une base fondamentaliste [17]. Zhou et coll. [18] ont résumé les matériaux d'anode pour les DCFC avec pour défi majeur la compréhension fondamentale de la science et de l'ingénierie des matériaux pour le développement d'anodes. Cao et son équipe [19] ont donné un bon aperçu de l'évolution des DCFC ces dernières années en discutant sur les mécanismes et des étapes limitant la vitesse de conversion du carbone. Malgré ces multiples efforts, le développement de cette technologie demeure relativement lent, les DCFC sont confrontées à des difficultés de mise en œuvre pratiques et également de choix des matériaux. Il convient de noter que la haute résistance de la cellule et des produits formés au cours du processus de réaction avec leurs changements structuraux et morphologiques sont des inconvénients majeurs, entraînant une puissance électrochimique instable.

Par ailleurs, on peut classer les DCFC en trois types selon l'électrolyte utilisé: DCFC d'hydroxyde fondu, DCFC de carbonate fondu et DCFC d'oxyde solide. Le premier type de pile DCFC a eu du succès à travers la démonstration de Scientific Applications and Research Associates Inc (SARA) en faisant fonctionner la pile sous une atmosphère humide. Cependant, il est encore nécessaire d'améliorer la stabilité de l'hydroxyde (corrosion) causée par la forte concentration d'eau [20] pour des applications pratiques. Comparativement aux hydroxydes, les carbonates fondus offrent une conductivité plus élevée, une plage de température de fusion appropriée (la plage de température de fonctionnement) et un bon degré de stabilité dans les atmosphères contenant du CO_2 . Néanmoins l'oxydation du carbone à l'anode est complexe et constitue un ensemble de réactions élémentaires indépendantes qui sont non maîtrisées selon Cooper et coll [13]. Le troisième type de DCFC utilise de l'électrolyte solide (YSZ, GDC) et convient aux conditions de fonctionnement de température généralement comprise entre 700°C et 1000°C [21]. L'oxydation du carbone est supposée être la réaction principale à l'anode dans une DCFC à oxyde solide, mais l'ajout de catalyseur engendre d'autres réactions qui deviennent plus dominantes ce qui provoque une baisse de performance [21]. Une conception récente de pile DCFC combinant l'oxyde solide et le carbonate fondu a été développée sous le nom de pile à combustible hybride à carbone direct (HDCFC). Les auteurs [22, 23] ont rapporté une densité de puissance plus élevée que les piles DCFC conventionnelles, mais elle demeure toujours au stade de la recherche. Un autre problème

à relever est que les prototypes de DCFC les plus étudiés expérimentalement à ce jour sont en majorité alimentés en continu par du combustible fossile sous des températures supérieures à 600°C [24-26]. Plus d'efforts devraient être faits pour que les piles DCFC fonctionnent efficacement à des températures plus basses (inférieure à 600°C) tout en étant alimentées par du carbone biosourcé afin de limiter leurs impacts sur l'environnement. Pour tenir compte des exigences liées à l'environnement et à la baisse de température de fonctionnement, nous proposons dans cette thèse de mettre au point un concept de pile qui s'intègre dans la catégorie des DCFC nommée MC-LFC (pile à combustible à carbonate fondue avec consommation de lignine). En effet, ce travail commence par une étude analytique qui consiste à utiliser les relations thermodynamiques pour établir des bilans d'énergie et d'entropie d'une cellule MC-LFC typique. Par la suite, des logiciels de modélisation tels que FactSage et Comsol ont permis de décrire de manière prévisionnelle la nature des produits chimiques susceptibles de se former et de déterminer la variation de la tension (V_{cell}) ou de la densité de puissance (P_m) de la pile en fonction de la densité de courant (J_{cell}). Finalement, une étude expérimentale a permis de coupler un potentiostat avec un prototype de cellule MC-LFC par l'utilisation de deux types de lignines dans le but d'étudier les performances de ladite cellule et de confronter les résultats pratiques et théoriques obtenus à l'aide du logiciel Comsol.

1.2 Contexte de la thèse

Les bioraffineries lignocellulosiques et les industries papetières produisent de très grandes quantités de lignine souvent considérées auparavant comme étant des déchets banals. Bien qu'elle ne soit pas toxique, la lignine doit être traitée, valorisée ou recyclée. C'est pour cette raison que de très nombreux chercheurs se sont intéressés à ce type de matériau dit biosourcé et composé de motifs aromatiques [27-33] en menant des études visant à créer de la valeur ajoutée vis-à-vis d'une utilisation adéquate. Ainsi dite, la valorisation de la lignine, dans le cadre de l'industrie

papetière et de la bioraffinerie¹ lignocellulosique du futur, est un domaine de recherche à promouvoir. Néanmoins, sa valorisation présente de nombreux défis, car elle possède un haut degré de variabilité du point de vue de sa structure chimique, qui diffère suivant le type de biomasse et le procédé d'extraction ou de traitement employé. Dès lors, l'utilisation optimale de la lignine pour la rentabilité de la bioraffinerie et de l'industrie papetière devient un enjeu stratégique et doit être déterminée. Des applications potentielles de la lignine sont résumées dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1 Domaine d'utilisation de la lignine

Valeur	Catégories	Exemples
faible valeur ajoutée	Bioénergie	Chaleur, électricité
moyenne à haute valeur ajoutée	Macromolécules	Fibres de carbone Résines/colles/liants
haute valeur ajoutée	Monomères et oligomères aromatiques	BTX (Benzène, toluène, xylène) Molécules de lignine monomères Molécules plateformes (phénoliques, styrène)

Il est mentionné dans le tableau 1.1 que la valorisation de la lignine en composés aromatiques de bas poids moléculaires (Benzène, toluène, xylène) permettrait d'obtenir une valeur ajoutée intéressante. Les BTX sont des molécules de base de la pétrochimie et pourront être vendus sur un marché existant de plus de 100 milliards de dollars². Cependant, en se basant sur la catégorie

¹ Le bioraffinage est le processus de transformation de la biomasse en produits biobasés (aliments, produits chimiques et matériaux) et en bioénergie (biocarburants, électricité et chaleur)

² La première application de plateforme d'Anellotech, Biomass to Aromatics™ ("BTA"), <https://anellotech.com/sites/default/files/Anellotech-release05-07-2014.pdf>

bioénergie, la lignine est le plus souvent valorisée uniquement par combustion dans les papèteries pour la production de vecteurs énergétiques (chaleur et électricité) ce qui engendre une faible valeur ajoutée du point de vue énergétique, économique et une émission significative de GES. Une approche qui ne retiendrait que la combustion de la lignine pour produire de l'énergie se révèle trop étroite. Trouver une autre voie de valorisation de la lignine pour produire directement de l'énergie s'avère intéressante à explorer. On pourrait se poser la question suivante : comment produire simultanément de l'électricité et de la chaleur, en utilisant directement la lignine issue des industries papetières ou de la bioraffinerie tout en minimisant l'empreinte environnementale? C'est pour répondre à cette question que ce projet de recherche est né et dont l'objectif est de développer une pile à combustible nommée MC-LFC pouvant fonctionner directement avec de la lignine et utilisant le carbonate fondu ($43,5\%Li_2CO_3-31,5\%Na_2CO_3-15\%Cs_2CO_3$ en proportion molaire) comme conducteur ionique. Pour cette élaboration, on dispose de deux types de lignine qui se distinguent selon leurs morphologies physiques et leurs propriétés physico-chimiques. Ces biocombustibles serviront à alimenter de manière continue la pile à combustible que nous développons afin de produire simultanément de l'électricité et de la chaleur avec un rendement qui pourrait excéder 80%. Ceci permettra de réduire de manière significative l'empreinte carbone au Québec, de diminuer les importations d'énergie fossile vers le Québec pour satisfaire différents besoins énergétiques. Au-delà de ce contexte, les travaux théoriques et expérimentaux menés dans cette thèse posent un regard général sur le système pile à combustible à consommation directe de lignine afin de répondre à des questionnements sur l'utilisation de la lignine dans le domaine du stockage d'énergie électrochimique. En effet, deux aspects philosophique se dégagent de cette étude :

❑ *Aspect 1*

Il y'a une possibilité de réduire le CO_2 au sein de la pile MC-LFC (voir la réaction cathodique au point 3.4.1)

❑ *Aspect 2*

La pile MC-LFC peut fonctionner avec des combustibles SOLIDES (lignine) ou GAZEUX (H_2) à basse température (voir la réaction anodique au point 3.4.1)

1.3 Contenu de la thèse

Il faut déjà noter que nous allégerons la notation du mélange de carbonates fondus utilisés dans cette étude en retirant la composante « 2CO_3 » et les proportions molaires. Par exemple, le mélange ternaire 43,5% Li_2CO_3 -31,5% Na_2CO_3 -15% Cs_2CO_3 en proportion molaire utilisée dans la pile MC-LFC sera noté Li-Na-Cs.

Par ailleurs, nous allons dans cette thèse développer un concept de « système pile à combustible » dont l'alimentation dans le compartiment anodique se fait directement avec un biocombustible qui est la lignine. De plus, une alimentation continue d'un mélange de gaz (CO_2/O_2) dans le compartiment cathodique et l'électrolyte en carbonate fondu (Li-Na-Cs) permettra de constituer ce système nommé : pile à combustible à carbonate fondu et à consommation directe de lignine (en anglais molten carbonate in lignine fuel cell abrégé par le sigle MC-LFC).

Quand on sait que le fonctionnement isotherme d'une pile à combustible réelle est quasiment difficile à réaliser en pratique, nos travaux se concentrent sur les piles fonctionnant à une température se situant entre 500°C et 600°C sous une pression de 1 bar; nous bâtissons exclusivement nos conclusions sur des résultats expérimentaux et numériques issus d'un modèle simplifié représentatif de la pile étudiée. La raison d'être d'une telle démarche est la volonté de mettre au point des outils et des règles simples afin de permettre aux personnes impliquées (chercheurs, ingénieurs, techniciens) dans une telle tâche, de concevoir de façon pertinente un système pile à carbonate fondu utilisant la lignine comme combustible. Dans cette optique, nous avons subdivisé cette thèse en six chapitres. Le premier chapitre introductif présente le problème étudié, les buts poursuivis, le contexte de réalisation de la recherche et l'approche envisagée afin que les lecteurs comprennent la portée de cette thèse. Le deuxième chapitre est consacré à une revue de la littérature mettant en prélude la description globale de la lignine et ses applications dans le domaine des systèmes électrochimiques. Cette revue présente les fondamentaux d'une pile à combustible en faisant ressortir les phénomènes de dissipation pouvant influencer les grandeurs caractéristiques et altérer la performance d'un tel système. On indique également dans cette partie; les différents types de piles à combustible spécifiquement celle à consommation de carbone (en abrégé: DCFC) qui fonctionne à l'aide d'une alimentation continue du carbone ou ses dérivés. En effet, nous faisons ressortir les forces (la qualité) et les faiblesses (la problématique) des composants utilisés pour chacune des technologies de pile à combustible à consommation directe de carbone. Le troi-

sième chapitre se concentre sur la synthèse de l'ensemble des articles présentés en annexe. Nous commencerons par une représentation de la pile MC-LFC incluant le choix des organes constitutifs (anode en nickel, cathode en oxyde de nickel, électrolyte en carbonate fondu et le combustible en lignine). Ce chapitre 3 traite aussi de la modélisation thermodynamique de la pile MC-LFC. À cet effet, nous débuterons en considérant la pile comme un système ouvert et détaillerons ses différents bilans d'énergie et d'entropie, en prenant en considération la réversibilité ($\Delta_i \dot{S} = 0$) et l'irréversibilité ($\Delta_i \dot{S} \neq 0$) de la pile du point de vue thermodynamique. On note que la composition chimique élémentaire des lignines est diversifiée par la présence d'autres éléments autres que le carbone tel que le soufre, l'azote, l'hydrogène, le sodium, etc. Ces éléments présents dans la lignine peuvent s'associer d'un point de vue chimique pour former des gaz suivant la variation de la pression et de la température de fonctionnement et altérée davantage la stabilité et le travail maximal de la pile MC-LFC. Pour connaître la nature de ces gaz, le logiciel Factsage a été utilisé pour simuler pour la première fois la décomposition de la lignine dans une solution de carbonate fondue en fonction de la variation de la température et de la pression afin d'identifier la nature des différents gaz qui se produisent chimiquement. Ceci a permis la réalisation de l'article 1 de cette thèse (voir annexe A). Par la suite le logiciel Comsol a été utilisé pour modéliser les phénomènes électrochimiques qui interviennent dans le fonctionnement de la pile MC-LFC dans le but de prédire sa performance à travers l'élaboration des courbes de polarisation (i.e la tension et la densité de puissance en fonction de la densité de courant générée) suivant la variation des paramètres physico-chimiques des matériaux et des conditions d'opérations. On note que l'avantage de la modélisation physique est la capacité d'étudier le comportement dépendant de l'espace du système dans un large éventail de circonstances pour identifier les raisons de la relation courant-tension observée, et déterminer les conditions physiques appropriées pour optimiser les grandeurs caractéristiques de performances d'un système électrochimique. Ainsi, l'utilisation du logiciel Comsol se soldera par l'écriture du manuscrit scientifique numéro deux de la thèse (voir annexe B). Le chapitre 4 se rapporte à l'élaboration d'une étude supplémentaire qui met en lumière les performances d'un prototype d'essai de pile MC-LFC dont le but est de confronter les résultats expérimentaux et théoriques enfin d'en tirer des conclusions pertinentes sur la faisabilité technique de la pile MC-LFC. On peut constater dans ce chapitre la réalisation de quelques techniques de caractérisation à savoir les méthodes chimiques de caractérisation, les méthodes d'analyse thermique et électrochimique. Ces techniques ont permis de connaître d'une part, les

propriétés physico-chimiques du carbonate fondu et de la lignine utilisée dans le cadre de cette étude et d'autre part, la courbe de polarisation réelle d'une cellule MC-LFC typique. Le chapitre 5 fait ressortir une discussion générale sur les aspects méthodologiques et des résultats reliés à la revue critique de la littérature. Enfin, le chapitre 6 conclut le document en mettant en exergue la contribution scientifique, les limites de cette étude, et quelques recommandations.

1.4 Objectifs de la thèse

Compte tenu du contexte décrit plus haut, l'objectif général de cette thèse est de développer une pile à combustible à haute température utilisant du carbonate fondu et du carbone biosourcé tel que la lignine pour son fonctionnement

Pour ce faire, nous avons décliné l'objectif général en trois objectifs spécifiques qui sont :

- déterminer les gaz issus de la réaction de la lignine dans l'électrolyte par la méthode des équilibres complexes à l'aide du logiciel Factsage,
- décrire l'effet des paramètres cinétiques et électriques sur la performance de la pile MC-LFC à l'aide du logiciel Comsol,
- déterminer expérimentalement la courbe de polarisation et de performance de la cellule MC-LFC.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre fait ressortir une revue de la littérature de la lignine et des principes fondamentaux d'un système électrochimique spécifique qui est la pile à combustible. On montre ici les méthodes d'extraction de la lignine contenue dans la liqueur noire et provenant de la biomasse lignocellulosique. L'utilisation de la lignine dans les systèmes électrochimiques a fait aussi l'objet d'une recherche bibliographique. En ce qui concerne les piles à combustible DCFC, nous avons procédé à une description détaillée intégrant son historique, ses grandeurs physiques, la nature et les limites de ses différents composants.

2.1 Généralités sur la lignine

2.1.1 Définition

La lignine est un biopolymère très abondant sur terre et constitue entre 20 % à 30 % du bois et de 12 % à 20 % des plantes annuelles (la bagasse, la paille de blé, le chanvre...). Anselme Payen [34] est le premier à découvrir la présence de lignine dans le bois, en faisant référence à un « matériau incrustant » qui s'intègre dans la cellulose. Plus tard, en 1865, Schulze définit cette « matière incrustante » par le nom lignine [35]. Cette lignine est une substance ternaire polymérisée de haut poids moléculaire qui incruste et cimente entre elles les fibres du bois, des pailles et les fibres textiles de nombreuses plantes [36]. Elle se forme sur la matrice cellulosique et hémicellulosique par réaction chimique impliquant des phénols et des radicaux libres [37]. Selon les auteurs [38] [39], les polymères de lignine sont constitués d'unités phénylpropane (C_6-C_3 ou C_9) reliées entre elles par des liaisons éther (C-O-C), représentant environ les deux tiers des liaisons interunités, le reste étant constitué de liaisons carbone-carbone (C-C). Le matériau lignocellulosique ne suit pas un ordre spécifique au cours de la synthèse de la lignine [37], ce qui fait que la composition et la structure de la molécule, de même que son importance relative dans les végétaux, varient d'une espèce à l'autre.

Les différentes études menées sur la structure moléculaire de la lignine ont permis d'établir que cette molécule possède un arrangement aléatoire. Contrairement aux polysaccharides, la même liaison n'apparaît pas à des intervalles réguliers. Tout cela combiné à la présence de liaisons fortes, rends la molécule difficilement dégradable (Antoun, 2001). Malgré ce caractère aléatoire,

Freudenberg [38] a tout de même proposé une série de formules pour différentes espèces présentée au tableau 2.1.

Tableau 2.1 Propositions de formules chimiques de quelques espèces selon Freudenberg [38]

Espèces végétales	Formule chimique proposée
Fagus silvatica (hêtre)	$C_9H_{6,57}O_2[H_2O]_{0,64}[OCH_3]_{1,41}$
Picea excelcia (épinette rouge)	$C_9H_{7,12}O_2[H_2O]_{0,40}[OCH_3]_{0,92}$
Medicago sativum (Luzerne, alfalfa)	$C_9H_{7,22}O_2[H_2O]_{0,41}[OCH_3]_{0,84}$
Lycopodium obscurum (jalousie)	$C_9H_{7,37}O_2[H_2O]_{0,49}[OCH_3]_{0,73}$
Polytrichium commune (mousse)	$C_9H_{7,94}O_2[H_2O]_{0,78}[OCH_3]_{0,25}$
Sphagnum (mousse de tourbe)	$C_9H_{7,96}O_2[H_2O]_{0,90}[OCH_3]_{0,25}$

En observant ces formules brutes, on peut affirmer que la lignine native est composée principalement de trois éléments, soit le carbone, l'oxygène et l'hydrogène et sa structure est aromatique. Cependant, il faut aussi mentionner qu'il y a des variations dans les modèles proposés en fonction des méthodes d'extractions utilisées ; on y retrouvera en plus des trois éléments cités du soufre, de l'azote, du phosphore, etc. Les lignines commerciales dont on dispose sont extraites des différents types de procédés de cuisson chimique dont les détails sont décrits à la section 2.1.2.

2.1.2 Description des procédés d'extractions des lignines

L'extraction de la lignine est une technique principalement élaborée dans l'industrie papetière et dans la bioraffinerie émergente. En effet, différents procédés d'extraction (procédés physique, chimique ou biologique) ont été développés afin de rompre les liaisons qui unissent ces trois biopolymères (cellulose, hémicellulose et lignine). De nombreux procédés d'extraction existent ac-

tuellement sur le marché et cette diversité conduit généralement à des types de lignine dont les structures et les propriétés diffèrent, mais également par rapport à celles des lignines natives. Il est intéressant de faire un aperçu sur ces différents procédés.

2.1.2.1) Le procédé Kraft

Le procédé Kraft est utilisé dans la fabrication de la pâte à papier (soit plus de 90 % de la pâte chimique dans le monde). Ce procédé consiste à dissoudre sélectivement les lignines constitutives du bois pour désolidariser les fibres végétales et permettre la formation d'une pâte cellulosique. Lors de ce procédé, les fragments de bois sont recueillis et traité avec un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium à 170 °C-175 °C pendant 2 à 5 heures en fonction de la nature de la biomasse pour obtenir de la liqueur dite « noire ». En définitive, la lignine Kraft est extraite de la liqueur noire (fortement alcaline) par précipitation en milieu acide, en utilisant de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Ces lignines Kraft résultent d'une dépolymérisation intense par rupture des liaisons éthers aryl-alkyl. Elles présentent une faible proportion de liaisons β -O-4 résiduelles, des masses molaires moyennes relativement faibles et une forte proportion de phénols libres.

2.1.2.2) Le procédé à la soude

Le procédé à la soude ne diffère du procédé kraft que par l'absence du sulfure de sodium lors de la cuisson ; ce qui le rend plus attrayant [40, 41]. Une solution de NaOH d'une concentration de 10 % à 15 % est utilisée pour le traitement de la biomasse. L'ensemble est chauffé à des températures comprises entre 150 °C et 200 °C. La lignine obtenue est exempte de soufre ce qui la rend intéressante pour certaines applications. El Mansouri et Salvado [28] affirment que les lignines alcalines possèdent des masses molaires moyennes (M_w et M_n) de l'ordre de grandeur de celle des lignines krafts et deux fois plus faibles que celles des lignines organosolv [28]. Concernant les groupes fonctionnels, il existe une plus forte proportion de fonctions carboxyliques et phénoliques libres dans les lignines alcalines comparées à d'autres types de lignines [42]. Néanmoins, il n'est pas très commode de comparer les données structurales disponibles dans la littérature sur les différents échantillons de lignines industrielles en raison de la diversité des méthodes d'analyses mises en œuvre [28].

2.1.2.3) *Le procédé au sulfite*

Le procédé au sulfite utilise des réactifs soufrés à savoir le bisulfite ou l'hydrogénosulfite (HSO_3^-) de calcium, d'ammonium ou de magnésium contenant l'anhydride sulfureux (SO_2) libre pour le traitement de la biomasse. Le bois est chauffé à des températures comprises entre 120 °C et 180 °C pendant 1 à 17 heures. Pendant ce chauffage, des composés contenant du soufre sont incorporés dans la structure de la lignine, sous forme de groupes sulfonâtes. SO_3^- liés à l'atome de carbone de la lignine. Ces lignines sont en fait des lignosulfonates très hydrophiles. Des procédés traditionnels mettant en œuvre des réactifs soufrés ont un impact négatif sur l'environnement, c'est ainsi que des procédés dits « sans soufre » se sont développés à petite échelle (c'est l'exemple des procédés Organosolv et procédé par explosion à la vapeur).

2.1.2.4) *Le procédé Organosolv.*

C'est un procédé de séparation des composants de la biomasse lignocellulosique qui utilise des solvants organiques comme l'éthanol ou l'acétone à 150-200 °C en milieu acide, la lignine et une fraction des hémicelluloses sont solubilisées. Cette technique vient de l'industrie papetière, mais il est onéreux en comparaison aux procédés kraft et soude à cause du coût élevé des solvants et de la médiocrité de la qualité de la pâte, ceci a contribué à limiter le développement commercial de ce procédé. Malgré ces obstacles, plusieurs projets ont émergé dans les trois dernières décennies grâce à l'intégration de nouveaux solvants au procédé avec l'intégration de nouveaux types de solvants. Ces nouveaux solvants combinent de l'acide faible et de l'alcool solubilisé dans un milieu aqueux donne d'autres sous types de lignines organosolv. Cette opération permet d'isoler facilement les composés, dans le but de valoriser toute la biomasse lignocellulosique. Compte tenu de cette amélioration, les bios raffineurs ont montré leur intérêt croissant pour ce procédé, notamment pour la production de bioéthanol. Les lignines peuvent être séparées du solvant par précipitation par ajout d'eau ou par évaporation du solvant. Le pH de la solution d'extraction est faible à cause de la présence d'acides organiques issus des hémicelluloses. En général, les procédés organosolv permettent d'obtenir de bons rendements de récupération en lignine [43, 44] et en sucres [45]. Le principal inconvénient de cette technique demeure le coût élevé du solvant et la nécessité de le recycler en totalité rendant actuellement ce type de procédé peu rentable.

2.1.2.5) *Le procédé d'explosion à la vapeur,*

Ce procédé développé en 1924 par W.H Mason [43] consiste à chauffer rapidement (entre 180-270 °C pendant quelques minutes) des copeaux de bois par injection de vapeur d'eau saturée à haute pression (10-50 bars) puis à réaliser une détente brutale qui déstructure la matière. L'effet de cette déstructuration est fonction de la sévérité des conditions expérimentales (température, temps de séjour et du pH). Dans ce procédé, les hémicelluloses sont hydrolysées, et dans une certaine mesure, une partie de la lignine et de la cellulose amorphe [44]. Il a l'avantage de déstructurer intensément et rapidement la biomasse, mais son principal inconvénient reste les coûts d'équipement, la consommation d'énergie et la formation d'inhibiteur de fermentation. Des variantes ont été développées pour augmenter les rendements et éviter la formation d'inhibiteurs : ajout d'acide sulfurique, de soude, d'ammoniaque ou de CO₂. La plus prometteuse est l'explosion à la vapeur en condition acide. L'acide permet une hydrolyse des hémicelluloses à des conditions moins fortes (150-200 °C, 16 bars, 2,5 minutes, 0,1N d'acide sulfurique) ce qui évite la dégradation des sucres.

2.1.2.6) *Les lignines pyrolytiques*

La pyrolyse (décomposition en absence d'oxygène) de la biomasse assure aussi l'extraction de la lignine. Cette pyrolyse des matériaux lignocellulosiques conduit à la formation de charbon, de gaz et d'une phase liquide appelée huile pyrolytique. C'est à partir de cette huile instable que la lignine peut être extraite afin de la stabiliser. On note qu'à travers ce procédé, toutes les liaisons éthers sont rompues et de nombreux réarrangement se sont produits conduisant à un polymère de faible masse molaire. Ces lignines utilisées ont une forte teneur en carbone qui conduit à un bon pouvoir calorifique, ce qui permet de les utiliser comme sources primaires d'énergie pour une meilleure valorisation énergétique.

2.1.2.7) *Le procédé aux dioxanes (milled wood lignin)*

Bjorkman a mis au point une procédure d'isolement pour extraire une grande proportion de lignine de bois connu sous le nom de lignine de bois blanchi ou lignine Bjorkman (MWL). Les étapes suivantes sont utilisées pour obtenir ce type de lignine. Le bois est d'abord broyé jusqu'à l'obtention de sa poudre. Ensuite, la lignine est extraite de cette poudre en utilisant un électrolyte dioxane/eau avec ou sans acide chlorhydrique [48]. La poudre de bois peut aussi subir un traite-

ment enzymatique visant à éliminer les polysaccharides. La lignine extraite par cette dernière méthode est purifiée par précipitation au solvant et elle est généralement de pureté plus faible (dans le cas de Bjorkman, inférieur à 50 %) due à la présence de polysaccharides. Une étude qui compare les deux modes d'extraction [45] montre que l'extraction par acidolyse permet d'obtenir 40 % de la lignine initialement présente d'une pureté de 99 %, mais le rendement reste faible. Cependant, le traitement enzymatique permet de récupérer 83 % de lignine contenant des impuretés. De plus, le broyage à billes affecte le rendement et la structure chimique de la MWL [46].

Comme cela vient d'être présenté, les différents procédés d'extraction de la lignine vont conduire à des lignines sensiblement différentes. Il est nécessaire de connaître leurs structures et les propriétés de chacune d'elles, d'où l'intérêt de déterminer les méthodes analytiques permettant leur caractérisation.

2.1.3 Quelques propriétés physico-chimiques de la lignine

Bien qu'il soit difficile de donner une propriété commune à la lignine à cause de sa diversité selon la source de biomasse et du procédé d'extraction, nous aborderons dans cette partie quelques aspects généraux. En rappel, la lignine est un polymère amorphe tridimensionnel composé de structures phénylpropane méthoxyles [47-49]. Compte tenu de sa nature thermoplastique, elle peut être mise en œuvre facilement avec d'autres matériaux du même type pour faire des composites [50]. Selon Lora et Glasser [51], la source de la biomasse et la méthode d'extraction ont une forte influence sur ses propriétés physico-chimiques. Pour justifier cette assertion, les observations de Muller et coll. [52] ont abouti à la conclusion suivante : les résines phénol-phormol (matières plastiques, médicaments) à base de lignine kraft ont des qualités bien meilleures que les résines phénol-phormol à base de lignine issue du procédé par explosion à la vapeur. Les densités moyennes des lignines varient de 1,33 à 1,45. D'un point de vue optique, la lignine de manière générale ne réagit pas sous l'effet de la lumière. Son indice de réfraction élevé (soit environ 1,61) permet d'obtenir une bonne opacité des pâtes papetières. À des températures supérieures à la température de transition vitreuse, il y a décomposition de la macromolécule. La transition vitreuse (T_g) de la lignine dépend de la quantité d'eau, du poids moléculaire et des impuretés. Généralement, la T_g diminue avec la mobilité moléculaire. Un exemple de différent T_g des lignines est donné dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Tg de différentes sources de lignine [53]

Type de lignine	Tg (°C)
Lignine Kraft	124-174
Lignine Organoslov	91-97
Lignine issue de l'explosion à la vapeur	113-139

Selon le tableau 2.2, la lignine Organoslov a le plus bas Tg (entre 91 °C et 97 °C), puis 113 °C à 139 °C pour la lignine issue de l'explosion vapeur et 124 °C à 174 °C pour la lignine kraft (la lignine extraite de la liqueur noire dans les usines de pâte à papier).

La polydispersité des molécules se détermine en fonction du rapport de quantité M_w/M_n . Les poids moléculaires des lignines solubles sont distribués dans un intervalle de 500 à 25 000. Le tableau 2.3 montre quelques poids moléculaires de diverses lignines isolées.

Tableau 2.3 Distribution du poids moléculaire de quelques types de lignine [53]

Type de lignine	Mn [g/mole]	Mw [g/mole]	Mw/Mn
Lignine kraft (résineux)	2755	9735	3,5
Lignine explosion à la vapeur (tremble)	2977	22 876	7,7
Lignine Organoslov (Feuille)	511	3979	7,8

2.1.4 Utilisation de la lignine dans les systèmes électrochimiques

La lignine en dehors de l'industrie papetière et de la bioraffinerie est utilisée en tant qu'additif pour le béton [54], additif pour les aliments [55], résines phénoliques [56, 57], matériaux composites [58, 59], antioxydant biologique [60, 61]. L'utilisation de la lignine dans le domaine du stockage d'énergie est encore limitée [62]. Cependant, au cours des dernières années, certains chercheurs ont rapporté une exploration intéressante de la lignine pour les systèmes de stockage d'énergie et dont les détails sont présentés ci-dessous.

2.1.4.1) Les Batteries plomb-acide

La première recherche a indiqué que l'utilisation de la lignine lignosulfonate (LS) augmente la performance des batteries plomb-acide [63]. En effet, une batterie plomb-acide est une pile re-

chargeable couramment utilisée comme source d'alimentation des systèmes stationnaire et dynamique [64]. Pour améliorer la durée de vie et les performances des batteries plomb-acide, l'utilisation d'un additif (en exemple : le carbone [65], et divers types de lignines [63]) dans le compartiment anodique (généralement du plomb) est essentielle [66, 67]. Les diverses lignines utilisées sont les lignosulfonates (Vanis Maracell XC, Lignotech, Krafplex et Indulin AT) partiellement désulfonés, oxydés ou purifiés et les lignines krafts modifiées. Ces études ont montré la difficulté à déterminer une corrélation entre l'effet des groupes fonctionnels (carbonyle, méthoxyle, thiol, phénolique et hydroxyles aliphatiques et sulfonâtes) sur la performance de la batterie plomb-acide. Myrvold et Pavlov [68] ont déclaré que le poids moléculaire et la solubilité de la lignine sont des facteurs importants qui ont amélioré le cycle de vie de la batterie plomb-acide. Ils ont affirmé que la lignine (LS) avec un poids moléculaire élevé peut être adsorbé sur le plomb, tandis que LS avec un faible poids moléculaire a tendance à former des complexes plomb – LS qui restent en solution [69]. Cela favorise le mécanisme de transformation du plomb en sulfate de plomb. Ces résultats sont en accord avec le rapport de Francia et coll. [70], qui a également mentionné que la formation des complexes plomb–LS influent sur la vitesse de formation du sulfate de plomb et améliore la performance de la batterie.

2.1.4.2) *Les Batteries lithium ion*

Les batteries au lithium-ion (LIB) sont une sorte de batterie rechargeable à haute densité d'énergie utilisée dans de nombreux dispositifs électroniques [71]. Elles offrent une densité énergétique élevée, une conception légère, et une durée de vie raisonnable [72]. Cependant, le long temps de fabrication et le coût élevé des composants sont deux grandes contraintes dans la fabrication de ces batteries. La cathode, l'anode et l'électrolyte représentent environ 60 % du coût de la batterie LIB. En outre, Badi et coll. [73] mentionnent que l'énergie spécifique des LIB est limitée, car le charbon actif utilisé comme électrode contient peu d'espace pour libérer et stocker les ions lithium de façon réversible. La conversion de la lignine en charbon actif a été rapportée par Suhas et coll. [74] bien que dans cette revue les détails sur les applications de ce charbon actif à base de lignine n'aient pas été suggérés. Une stratégie visant à réduire le coût des LIB et à augmenter son rendement est l'utilisation de carbone provenant de sources renouvelables avec des morphologies particulières, ce qui permet un transport aisé des ions lithium. C'est ainsi que le carbone poreux hiérarchique 3D (LHPC 3D) a été préparé en utilisant de la lignine comme matière première [75]. Ces LHPC 3D ont une grande surface spécifique et leur structure poreuse

permet une voie facile pour l'adsorption-désorption des ions lithium en charge-décharge de la batterie. D'autres travaux de recherche se sont focalisés sur la fabrication de nanofibres de carbone (CNF) à partir de lignine et de polymère tel que le polyacrylonitrile (PAN) [76, 77] pour être utilisés comme des matériaux d'électrode de la batterie au lithium ion. Le polymère PAN est un matériau couramment utilisé dans la fabrication des anodes pour ce type de batterie rechargeable. La substitution partielle du PAN par la lignine implique un coût de production réduit des anodes pour les LIB. Les nanofibres de carbone fabriqué à partir d'un mélange de PAN et de lignine kraft (KL) ont été signalées par Choi et coll. [76]. Ils ont obtenu des nanofibres de carbone plus mince en remplaçant 50 % en poids de PAN par la lignine kraft. Toutes ces études affirment que la lignine est un substitut à faible coût et approprié en tant que précurseur des électrodes en carbone. De plus, dans la fabrication de l'électrode de la pile LIB, les liants sont nécessaires pour maintenir un bon contact avec le collecteur et les particules entre eux. Les liants conventionnels utilisés dans les LIB commerciaux sont généralement une combinaison de fluorure de polyvinylidène (PVDF) et de n-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant. Néanmoins, le PVDF est coûteux, difficilement recyclable et se détériore rapidement [78]. Une étude de Maleki et coll. [79] a démontré que les réactions entre le PVDF et le lithium pouvaient provoquer une surchauffe excessive et un emballement thermique. Pendant ce temps, le NMP est toxique pour les animaux et les humains. Le coût élevé, les réactions exothermiques et la toxicité des liants réels ont rendu nécessaire le développement de liants alternatifs utilisant des précurseurs économiquement viables. De ce fait, Lu et coll. [80] ont rapporté la préparation d'électrodes négatives et positives pour les LIB en utilisant la lignine comme liant. Avant la fabrication des électrodes, la lignine était soumise à un prétraitement par lixiviation pour éliminer les petites fractions d'impuretés afin d'améliorer sa stabilité dans l'électrolyte. Ce prétraitement a permis d'avoir une lignine plus uniforme avec une amélioration de la flexibilité des chaînes (forte élasticité). Cependant, des travaux supplémentaires sont encore nécessaires pour obtenir des électrodes moins fragiles.

2.1.4.3) *Les Supercondensateurs*

Les supercondensateurs à double couche électronique (EDLC) stockent l'énergie physiquement par l'accumulation de charge à l'interface électrode-électrolyte (processus non faradique) [81]. Les matériaux de carbone à haute surface poreuse tels que le carbone mésoporeux et le graphène ont été utilisés dans les EDLC [82]. Cependant, dans la plupart des cas, la préparation du carbone mésoporeux implique des procédures de synthèse complexes, tandis que le graphène peut être

obtenu en laboratoire après traitements chimiques agressifs, mais engendre des coûts excessifs. Pour répondre à cette contrainte, les lignines à haute teneur en carbone (~60 % en poids) ont été identifiées comme les précurseurs de carbone le plus viable [83] et faible coût [84]. You et coll.[85] ont préparé des électrodes à base de polyéthylène glycol (PEG) et de lignine lignosulfonate (LS) pour une application dans un supercondensateur à double couche électronique EDLC à travers un processus d'électro-filage (cette technique permet d'obtenir des électrodes de carbone avec une stabilité améliorée, de réduire le temps de fabrication, de réduire les impacts économiques et environnementaux). Ces auteurs ont obtenu des électrodes de fibres de charbon actif (ACF) mécaniquement flexible à base de lignine (LS) avec respectivement une impédance et une capacité de 4,5 Ohm et 55,6 F/g. La fabrication d'électrodes de carbone fibreux à partir d'un mélange de lignine kraft (LK) et d'alcool polyvinylique (PVA) avec un rapport massique 0,7 LK/0,3PVA par électro-filage a été signalée par Lai et coll. [86]. Ils ont montré une surface active plus grande, une capacité gravimétrique satisfaisante, une stabilité plus élevée après 6000 cycles de charge / décharge. Selon ces chercheurs, l'élaboration des matériaux d'électrode en fibre de carbone à base de lignine permettra une avancée majeure dans la catégorie des supercondensateurs.

2.1.4.4) *Les Piles à combustible*

On note en préambule que la description fonctionnelle des piles à combustible est détaillée dans la section 2.2. L'utilisation de la lignine dans les piles à combustible telles que la pile à combustible à consommation directe de méthanol (DMFC), la pile à combustible microbienne (MFC), la pile à combustible à carbone directe (DCFC) a fait l'objet d'études préliminaires. De manière courante, les matières premières pour DMFC sont des polymères sulfonés tels que le polystyrène sulfoné et le polysulfonate sulfoné (PSF). Les groupes acides sulfonique forment des microcanaux ioniques où les protons sont transportés avec de l'eau de solvation [87]. Dans ce contexte, la lignine LS contient des groupes sulfonâtes qui peuvent agir comme un moyen de transport de protons. Ainsi, la lignine LS a été incorporée dans un réseau PSF [64] pour la préparation des membranes homogènes (PSF-LS). La présence de LS influe sur la morphologie de la membrane rendant les pores plus larges en raison des propriétés de dispersion du LS. La capacité de transport du proton dans la membrane PSF-LS a été attribuée à la structure polyionique de la lignine LS. De plus, les membranes faites avec de la lignine LS à haute porosité avec une stabilité élevée dans l'eau ont révélé de meilleures propriétés que le Nafion 117 généralement utilisé dans la pile DMFC [88]. Lima et coll. [4] ont utilisé pour la première fois les lignines lignosulfonates et

krafts (LS et KL) en tant que combustible en le convertissant directement en électricité dans une pile DCFC. Les deux lignines ont été mélangées avec du charbon actif commercial et leur structure a été modifiée par ajustement du pH. De cette façon, la lignine a servi à la fois d'électrode et de combustible. Une densité de puissance maximale de 25 mW/cm^2 a été atteinte par la cellule composée de LS + AC sous une température de $560 \text{ }^\circ\text{C}$. Compte tenu de la faible densité de puissance, ces auteurs ont déclaré qu'il faut une étude plus approfondie pour admettre une utilisation plus efficace de la lignine dans la pile DCFC. Récemment, Shewa et coll. [89] ont rapporté l'utilisation de la lignine LS prétraitée pour produire de l'électricité dans une pile à combustible microbienne (MFC). Ces auteurs ont pu obtenir une densité de puissance maximale de 248 mW/m^2 . Leurs résultats indiquent un point d'ancrage pour de nouvelles études basées sur l'utilisation de la lignine dans les piles à combustible microbiennes afin de produire de l'énergie propre. Jusqu'à aujourd'hui, la lignine utilisée dans presque tous les systèmes de piles à combustible exige de traitements préalables pour convertir la lignine en combustible approprié. Un système de pile à combustible qui utilise de la lignine sans un traitement chimique externe a été rapporté par Zhao et Zhu [5]. Pour ce faire, les auteurs ont indiqué l'utilisation de l'acide phosphomolybdique (PMo 12) comme porteur d'électrons et de protons dans l'anode d'une pile à combustible à biomasse (DBFC). Ils ont rapporté une densité de puissance nettement plus élevée que celle des MFC de Shewa [89].

Tous les résultats énumérés précédemment sont intéressants et prometteurs, car ces auteurs ont démontré la possibilité d'utiliser la lignine industrielle pour produire de l'énergie propre à basse et haute température. Cependant, des recherches supplémentaires sont nécessaires, les piles à combustible rapportées dans la recherche ci-dessus doivent encore être optimisées à travers des modélisations analytiques pour augmenter la puissance et comprendre les mécanismes et les phénomènes qui se produisent dans chaque compartiment (anodique et cathodique) de la pile à combustible.

2.2 Principe de fonctionnement des piles à combustible

2.2.1 Historique des piles à combustible

Il y'a un peu plus de deux siècles, les piles à combustible apparaissaient à la fois étranges et stimulantes. À cette époque, les travaux de recherche se basaient sur le développement fondamental de la technologie à travers l'élaboration de dispositifs expérimentaux et ne concernaient que quelques pionniers qui acceptaient de défricher ce domaine de recherche. Il est coutume de dire de prendre connaissance des études déjà réalisées par les prédécesseurs dans le but d'identifier les problèmes résolus et de ne point ignorer tous les phénomènes non maîtrisés. Cette pensée utile nous amène donc à voyager dans le temps et à explorer l'histoire.

En 1839 ; William Grove qui tire son inspiration des travaux de William Nicholson et Anthony Carlisle est reconnu comme celui qui a démontré pour la première fois le principe de fonctionnement de la pile à combustible à l'aide de son dispositif expérimental (figure 2.7) nommé « pile à gaz » ou « pile de Grove ».

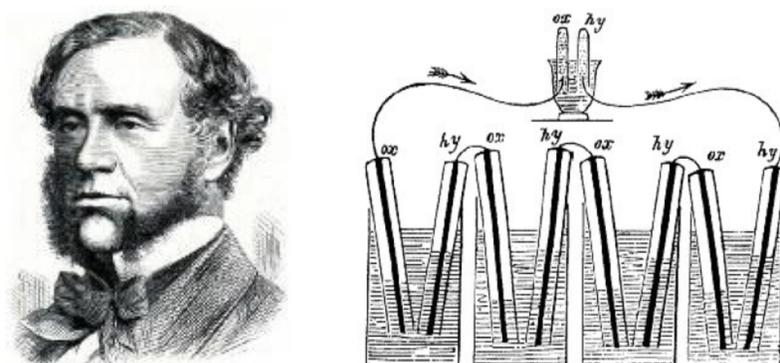


Figure 2.1 Portrait de William Grove avec son premier dispositif expérimental imaginé et alimenté avec de l'hydrogène.

La pile de Grove fonctionnait avec une électrode de platine immergée dans de l'acide nitrique et d'une électrode de zinc immergée dans du sulfate de zinc. Le système complet étant relié à ses extrémités à des volumes d'oxygène et d'hydrogène contenu dans des éprouvettes. Grove a pu générer un courant d'environ douze ampères sous une tension de 1,8 volt. En effet, il constata à l'aide d'un galvanomètre le passage d'un courant électrique dans le circuit et la diminution des

volumes d'hydrogène et d'oxygène dans les deux éprouvettes. Le courant électrique mesuré en fonction du temps faiblissait au fur et à mesure de la création d'un dépôt à la surface des électrodes et donc leur passivation. Le renouvellement des électrodes permettait ainsi de générer à nouveau un courant. C'est cet effet qui a permis à Grove de comprendre l'importance de la surface de contact entre les électrodes et les réactifs, sur la quantité du courant produite [90]. Malgré tous ces travaux expérimentaux, il y'avait toujours de la peine à trouver une explication théorique convaincante. C'est alors que Friedrich Wilhelm Ostwald l'un des fondateurs de la chimie physique, a pu fournir une partie importante de la compréhension théorique des piles à combustible. En 1889, Mond et son assistant Carl Langer ont effectué de nombreuses expériences en utilisant un gaz dérivé du charbon [91]. Le charbon était la source fossile disponible et les machines de cette époque ne convertissaient qu'une faible part de cette source d'énergie en travail (soit environ 10 % [92]). Ces deux chercheurs utilisaient des électrodes en platine mince et perforé et avaient de nombreuses difficultés avec les électrolytes liquides. Ils ont atteint 6 mA/cm^2 à $0,73 \text{ V}$ avec un rendement énergétique du système estimé à environ 50 %. De plus, en changeant le type d'électrodes, ils ont constaté pour la première fois l'importance de la nature du catalyseur sur la tension aux bornes de la pile, et la dissipation de la chaleur par la pile à travers les réactions chimiques. Toujours dans la même époque, Charles R. Alder Wright et C. Thompson [93] ont développé une pile à combustible semblable à celle de Mond et Carl. Ils rencontraient des difficultés à empêcher les gaz de s'échapper d'une chambre à l'autre. La fuite et quelques autres défauts de conception ont empêché leur pile d'atteindre leur objectif (obtenir une tension d'un volt). Wright et Thompson ont estimé que s'ils disposaient de plus de financement, ils pourraient créer une cellule plus robuste qui fournirait une électricité adéquate pour de nombreuses applications. Les deux scientifiques français Louis Paul Cailletton et Louis Joseph Colardeau sont parvenus à une conclusion similaire. Ils affirmaient que le processus électrochimique de la pile à combustible n'était pas pratique en raison de l'utilisation de métaux précieux [94]. Cet argumentaire fut soutenu par de nombreux articles publiés au cours de cette même période selon cette affirmation générale qui disait que le charbon était extrêmement bon marché, de sorte qu'un nouveau système avec une efficacité plus élevée ne ferait pas baisser les prix de l'électricité de manière importante. Étant donné que la science appliquée est toujours en quête de vérité et non d'imposition d'une conviction absolue, William W. Jacques [12] (travaux sur lesquels nous reviendrons dans la suite) n'a pas prêté attention à toutes ces critiques. Il a surpris ces prédécesseurs en construisant

une « pile au carbone » de 1,5 kW en 1896. De l'air a été injecté dans un électrolyte alcalin (KOH) maintenu à 450 °C pour réagir avec une électrode en carbone (graphite). Il a espéré atteindre un rendement électrique de 82 %, mais ce rendement était de 8 % après quelque temps de fonctionnement. Les étapes suivantes du développement de ce système sont principalement dues aux travaux de Francis Bacon³ sur les piles alcalines ; initialement développée dans le but d'utiliser des gaz produits par la combustion du charbon. Ces gaz de combustion n'étaient pas favorables pour la pile. Cependant, on observa des performances intéressantes lors du fonctionnement de la pile avec du dihydrogène [95]. Au début des années 1900, d'autres études se sont révélées avec un certain nombre de mélanges d'électrolytes moins réussis. C'est en 1921 que le Suisse Baur et ses collègues sont arrivés à une conception de piles à combustible incorporant un électrolyte de carbonate fondu ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$) qui est adsorbé dans une céramique poreuse. Leur pile fonctionnait à 800 °C et utilisait une anode en tige de fer et une cathode en oxyde de fer. Par la suite, O. K. Davtyan (1940) de l'Union soviétique a fait plusieurs expériences (changement de la composition de l'électrolyte) pour augmenter la conductivité et la résistance mécanique de ce même électrolyte. La plupart des conceptions n'ont pas donné les résultats escomptés. Par ailleurs, les travaux de Baur et de Davtyan ont contribué aux recherches préliminaires nécessaires pour les dispositifs actuels de piles à combustible à carbonate fondu (MCFC) et de piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Le principal moteur de développement de la pile à combustible a pris son envol à partir du milieu du XX^e siècle grâce au programme spatial et les besoins de l'armée américaine pendant la guerre du Vietnam. Les coûts de fabrication et d'exploitation élevés de ce dernier système à cette époque ont freiné sa commercialisation et celui-ci resta cantonné longtemps dans des applications très spécifiques (spatiales, militaires, etc.). Après les années 1980, la participation de grandes firmes au développement des MCFC s'est rapidement développée et des entreprises telles que Mitsubishi, Hitachi, Toshiba, Fuji, IHI et Siemens ont toutes apporté des contributions notables à l'exploitation à grande échelle et à longue durée de vie des MCFC. Quant à la pile à combustible à oxyde solide (SOFC), elle fut conçue

3 Francis Thomas Bacon (1904–1992), ingénieur anglais qui compte parmi les plus importants artisans du développement de la technologie pile alcaline à hydrogène (AFC : Alkaline Fuel Cell).

peu de temps après la MCFC avec l'introduction de l'électrolyte en zirconium stabilisé à l'yttrium (YSZ). Ce matériau a été développé pour la première fois par le physicien allemand Walter Hermann NERNST en 1897 pour la génération de lumière. En outre, il faut noter que les cellules MCFC et SOFC fonctionnaient avec des combustibles gazeux (H_2 , CH_4 , CO). Dans les années 2000, la pile fonctionnant au carbone (DCFC) utilisant des sels fondus et de l'oxyde solide pour transporter les ions entre les électrodes a suscité un regain d'intérêt et a vu de nombreux nouveaux chercheurs entrer dans le domaine. Cet attachement envers la pile DCFC était principalement dû en grande partie aux investissements des industriels. Le rêve de Jacques qui était de convertir l'énergie stockée dans le charbon sous une forme tellement plus utile à l'homme que la chaleur [92] commença à se concrétiser. Ainsi, on est parvenu à classifier les piles DCFC en fonction de l'électrolyte utilisé [14] :

les DCFC à hydroxyde fondu (de 500 °C à 600 °C),

- les DCFC à carbonate fondu (de 750 °C à 800 °C),
- les DCFC à oxyde solide (de 500 °C à 1000 °C).

En 2008, une nouvelle DCFC est apparue, la pile à combustible hybride à consommation directe de carbone (HDCFC). Cette pile combine à la fois les électrolytes à oxyde solide et à carbonate fondu. Ce n'est qu'une des nombreuses avancées récentes de la technologie DCFC. Il s'agit de l'œuvre du professeur John Irvine de l'Université de St Andrews, en collaboration avec le Laboratoire des sciences et technologies de la défense du Royaume-Uni [69, 96]. Ces auteurs ont dispersé des particules de carbone dans du carbonate fondu, améliorant les taux de réaction et détournant la recherche de l'utilisation de tiges de carbone comme anode et combustible dans les systèmes DCFC à carbonate fondu. Il a été constaté que le système à deux électrolytes améliorait l'oxydation du carbone, car le carbone était oxydé non seulement à la surface de l'électrode, mais également en suspension avec l'électrolyte. Dans un commentaire d'accompagnement, Dianxue Cao [96] de l'Université d'ingénierie de Harbin en Chine a été impressionné par les résultats ; il dit : « Cela améliore considérablement la compréhension de l'oxydation électrochimique du carbone solide dans les carbonates fondus ». Le carbone solide, provenant de sources telles que le charbon ou les plantes, est un combustible attrayant, car il a une densité énergétique élevée. Le professeur Irvine estime que les combustibles carbonés resteront une source d'énergie majeure à

l'avenir, mais qu'il doit être converti en électricité plus efficacement pour éviter d'augmenter les émissions de CO₂. Il ajoute en disant que : « Les piles à combustible au carbone offrent un rendement de conversion très élevé et, si elles sont mises en œuvre correctement, peuvent produire deux à trois fois la quantité d'énergie pour une quantité donnée de charbon par rapport à la production thermique conventionnelle ». En effet, une cellule HDCFC d'essai a été fabriquée en utilisant des matériaux SOFC conventionnels et un mélange eutectique de carbonate de lithium et de carbonate de potassium ; alimentée avec du combustible carboné (PMDF) [8]. Cette cellule dans laquelle le carbonate se décompose en O²⁻ et CO₂ a montré une tension en circuit ouvert élevée (environ 1,08 V à 750 °C). De plus, il a été exposé que la suspension du carbone dans le carbonate et l'utilisation d'une anode Ni/YSZ augmente la zone de réaction active en améliorant considérablement l'oxydation du carbone. Aujourd'hui encore, la recherche s'active pour mettre en place des systèmes de pile à combustible moins énergivore et moins polluant. Cependant, des limites ont été constatées entraînant un ralentissement de la technologie de pile à combustible DCFC que nous détaillerons dans la section 2.2.4.

2.2.2 Généralités

Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit directement l'énergie d'une entité chimique qui est en phase gazeuse, liquide ou solide en énergie électrique ou en chaleur à travers des réactions électrochimiques aux interfaces électrodes/électrolytes. La réaction électrochimique qui a lieu est composée de deux demi-réactions qui échangent entre elles des charges électriques sous forme d'électrons et d'ions. Le combustible utilisé est décomposé au cours de la demi-réaction dite d'oxydation. Il libère des électrons et produit ou reçoit des ions positifs ou négatifs, le sens de cet échange dépend de la charge électrique de ceux-ci. Le comburant qui est le plus souvent l'air ou l'oxygène de l'air se combine avec les électrons issus de l'oxydation du combustible pour recevoir ou produire les ions précédemment cités. Cette deuxième demi-réaction est nommée réduction. Le processus complet (présenté schématiquement sur la figure 2.2) est appelé réaction électrochimique. On note que les produits formés peuvent être de nature différente.

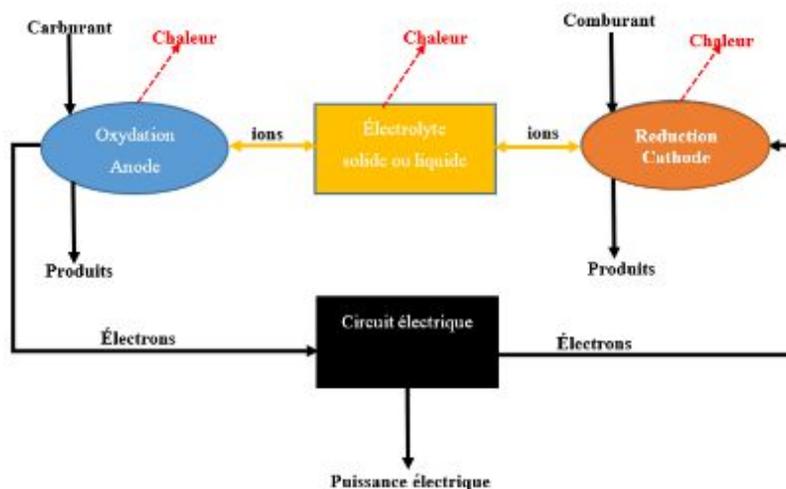


Figure 2.2 Échange d'énergie et de matière entre une pile à combustible et son environnement. Les produits de chacune des demi-réactions (oxydation et réduction) sont présentés. De manière simpliste, les productions de chaleurs sont dues ici à l'effet joule issu du transfert des ions au travers de l'électrolyte et du passage du courant à travers les électrodes (anode et cathode)

Par comparaison, dans une machine à combustion (interne ou externe) « traditionnelle », la réaction de combustion a lieu au sein d'un mélange gazeux homogène porté à une température élevée (combustion rapide) [97]. C'est la chaleur produite par cette réaction, disponible à cette température élevée qui est convertit en travail mécanique puis en énergie électrique, comme présenté schématiquement sur la figure 2.3. En revanche, la pile à combustible convertit différemment en électricité l'énergie issue du même processus chimique. Elle entretient en son sein deux demi-réactions (oxydation et réduction) à l'interface électrode/électrolyte pour produire de l'énergie [98]. On note que ces deux demi-réactions sont entretenues à la surface de deux électrodes placées de part et d'autre dans un électrolyte.

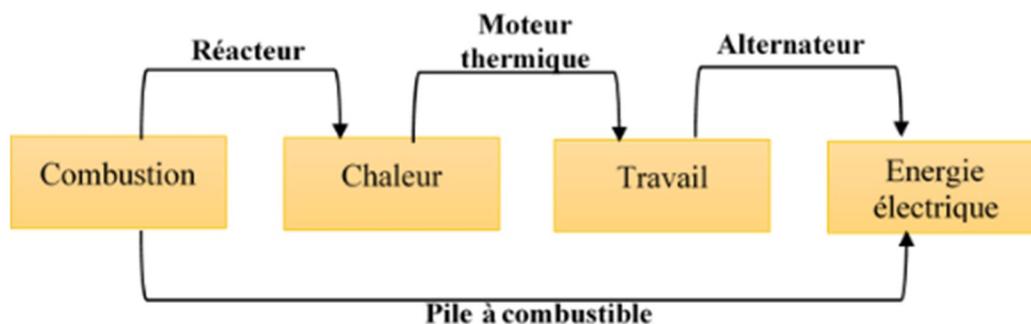


Figure 2.3 Comparaisons entre une pile à combustible et une machine classique de génération d'électricité.

L'énergie électrique est obtenue en faisant transiter par des chemins différents les électrons et ions échangés entre ces deux réactions (figure 2.4) :

- les électrons circulent dans un circuit électrique externe à la pile et servent à produire le courant électrique recherché. Le sens de circulation des électrons se fait de l'anode vers la cathode ;
- les cations ou les anions traversent le milieu électrolyte dans le sens imposé par leur charge électrique.

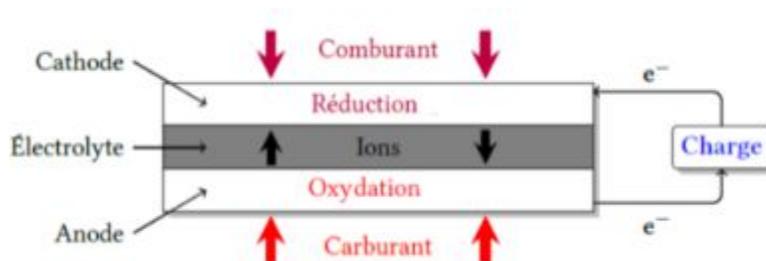


Figure 2.4 Représentation schématique d'une pile à combustible

Différents couples carburant/comburant affectés à différents types d'électrolytes peuvent être utilisés dans une pile à combustible. Cela entraîne l'existence de plusieurs technologies de piles à combustible [14, 21], qui seront développées par la suite.. On note que certains spécialistes [99-104] affirment que la pile à combustible présente des performances supérieures à celles de machines classiques qui sont limitées par le rendement de CARNOT³.

Les piles à combustible peuvent fonctionner en continu grâce à l'alimentation en combustible à l'anode et en comburant à la cathode ; elles offrent des atouts par rapport aux méthodes conventionnelles de production d'électricité, telles que des rendements élevés avec chaleur et électricité combinées (cogénération ou trigénération - chauffage, refroidissement et électricité, systèmes offrant des rendements approchant 90 %), des densités d'énergie élevée, une facilité d'installation, de faibles émissions de particules et de gaz, un bruit sonore réduit.

2.2.3 Grandeurs caractéristiques

La majorité des méthodes utilisées reposent en réalité sur les gradients de potentiel chimique, de pression et de température pour convertir d'abord l'énergie chimique en énergie cinétique qui est ensuite convertie en énergie électrique. Toutes les grandeurs caractéristiques d'une pile à combustible énumérées ici proviennent de l'ouvrage de Bard et de Faulkner [105]. Les piles à combustible génèrent de l'électricité par réaction électrochimique du combustible et ne sont pas limitées par le cycle de Carnot. La quantité totale d'énergie disponible pour produire de l'électricité est connue sous le nom d'énergie libre de Gibbs. L'énergie libre de Gibbs pour une réaction d'oxydation du combustible est donnée par :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{Eq. 2-1})$$

ΔH est l'enthalpie de la réaction d'oxydation du combustible, ΔS est le terme d'entropie et T est la température de conversion isotherme à laquelle la réaction se produit. Seule l'énergie libre (ΔG) de la réaction d'oxydation du combustible est disponible pour la conversion en électricité, le reste étant consommé par la variation d'entropie. La tension en circuit ouvert ou tension réversible (E_{rev}) de la cellule est liée par l'énergie libre (ΔG) de la réaction d'oxydation du combustible par la relation suivante:

$$E_{\text{rev}} = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Avec n le nombre d'électrons transférés dans la réaction électrochimique de la pile à combustible et F la constante de Faraday (c'est-à-dire la charge électrique d'une mole d'électrons⁴). Les tensions réversibles des différentes réactions d'oxydation du combustible sont données dans le tableau 2.4. D'autres grandeurs telles que le rendement théorique, la puissance électrique produite, les densités de courant, les surtensions et le facteur d'utilisation du combustible sont détaillées ci-dessous.

2.2.3.1) Rendement thermodynamique

⁴ Charge égale au produit du nombre d'Avogadro N_A par la charge élémentaire de l'électron e : $F = N_A \times e = 6,022 \cdot 10^{23} \times 1,602 \cdot 10^{-19} = 96\,485 \text{ C/mol}$.

Le rendement thermodynamique (maximale) d'une pile à combustible sur la base de tout le combustible utilisé est défini comme le rapport entre l'énergie libre (ΔG) et l'enthalpie (ΔH) de la réaction d'oxydation du combustible:

$$\eta_{Fth} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \left(1 - \left(\frac{T\Delta S}{\Delta H}\right)\right) = \frac{-nFE_{rev}}{\Delta H} \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Le rendement thermodynamique de la pile à combustible augmente ou diminue avec la température selon que ΔS est positif ou négatif (tableau 2.4), il varie avec le type de réaction d'oxydation du combustible.

Tableau 2.4 Propriétés thermodynamiques (tensions réversibles et efficacités thermodynamiques) de différentes réactions d'oxydation du carburant

Réaction	n	$-\Delta H_{500} \quad ^\circ\text{C}$ (kJ/mol)	$-\Delta G_{500} \quad ^\circ\text{C}$ (kJ/mol)	E_{rev} (V)	η_{Fth} (%)	
					25 °C [106]	500 °C
$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$	2	268,69	168,65	0,87	83	63
$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$	2	110,77	180,05	0,93	124	162
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	4	394,12	396,62	1,02	100	100
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}_2$	2	283,34	209,44	1,08	91	74
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	8	799,81	800,54	1,04	92	100

Par exemple, pour le carbone, le méthane, l'hydrogène et le monoxyde de carbone, les rendements thermodynamiques des piles à combustible sont respectivement de 100 %, 100 %, 63 % et 74 % à 500 °C [106] en fonction de l'enthalpie de la réaction d'oxydation du combustible. La figure 2.5 montre la variation du rendement théorique en fonction de la température de fonctionnement de diverses piles à combustible.

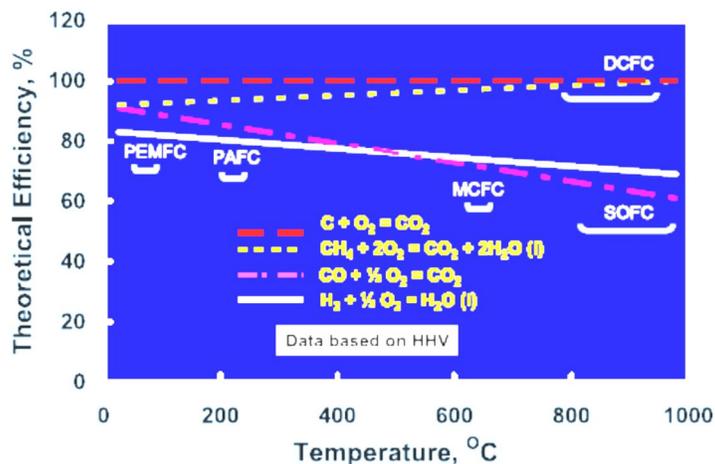


Figure 2.5 Rendements théoriques de différents carburants calculés à partir de l'énergie libre de la réaction d'oxydation du carburant en fonction de la température. Différents types de piles à combustible et leur régime de température de fonctionnement sont aussi présentés comme une indication de leur rendement théorique pour un combustible particulier [14].

Selon la figure 2.5, il serait avantageux d'un point de vue thermodynamique de faire fonctionner les piles à combustible soit au méthane (à température élevée), soit au carbone afin de maximiser le rendement global de la pile. Une oxydation directe du méthane dans des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) à haute température a en effet été rapportée [107-109]. Cependant, le reformage à sec ou l'oxydation électrochimique directe du méthane dans une pile SOFC a une efficacité de conversion très médiocre et conduit également au dépôt de carbone sur l'anode [107, 109, 110]. Pour reformer intériorieurement le méthane, une grande quantité de vapeur (rapport vapeur / carbone supérieur à 2,5) doit être introduite dans l'empilement des piles à combustible. Cela réduit potentiellement l'efficacité et augmente considérablement la complexité du système. Il est clair que les piles à combustible ne fonctionnent pas à leur efficacité théorique maximale. Lorsque la cellule est sous charge, les pertes internes ou les surtensions qui en résultent provoquent la réduction de la tension à circuit ouvert ou tension réversible (E_{rev}) en une autre tension de fonctionnement appelé la tension d'opération ou « familièrement » la tension aux bornes de la pile notée E.

2.2.3.2) Puissance électrique produite.

L'effet recherché à travers la réaction électrochimique dans le cas de la pile à combustible est la production d'énergie électrique, de chaleur et de produits de réaction. La pile étant alimentée en

continu par du combustible et du comburant), elle produit une puissance électrique continue elle aussi, qui s'écrit simplement :

$$W_e = E \times I \quad (\text{Eq. 2-4})$$

avec E la tension électrique aux bornes de la pile [en Volt] et I l'intensité électrique [en Ampère] que celle-ci débite. Tout ce qui suit montre l'expression algébrique de ces deux grandeurs issues de phénomènes électrochimiques.

2.2.3.3) Densité de courant

Pour une pile à combustible, l'intensité I est égale au débit de charges portées par les ions transitant à travers l'électrolyte. Les deux demi- réactions (oxydation, réduction) se déroulent à l'interface électrode / électrolyte autour de la surface de réaction S. Il est plus pratique de comparer les performances de piles en normalisant l'intensité électrique produite I [A] avec la surface de réaction S :

$$I = \int \int_S \mathbf{i} \cdot d\mathbf{S} \Rightarrow \langle i \rangle = \frac{I}{S} = \mathbf{j} \quad (\text{Eq. 2-5})$$

Avec j la densité surfacique de courant électrique, généralement exprimé en A/cm², grandeur locale définie à un endroit donné de la surface de réaction notée S.

La densité de courant j, constitue un paramètre cinétique de performance pour une pile à combustible, car elle représente l'intensité surfacique moyenne des échanges de charges. Nous allons aborder dans ce qui suit la problématique de la détermination de la tension électrique aux bornes de la pile.

2.2.3.4) Tension en circuit ouvert

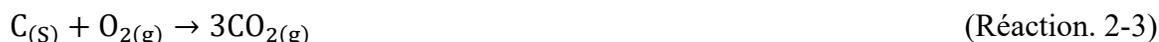
Hormis la densité de courant, la tension E aux bornes de la pile est aussi une grandeur à considérer dans l'expression (2.4) de la puissance produite. Cette tension E peut être considéré comme la tension réversible, la tension maximale ou encore de tension en circuit ouvert dans le cas où la pile ne produit pas de courant. Cette différence de potentiel n'est tributaire que du couple oxydant/réducteur de la pile. Pour mieux appréhender le principe, faisons une illustration. Ainsi, l'exemple que nous proposons correspond notamment au fonctionnement d'une pile à combustible à consommation directe de carbone (DCFC) utilisant du carbonate fondu comme électrolyte et formé par l'union de la réaction d'oxydation du carbone (qui joue ici le rôle de réducteur) :



avec celle de la réaction de réduction du CO_2 (l'oxydant) au contact du dioxygène :



La réaction globale se résume de manière suivante:



Pour la réalisation de la réaction d'oxydation, plaçons une électrode de graphite dans une solution de carbonate fondu (ions CO_3^{2-}) et dont la présence du gaz CO_2 est stable (figure 2.6).

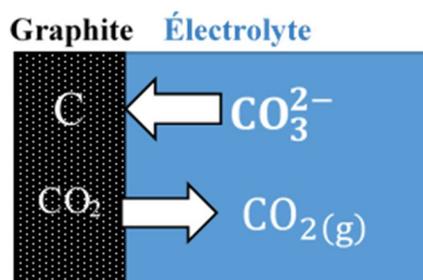


Figure 2.6 Représentation schématique de l'anode d'une pile DCFC à carbonate fondu

Au contact de l'électrode, l'atome de carbone s'oxyde selon la réaction (2-1), le gaz CO_2 passant en solution et les électrons circulent à travers l'électrode de graphite. Étant donné que le circuit électrique est ouvert, les électrons ne peuvent pas transiter jusqu'à l'autre électrode (la cathode) et l'anode accumule une charge électrique jusqu'à atteindre un potentiel d'équilibre (V_a). Ce potentiel représente l'équilibre entre l'énergie électrique stockée dans l'électrode de graphite et les potentiels chimiques de la solution de carbonate fondu. Le potentiel chimique de l'élément carbone s'exprime selon l'expression :

$$\mu_C = \mu_C^0 + RT \ln a_C \quad (\text{Eq. 2-6})$$

avec μ_C^0 le potentiel standard⁵ du composant considéré, R la constante des gaz parfaits, T la température et a_C l'activité chimique de ce même composant.

⁵ On considère la pression standard de 1 bar et la température standard de 25 °C.

De l'autre côté de l'électrode, le potentiel chimique du CO₂ dans la solution s'exprime d'une manière similaire :

$$\mu_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2}^0 + RT \ln a_{\text{CO}_2} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

Ainsi, l'énergie électrique stockée est calculée en faisant le produit de la charge par le potentiel électrique V, on obtient finalement l'expression [Eq. 2-8]:

$$n. F. V_a = \underbrace{\mu_{\text{C}}^0 - \mu_{\text{CO}_2}^0}_{\Delta\mu^0} + R. T. \ln \left(\frac{a_{\text{C}}}{a_{\text{CO}_2}} \right) \quad (\text{Eq. 2-8})$$

Où n définit plus haut est dans ce cas précis égal à 4, n. F. V_a représente la quantité d'énergie électrique stockée dans l'électrode et Δμ⁰ la différence de potentiel chimique du carbone et du CO₂ en solution. L'expression du potentiel de l'électrode du côté anodique nous permet de formuler la loi de NERNST [111, 112]:

$$V_a = \frac{\Delta\mu^0}{\underbrace{n.F}_{V_a^0}} + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{C}}}{a_{\text{CO}_2}} \right) \quad (\text{Eq. 2-9})$$

La valeur du potentiel standard V_a⁰ est plus connue en tant que potentiel redox du couple oxydant/réducteur (CO₂/C). Le potentiel du côté cathodique V_c peut aussi être déterminé en appliquant la même loi que précédemment. Ainsi, pour calculer la tension électrique d'équilibre de la pile (E_{rev}), il suffit de faire la différence entre les potentiels électriques des deux électrodes lorsque le courant produit est nul (V_c – V_a).

2.2.3.5) Surtensions

Les potentiels électriques que nous venons d'exprimer concernent le cas d'un système en équilibre dont le circuit externe de la pile n'est pas fermé. La fermeture du circuit électrique permettra la circulation des charges d'une électrode à l'autre. On se retrouve dans une situation de déséquilibre dans chaque compartiment de la pile. Ainsi, la tension électrique réellement mesurée sera différente du potentiel d'équilibre. Cela est dû à des variations de potentiels aux électrodes appelées surtensions. Les valeurs de ces surtensions seront principalement dépendantes du courant I produit. Les principales surtensions au sein d'une pile à combustible peuvent être rangées dans trois catégories différentes qui sont décrites en dessous.

- **Pertes d'activation (1)**

Le premier phénomène de dissipation d'énergie stipule que toute réaction chimique réelle ne peut s'effectuer sans une consommation d'une énergie dite d'activation dont la notion a été introduite en 1889 par le scientifique suédois Svante August Arrhenius [113]. Cette énergie peut être définie comme celle nécessaire à un « rapprochement » suffisant des molécules de réactifs et une entité hypothétique appelée le complexe activé afin que démarre le processus réactionnel. En résumé, une situation d'équilibre dans laquelle aucune intensité électrique n'est produite correspondra à un potentiel électrique d'équilibre à l'anode et à la cathode. Le passage de courant entre les deux électrodes va créer un déséquilibre et induire l'apparition de surtensions. Le potentiel électrique à l'anode par exemple, devient $V_a + \eta_c$. À la cathode au contraire, on a $V_c - \eta_c$ de telle manière que la tension aux bornes de la pile devienne :

$$E = (V_c - \eta_c) - (V_a + \eta_a) = \underbrace{V_c - V_a}_{E_{rev}} - \underbrace{(\eta_c + \eta_a)}_{\eta_{act}} \quad (\text{Eq. 2-10})$$

Avec η_a la surtension d'activation à l'interface anode / électrolyte et η_c la surtension d'activation à l'interface cathode / électrolyte. D'un point de vue cinétique, les relations liant la densité de courant produite et les surtensions aux deux électrodes sont celles de BUTLER-VOLMER [111, 112] dont l'allure de la courbe courant en fonction de la surtension est habituellement logarithmique.

- **Pertes ohmiques (2)**

L'augmentation du courant produit va créer des effets résistifs au cours de son passage au travers des matériaux constituant le système. L'effet de cette résistance est une chute ohmique qui s'établit selon l'équation 2-11.

$$\eta_{Ohm} = R \cdot I \quad (\text{Eq. 2-11})$$

R étant la résistance électrique globale du système en tenant compte de la résistance des électrodes, du comburant, du combustible, de la résistance de l'électrolyte et des interconnexions. Elle augmente linéairement avec la densité de courant. Par effet Joule [114], une puissance thermique sera dissipée en chaleur au sein de la pile et donc prélevée sur la puissance électrique W_e .

$$\dot{Q}_{ohm} = \Pi_{ohm} \cdot I = R \cdot I^2 \quad (\text{Eq. 2-12})$$

On note qu'il est plus aisé de déterminer la valeur de la résistance R dans le cas de la modélisation d'un système électrochimique par rapport aux autres paramètres de surtensions.

- **Pertes par diffusion (3)**

Une autre perte que l'on peut constater au sein des piles à combustible est due aux transports de masse des réactifs pour atteindre les sites de réaction. En effet, ce transport peut causer des frottements de fluides et donc une dissipation d'énergie. L'impact de ces pertes n'est observable que pour des courants élevés. Ces pertes, souvent appelées pertes par concentration ou pertes par diffusion sont très difficiles à estimer ; des simulations complexes d'écoulements des fluides et de phénomènes de diffusions étant généralement nécessaires à cette tâche. Cependant, il est possible de représenter l'effet des pertes par concentration sur les potentiels d'électrodes en introduisant la notion de densités de courant dites « limites », notées I_{max} . À cette valeur de courant limite, les potentiels électriques chutent rapidement. La surtension résultante (η_{concn}) peut s'écrire pour chaque électrode sous la forme suivante [Eq. 2-13] :

$$\eta_{diff}(I) = \alpha_{diff} \cdot \ln\left(1 - \frac{I}{I_{max}}\right) \quad (\text{Eq. 2-13})$$

Les valeurs du courant I_{max} (densité de courant limite) et de la pente α_{diff} relatives à chacune des électrodes peuvent être tirées des résultats expérimentaux. La surtension de concentration causée par la diffusion des espèces électro-actives peut encore s'écrire selon l'équation 2-14 à travers la loi de FICK :

$$\eta_{diff} = \frac{RT}{nF} \sum_{i=1}^n v_i \ln\left(\frac{C_i^S}{C_i^B}\right) \quad (\text{Eq. 2-14})$$

Il est possible par identification de dire que :

$$\frac{C_i^S}{C_i^B} = 1 - \frac{I}{I_{max}} \quad (\text{Eq. 2-15})$$

$$\alpha_{diff} = \frac{RT}{nF} \cdot \sum_{i=1}^n v_i \quad (\text{Eq. 2-16})$$

On note que v_i est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i . La concentration en vrac de l'espèce i (C_i^B) peut se déterminer selon la loi de Henry : $C_i^B = K_i \times P_i$. On note que K_i est la constante de la loi de Henry. Les constantes de la loi de Henry ont été ajustées à une expression de type Arrhenius par Wilemski [115] en utilisant les données de solubilité de Broers [116].

2.2.3.6) Courbe de polarisation

En soustrayant à la tension maximale les différentes surtensions présentes aux électrodes d'une pile à combustible, on peut exprimer la tension à ses bornes sous la forme :

$$E(I) = E_{rev} - \underbrace{(\eta_{act,a}(I) + \eta_{act,c}(I))}_{\text{Activation}} - \underbrace{R \cdot I}_{\text{Chute ohmique}} - \underbrace{(\eta_{diff,a}(I) + \eta_{diff,c}(I))}_{\text{Diffusion}} \quad (\text{Eq. 2-17})$$

2-17)

La courbe représentative de la tension E en fonction du courant I est généralement appelée courbe de polarisation de la pile. Nous avons présenté sur le graphique 2.7 l'évolution standard d'une courbe de polarisation d'une pile à combustible, en y faisant apparaître clairement les différentes zones correspondantes à la prédominance de chacun des trois phénomènes de surtensions vues précédemment. Sur l'axe vertical principal de cette figure 2.7 est tracée la tension de fonctionnement de la cellule et le rendement en tension. Sur l'axe vertical secondaire est tracée la densité de puissance (produit de la tension nette de la pile et de la densité de courant). La densité de courant est indiquée sur l'axe horizontal.

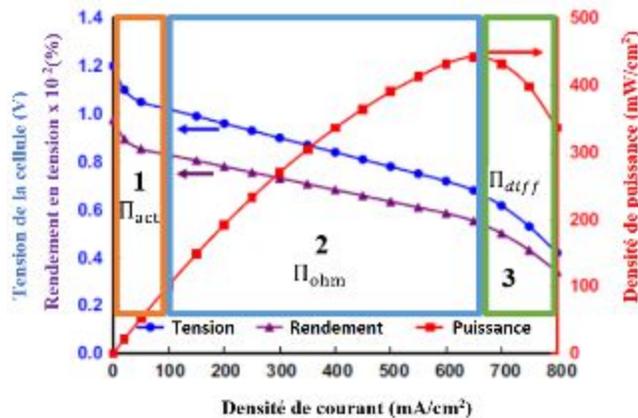


Figure 2.7 Allures typiques d'une courbe de polarisation de pile à combustible. La première zone notée 1 correspond à de faibles densités de courant. La partie 2 montre une décroissance quasi linéaire issue d'une prédominance des surtensions ohmiques. Pour des courants élevés, la tension aux bornes de la pile chute brutalement du fait des pertes par diffusion (zone 3).

La valeur de la tension maximale (courbe en bleu de la figure 2.7) de 1,2V pour une densité de courant nul correspond bien entendu à la tension en circuit ouvert. On note que la connaissance

de cette seule courbe de polarisation permet de calculer les différentes surtensions et rendements d'une pile à combustible. On peut toujours constater sur la figure 2.7 que la densité de puissance (courbe en rouge) atteint une valeur crête de 442 mW/cm^2 à une densité de courant de 650 mA/cm^2 . Cependant, le rendement en tension (violet) continue de baisser avec l'augmentation de la densité de courant. La densité de puissance est fonction de la conception de la pile et des matériaux utilisés, des réactions d'oxydation du combustible ou de réduction d'oxydant et du transfert d'ions et d'électrons à travers les matériaux (électrodes / électrolyte) à la température de fonctionnement de la pile à combustible. Un autre aspect intéressant à noter sur cette courbe de polarisation est le suivant : à des densités de courant de 600 mA/cm^2 et 700 mA/cm^2 , la valeur de la densité de puissance est de 432 mW/cm^2 , mais les rendements en tension correspondants sont respectivement de 58,5 % et 50 %. Par conséquent, il est judicieux de faire fonctionner la pile à 600 mA/cm^2 , ce qui serait avantageux pour prolonger la durée de vie de la pile à combustible. Par ailleurs, il existe un compromis à faire entre la densité de courant et le rendement en tension de la pile.

2.2.3.7) *Facteur d'utilisation*

En plus des surtensions, le facteur d'utilisation du combustible (FU) est un autre paramètre qui peut limiter la performance de la pile à combustible. On note que le facteur d'utilisation est le rapport entre le combustible réellement utilisé pour la production d'énergie électrique et le combustible total consommé ; il varie considérablement en fonction de la conception de la pile, des paramètres d'opération (température et pression). Ainsi, il est pratiquement difficile de faire fonctionner une pile à combustible avec une utilisation de combustible supérieure à 90 %, car il peut avoir des fuites et un passage d'une fraction de combustible de l'anode vers le compartiment cathodique sans toutefois participer à la réaction d'oxydoréduction. De plus, une dilution croissante entre les combustibles gazeux (H_2 , CH_4 , CO) et les gaz produits est souvent présente dans les canaux de distribution (entrée/sortie), conduisant à des limitations cinétiques des réactions anodique et cathodique. Cependant, le combustible gazeux non réagi peut être recyclé vers le flux de gaz entrant [117] du système de pile à combustible ou peut être utilisé en aval dans un turbogénérateur (gaz/ vapeur) [117, 118] ou dans une chambre de combustion pour la production combinée de chaleur et d'électricité [119]. Malheureusement, toutes ces approches ne sont pas nécessairement idéales, car elles ajoutent de la complexité au système et peuvent conduire à l'utilisation non efficace du combustible dans des sous-systèmes (par exemple, la combustion pour la produc-

tion de chaleur ou de vapeur). Par ailleurs, il est possible de trouver une solution appropriée en ce qui concerne l'utilisation du combustible. En effet, les piles à combustible à consommation de carbone (DCFC) présentent un net avantage par rapport aux systèmes de pile à combustible existants, car un combustible solide peut être facilement séparé des déchets gazeux. Cela pourrait à priori simplifier la conception du système et augmenter l'utilisation du combustible à plus de 90 %. Alors, il y'a un intérêt à se pencher sur les piles à combustible qui consomment directement le carbone ou ses dérivées dont l'effet sur le rendement électrique globale peut être bénéfique par rapport aux piles utilisant du gaz ou du liquide comme combustible. Les différentes piles DCFC doivent donc être connues et la section ci-après donne un aperçu de cette technologie.

2.2.4 Description des piles à combustible à consommation directe de carbone (DCFC)

2.2.4.1) DCFC à hydroxyde fondu

La première DCFC à hydroxyde fondu fut fabriquée en 1896 par W.W Jacques est [120]. La conception de Jacques présentait des taux de dégradation élevés en raison de la formation de carbonates dans l'électrolyte et de la contamination chimique causée par des impuretés dans les barres de carbone (graphite et charbon) utilisées à la fois comme combustible et matériau anodique d'où le rendement de 8 % qu'il a pu obtenir.

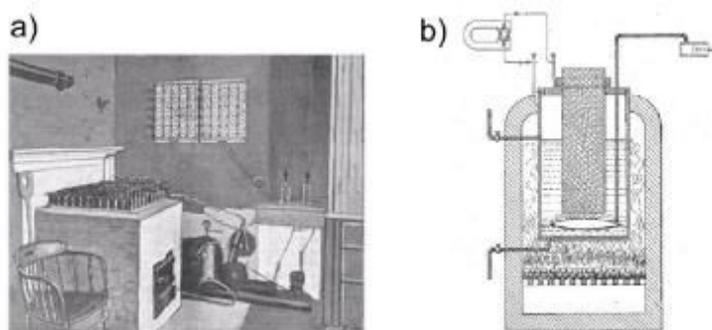


Figure 2.8 Dessins de la pile à combustible au carbone de William W. Jacques extrait dans [121] ; a) un empilement de piles à combustible, b) une pile à combustible unique

Ainsi, cela fut une contrainte majeure qui a freiné sa commercialisation. Néanmoins, ce type de DCFC offre certains avantages liés aux propriétés de l'électrolyte. En effet, les hydroxydes ont des points de fusion basse et des propriétés de conductivité ionique relativement élevées, de sorte qu'ils permettent à la cellule d'utiliser des matériaux moins onéreux et bien sûr de fonctionner à des températures relativement basses (inférieures à 500° C). Le fonctionnement de la pile DCFC d'hydroxyde fondu se résume aux différentes réactions qui se produisent dans chaque compartiment (figure 2.9).

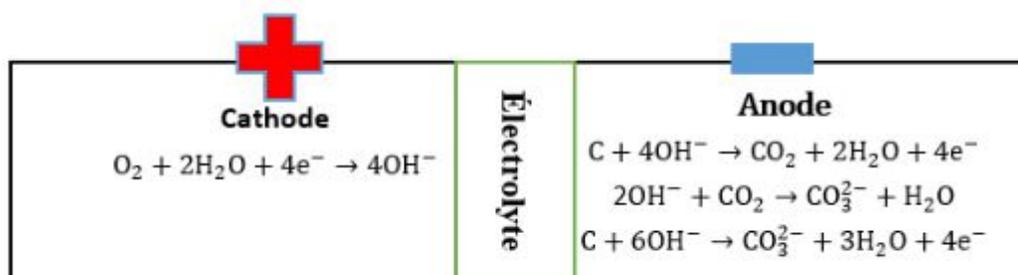


Figure 2.9 les différentes réactions se produisant aux interfaces électrodes (anode et cathode) et électrolyte d'une pile DCFC à hydroxyde fondu

En effet, la figure 2.9 montre les principales réactions à l'anode et à la cathode dans la pile DCFC à hydroxyde fondu. Le carbone est oxydé à l'anode selon la réaction (2-4).

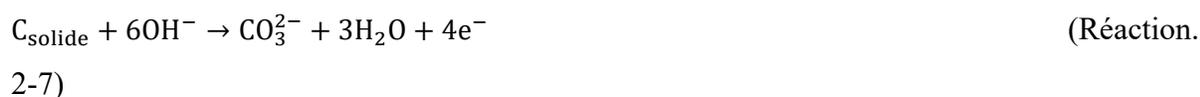


Les ions hydroxydes sont produits à la cathode à travers la réduction de l'oxygène :



En tant que l'une des piles à consommation de carbone les plus anciennes, les DCFC à hydroxyde ont reçu peu d'attention au cours des dernières décennies, car la détérioration de l'hydroxyde en carbonate devient un problème technique majeur affectant la performance dans le

temps de la pile. Le carbonate peut être formé soit par une réaction chimique, soit par une réaction électrochimique:



Étant donné que la science dans son ensemble est toujours dans une quête perpétuelle de savoir et de connaissances afin de repousser les limites, certains scientifiques [122, 123] ont tenté sans succès de réduire la formation du carbonate en adoptant des additifs (SiO_2 , As_2O_3 , MgO) et des oxyanions (pyrophosphate et le persulfate). Par la suite, il a été constaté expérimentalement que la concentration d'eau dans l'électrolyte peut considérablement empêcher la formation d'ions carbonate dans les électrolytes d'hydroxyde de sodium [20]; elle semble augmenter également la conductivité ionique de l'électrolyte fondu et aide à réduire la corrosion des composants métalliques [124]. Un exemple réussi de pile DCFC à hydroxyde fondu (figure 2.10) a été démontré par Scientific Applications and Research Associates Inc (SARA) [20].

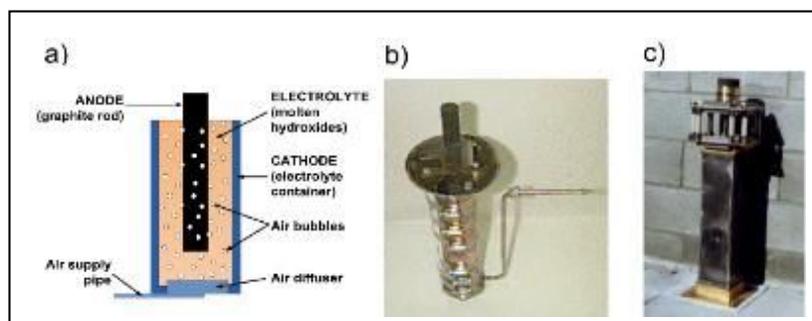


Figure 2.10 Schémas de la conception de la pile à combustible au carbone direct de SARA avec une chambre à électrolyte ; a) schémas de pile à combustible, b) vue du prototype avec une surface anodique de 26 cm^2 et c) 300 cm^2 .

Après ce test réussi, on pense que la forte concentration d'eau déplace l'équilibre chimique des réactions (2-6) et (2-7) vers la gauche empêchant la formation de carbonate. Malgré un fort intérêt pour la recherche sur les DCFC à base d'hydroxyde [125, 126], il y'a une exigence

d'améliorer d'abord la stabilité de l'hydroxyde pour des applications pratiques. De plus, Kacprzak [127] fait remarquer que hormis la formation de carbonate dans la DCFC à hydroxyde fondu ; la nature du combustible exerce une influence non négligeable sur la performance de la pile. C'est ainsi qu'il a utilisé plusieurs types de combustibles dans une pile DCFC contenant un mélange binaire d'hydroxyde fondu (90 % NaOH - 10 % LiOH en proportion molaire) ; il mentionne que la densité de puissance décroît en fonction des impuretés ou des matières volatiles présentes dans le combustible. La meilleure performance maximale est atteinte avec du charbon (spécifiquement de la houille) composé en proportion massique de 78,5 % de carbone, 4,6 % d'hydrogène, 1,3 % d'azote, 0,89 % de soufre, 10,11 % d'oxygène et dont la surface spécifique est de 6,6 m²/g. Cependant, le temps de fonctionnement demeure moins long et les densités de puissance restent faibles (soient au maximum 38,6 mW/cm²).

2.2.4.2) DCFC à carbonate fondu

Face aux difficultés énumérées ci-dessus, l'hydroxyde fondu fut remplacé par du carbonate pur par Broers [128], mais cela n'était qu'une extension des explorations antérieures (temps de fonctionnement faible dû à la dégradation des matériaux d'électrode et à la corrosion..). Pourquoi donc s'intéresser au carbonate fondu? Tout simplement parce que les carbonates fondus par rapport aux hydroxydes fondus offrent une conductivité ionique plus élevée [129] ; ils peuvent catalyser facilement l'oxydation du carbone et ses dérivés [130], ils ont un bon degré de stabilité dans les atmosphères contenant du CO₂ pouvant se solubiliser dans le carbonate [131, 132]. Cependant, en raison du point de fusion plus élevé des carbonates [133], la température de fonctionnement de la pile à combustible à carbonate fondu est quelque peu plus élevée que pour les systèmes à base d'hydroxyde, typiquement entre 600 °C et 850 °C [134-136].

En effet, la composition de l'électrolyte en carbonate fondu est un facteur important, car elle détermine les températures de fusion et de surcroît la température de fonctionnement de la pile. On constate au moyen d'observations que les mélanges binaires ou ternaires de carbonates permettent une température de fonctionnement plus basse que les composés de carbonates pris individuellement. Parmi les mélanges binaires, Li₂CO₃-K₂CO₃ a été premièrement utilisé comme électrolyte pour les DCFC, car sa température de fusion est inférieure à 550 °C. De surcroît, il a été démontré à petite échelle, qu'il est possible de faire fonctionner un système de pile à combustible à carbonate fondu sur des combustibles au carbone solide avec une efficacité électrique aussi élevée que 80 % et d'un facteur d'utilisation du combustible de 100 % [7, 137-140].

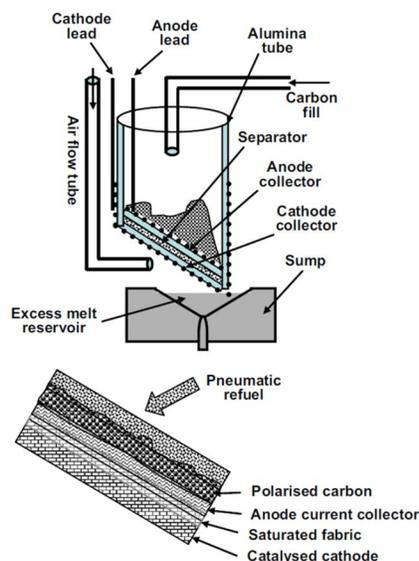


Figure 2.11 Représentation schématique de la configuration d'une pile DCFC inclinée

La figure 2.11 illustre une conception proposée par Cooper et coll.[139, 141, 142]. Le combustible carboné sous forme de fines particules est fourni en mélanges avec un électrolyte en carbonate fondu. La conception inclinée non conventionnelle permet de drainer l'excès d'électrolyte fondu (empêchant la cathode d'être inondée par l'électrolyte lorsque le combustible est consommé) et de recharger en permanence la cellule avec une suspension du carbonate fondu [141]. D'autres designs ont également été testés [122] [135, 136, 143]. Ces conceptions offrent une plus grande simplicité, mais sont susceptibles d'avoir des inconvénients analogues aux conceptions testées par Zecevic et coll. [122]. Le développement de ces systèmes a bénéficié d'une meilleure compréhension sur l'effet de la corrosion des métaux dans les carbonates par rapport aux hydroxydes [144] et de la plus grande quantité d'informations disponibles sur le fonctionnement à long terme des piles à combustible à carbonate fondu [145, 146]. En effet, Peelen et coll.[147] et Cherepy et coll.[134] ont utilisé un mélange eutectique de carbonate binaire (62/38 mol % Li-K ou 32/68 mol % Li-K) dans leurs études. Une variété de sources de carbone dérivées du pétrole, du méthane et du charbon ont été testées, et ces DCFC ont généré une densité de courant de 50 à 125 mA/cm² à une tension de cellule de 0,8 V à 800 °C [134]. En 2010, une densité de puissance de 187 mW/cm² a été signalée à partir du coke de pétrole par Chen et coll.[148]. Leur pile était constituée d'un électrolyte en carbonate fondu (Li₂CO₃-K₂CO₃-Al₂O₃ avec des rapports massiques de 1,05 : 1,2 : 1), d'une anode en carbone et d'une cathode en oxyde de nickel lithié. On note aussi que les chercheurs ont fourni des efforts pour réduire la température de fonctionnement

des DCFC à carbonate fondu. Ainsi, R Weaver et son équipe [149] ont conçu une DCFC en utilisant un eutectique ternaire de carbonate fondu (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3) comme électrolyte tout en sachant que les polluants formés par le combustible (cendre et sulfure) à travers la réaction peuvent se dissoudre dans cette solution ionique. En plus des travaux de Weaver, Kouchachvili [24] a également développé une DCFC constituée d'un mélange ternaire de carbonate dont la composition est de 43,4 % en mole Li_2CO_3 , 31,2 % en mole de Na_2CO_3 , 25,4 % en mole de K_2CO_3 et un ajout de 20 % de Cs_2CO_3 . Il semble que la pile a bien fonctionné sous une température de 700°C . Les efforts pour diminuer la température de fonctionnement ont continué avec les travaux de Vutetakis [25] qui a utilisé un mélange ternaire de carbonate fondu (soit 32,1 % Li_2CO_3 , 34,5 % K_2CO_3 et 33,4 % de Na_2CO_3 en proportion molaire) dans une DCFC alimentée au charbon. Il affirme que sa cellule a fonctionné à une température aussi basse que 500°C . Pour pousser plus loin la recherche, Eun-Kyung et coll.[150] ont eu l'idée de diminuer la résistance de transfert de charge et ohmique en ajoutant à l'anode de nickel une couche catalytique jouant à la fois le rôle de conducteur ionique et électronique (lanthane strontium cobalt ferri-rite) et en maintenant un mélange binaire de carbonate comme électrolyte (62 % Li_2CO_3 et 38 % K_2CO_3 en proportion molaire). Ils étaient persuadés que le problème majeur qui limitait la performance des DCFC à carbonate fondu résidait au niveau de l'oxydation du carbone à l'anode (cinétique lente); ils ont obtenu une densité de puissance de 111 mW/cm^2 sous une température de 700°C . La compréhension de ce type de pile DCFC se base sur le mécanisme réactionnel d'oxydoréduction.

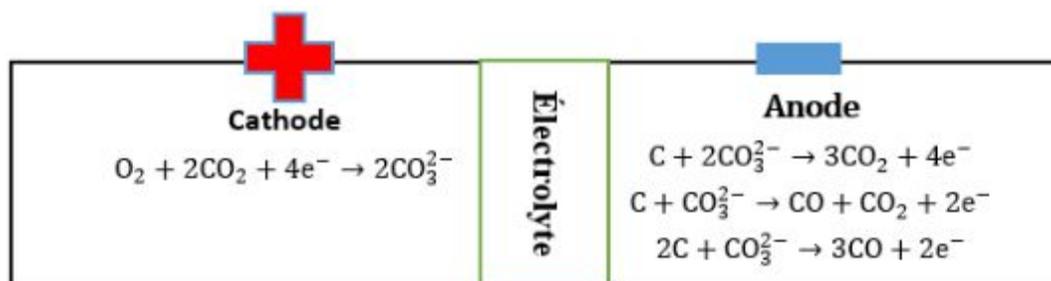


Figure 2.12 les différentes réactions se produisant aux interfaces électrodes (anode et cathode) et électrolyte d'une pile DCFC à carbonate fondu

La figure 2.12 présente les réactions possibles dans les DCFC à base de carbonate fondu; la réaction de la demi-cellule anodique est la suivante:



Le gaz CO peut être produit à travers la réaction suivante :



Le carbonate est généré à la cathode par la combinaison de CO_2 et d'oxygène:



La réaction globale est :



Cependant, Cooper et ses collaborateurs [138] indiquent que l'oxydation du carbone à l'anode est plus complexe et qu'elle constitue un ensemble de réactions élémentaires indépendantes dont les détails sur le mécanisme sont résumés à la section 2.2.7.

En définitive, l'emploi de haute température augmente grandement les cinétiques des réactions chimiques et électrochimiques, mais a, également, des influences sur les caractéristiques et propriétés des matériaux, pouvant induire une synergie avec la corrosion. Du point de vue thermique, une température élevée de la pile à carbonate fondu peut être considérée comme un recuit, pouvant induire une évolution de la composition des électrodes (précipitations ou dissolution de NiO ou Ni). Une température élevée peut aussi influencer sur les propriétés mécaniques au travers des déformations plastiques ou irréversibles (fluage par exemple) apparaissant pour une température supérieure à $0,4 T_f$ ou $0,5 T_f$ pouvant mener à la formation de microfissures au niveau des électrodes. On précise que T_f représente la température de fusion.

2.2.4.3) DCFC à oxyde solide

On rappelle qu'une vitesse de diffusion rapide peut être obtenue à des températures de fonctionnement élevées, ce qui est souhaitable pour les DCFC. Par conséquent, des conducteurs solides d'ions oxygène, couramment utilisés dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC), ont été proposés comme électrolytes dans les DCFC à oxyde solide en vue d'obtenir des vitesses de réaction améliorées avec une température de fonctionnement plus élevée (supérieur à $900^\circ C$) et d'éviter l'environnement corrosif et dégradant des hydroxydes ou des carbonates. Les exigences pour un électrolyte solide sont la stabilité mécanique et chimique, une conductivité io-

nique élevée, une faible conductivité électronique aux températures de fonctionnement dans les atmosphères réductrices et oxydantes et une faible résistance ohmique. La première tentative de conversion directe du carbone solide en électricité à haute température à l'aide d'un électrolyte solide a été rapportée par Baur [151]. Par la suite d'autres chercheurs tels que Nakagawa et Ishida [152], Gur et Huggins [153], et Horita et al [154] ont poursuivi les travaux de Baur. En effet, il s'agit de l'électrolyte solide la zircone stabilisée à l'yttrium à 8 moles % (YSZ) qui a été premièrement adopté pour ces DCFC. Ce matériau a été choisi en raison de sa bonne conductivité ionique, de sa structure stable et de sa compatibilité avec les matériaux de cathode et d'anode. Il convient aux conditions de fonctionnement à températures intermédiaires et élevées, généralement comprises entre 700 °C et 1000 °C [155].

D'autres matériaux solides ont été considérés comme l'électrolyte dans les DCFC c'est l'exemple de LaGaO₃ dopée Sr et Mg (La_{0,9}Sr_{0,1}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-δ}) [156, 157] et le dioxyde de zirconium stabilisé par l'oxyde de scandium ((Sc₂O₃)_{0,1}. (ZrO₂)_{0,9}) [158] qui offrent une meilleure conductivité que la zircone stabilisée à l'yttrium. On s'attend à ce que la contribution de la perte ohmique de ces deux types d'électrolytes soit moindre et, par conséquent, des performances de cellule légèrement supérieures pourraient être obtenues [159, 160]. Il faut accorder plus d'attention au choix des matériaux d'électrode approprié et à la fabrication d'électrolytes en couches minces. L'oxyde de cérium dopé au gadolinium (GDC) est un autre électrolyte souvent utilisé dans les DCFC suivant les plages de températures basses et intermédiaires [161]. Par rapport au YSZ, le GDC a une conductivité plus élevée, en particulier à basse température [162]. En adaptant les composants d'électrode avec une structure et une morphologie spéciales, d'excellentes performances électrochimiques ont été obtenues sur la cellule avec un électrolyte GDC, mais utilisant de l'hydrogène comme combustible à basse température [163]. Plus d'efforts doivent être faits pour que le carbone s'oxyde efficacement à des températures plus basses (inférieur à 550 °C) tout en utilisant des matériaux moins onéreux.



Figure 2.13 les différentes réactions se produisant aux interfaces électrodes (anode et cathode) et électrolyte d'une pile DCFC à oxyde solide

L'oxydation du carbone est censée être la réaction principale à l'anode dans une DCFC à oxyde solide, comme le montre la figure 2.13. Certaines réactions deviennent plus dominantes lorsque des catalyseurs sont ajoutés ; ce qui inhibe la performance de cette technologie de DCFC.

Au niveau de la cathode, l'oxygène est réduit en ions oxygène (Réaction 2-13).



Les ions oxygènes sont transportés à travers la membrane électrolytique à oxyde solide jusqu'au compartiment anodique, où le carbone est oxydé en CO_2 [164, 165]. À l'anode, l'oxydation complète du carbone est possible avec une formation du dioxyde de carbone, comme indiqué dans la réaction (2-14). L'oxydation partielle du carbone en monoxyde de carbone peut être favorisée (Réaction 2-15):



De l'énergie chimique peut encore être convertie en énergie électrique par l'oxydation électrochimique du CO à l'anode du DCFC à oxyde solide [166-168] :



La température de fonctionnement de 1000 °C est un facteur limitant l'efficacité énergétique de la DCFC à oxyde solide, des efforts doivent être faits pour réduire la température et les effets de dégradations des matériaux d'électrodes.

2.2.4.4) DCFC hybride (HDCFC)

La pile DCFC hybride [6, 169] a été proposée comme approche alternative pour surmonter les limitations citées ci-dessus, mais elle est plus complexe. Ce concept fusionne les technologies des piles à combustible à oxyde solide et à carbonate fondu en utilisant un électrolyte solide pour séparer les compartiments anode et cathode ; et en intégrant du carbonate fondu dans le compartiment anodique (figure 2.14).

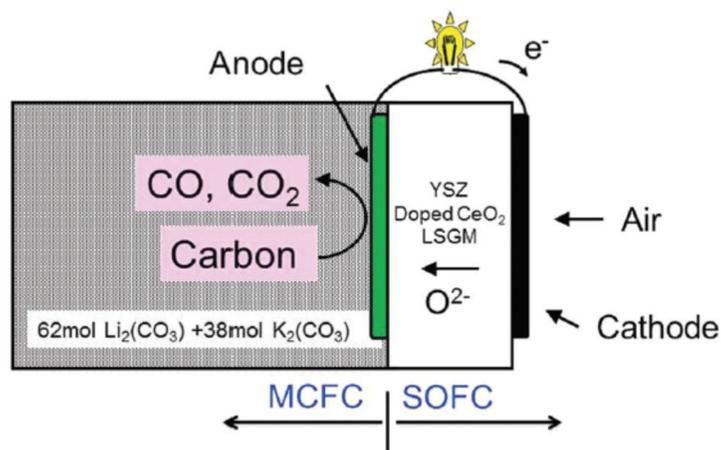


Figure 2.14 Fonctionnement d'une pile DCFC hybride

Étant donné que les ions oxygène (O^{2-}) et les ions carbonates (CO_3^{2-}) interviennent à la fois en tant qu'oxydants dans la pile HDCFC, les réactions anodiques réelles sont plus compliquées [170]. Le tableau 2.5 répertorie le détail des réactions anodiques dans la pile HDCFC consistant à combiner les réactions anodiques des piles MCFC et SOFC.

Tableau 2.5 Détail des réactions anodiques dans HDCFC

Type	Oxydant CO_3^{2-}	Oxydant O^{2-}
HDCFC	$C + 2CO_3^{2-} \rightarrow 3CO_2 + 4e^-$	$CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + O^{2-}$
	$2C + CO_3^{2-} \rightarrow 3CO + 2e^-$	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
	$C + CO_3^{2-} \rightarrow CO + CO_2 + 2e^-$	$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$
	$CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$	$C + O^{2-} \rightarrow CO + 2e^-$
		$2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e^-$
		$C + 2O^{2-} \rightarrow CO_2 + 4e^-$

La conception d'une unité de pile HDCFC implique de multiples défis qui n'ont pas encore été résolus, notamment la configuration du système, la protection contre la corrosion, la collecte de courant ou l'étanchéité. Comme les HDCFC impliquent des combustibles solides, un défi majeur

dans le développement de systèmes pratiques sera la conception d'un mécanisme d'alimentation approprié en combustible.

Toutes ces études sont très intéressantes, mais on note que le peu d'intérêt à la commercialisation des DCFC est entravé par la cinétique lente de l'oxydation du carbone et la forte polarisation anodique qui s'ensuit lors de l'utilisation de carbone solide comme source de combustible, ce qui entraîne une faible densité de puissance, une efficacité moins intéressante sur le long terme et une courte durée de vie. Il est nécessaire de développer une approche analytique ou une étude paramétrique de la technologie DCFC en faisant varier les conditions d'opération et les paramètres intrinsèques de la pile dans le but de réexaminer les performances. En d'autres termes, étant donné la grande variabilité de ces différentes technologies de pile DCFC, leur développement ne peut s'optimiser qu'en se basant sur la modélisation numérique ou analytique de ces systèmes intégrant une étude des paramètres pouvant influencer la performance, la stabilité (mécanique et thermique) et la durabilité.

2.2.5 Les Organes constitutifs de la pile DCFC

La pile est constituée de plusieurs éléments ou composants tels que l'anode (émettrice d'électrons) et la cathode (collectrice d'électrons) qui sont les conducteurs électroniques facilitant les réactions aux interfaces. On peut aussi citer l'électrolyte qui a cette fonction de transporter les ions (cations ou anions) d'une électrode à l'autre et de faire barrage aux électrons en les obligeant à passer par le circuit extérieur de la pile ou leur énergie électromotrice peut être exploitée [171]. Il faut noter également la présence d'autres éléments tels que les collecteurs de courants, la matrice d'électrolyte, les systèmes de régulation permettant d'assurer le bon fonctionnement de l'ensemble. Il existe une panoplie de piles à combustible en fonction du type de combustible utilisé et de la nature de l'électrolyte. Par ailleurs, nous nous focalisons typiquement sur la nature des organes constitutifs d'une pile DCFC utilisant du carbonate fondu comme combustible. En décrivant de manière approfondie les principaux composants, nous comprendrons mieux la complexité de cette technologie.

1) L'Électrolyte

En rappel, l'électrolyte de la pile est le milieu ionique séparant les deux électrodes. Il est de faible épaisseur (soit environ $500\mu\text{m}$), dont la principale fonction est d'opposer une résistance plus faible au passage des ions échangés entre les deux demi-réactions [171]. Il doit également empêcher d'une part le passage des électrons qui doivent circuler dans le circuit électrique extérieur et d'autre part les différents gaz ou liquide présents sur chacun de ses côtés. En général, c'est la température de l'électrolyte, qui impose la gamme de températures de fonctionnement de la pile. Les explications qui suivent se basent uniquement sur le carbonate fondu en tant que conducteur ionique de la pile DCFC.

En effet, l'électrolyte doit posséder une haute conductivité ionique. Les sels fondus tels que les carbonates fondus présentent cette propriété essentielle ; leur composition et leur nature peuvent contribuer fortement à diminuer les effets parasites affectant la performance de la pile [172]. Parmi les carbonates fondus, il s'agit de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (62/38 mol%) qui était le plus utilisé dans les piles DCFC. Au fil du temps, il a été remplacé ou combiné avec d'autres substances dont la conductivité ionique est plus importante et présentant de meilleures performances [173-176]. C'est l'exemple du mélange binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (52/48 mol%), et celui du ternaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (33/43,5/31,5 mol%). Malheureusement, la présence de ces carbonates fondus dans la pile sous certaines conditions (température de fonctionnement supérieur à $700\text{ }^\circ\text{C}$) peut occasionner la dissolution du matériau cathodique qui est très souvent en oxyde de nickel (NiO) et altérer le bon fonctionnement de la cellule. Afin de pallier ce problème, il est recommandé de contrôler les propriétés acides de l'électrolyte en ajoutant de petites quantités de matériaux alcalino-terreux (Ca, Sr, et Ba) [173, 174, 176] à l'eutectique Li/Na. Ces additifs augmentent la basicité de l'électrolyte ce qui a pour conséquence de diminuer la solubilité de NiO dans l'électrolyte [173-177]. Cependant, l'ajout de ces substances diminue la conductivité de l'électrolyte et donc la performance de la cellule [173]. Il est démontré que l'utilisation d'un eutectique binaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (52/48 mol%) avec addition en proportion molaire de 9 % de CaCO_3 et 9 % de BaCO_3 [177] permet de conserver une bonne performance de la cellule pendant 5000h. En revanche, l'ajout de strontium dans ce même mélange binaire s'avère inadéquat, car elle entraîne une chute de la densité de puissance avant 1000 h de fonctionnement [177]. Peelen et son équipe [178] mentionnent aussi que le dépôt d'une couche de LiCoO_2 est aussi une solution au problème de dissolution de la cathode NiO. D'autres électrolytes ont été étudiés tels que l'eutectique ternaire $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ (33/43,5/31,5 mol%) contenant 3 mol% MgO. La

solubilité de la cathode NiO dans ce sel fondu est proche de la valeur obtenue dans un eutectique $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (52/48 mol%) [177]. Par ailleurs, des auteurs [69, 179] insistent sur l'utilisation du mélange eutectique de carbonates fondus (en exemple : $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) dans la pile DCFC, car cela permet une fluidité accrue du carbone à l'intérieur de la chambre anodique et à son transfert dans la zone électrochimique active ; où se déroulent les réactions d'oxydation. Pour appuyer cette affirmation, Chunlin et son équipe [180] démontrent expérimentalement que l'ajout de 5 % en masse de Rb_2CO_3 ou de 5 % en masse de Cs_2CO_3 abaisse le point de fusion des carbonates ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$) de 30 °C tout en facilitant l'oxydation du carbone. Comme il a été dit précédemment, Kouchachvili [24] a utilisé un mélange ternaire de carbonate avec une composition de 43,4 % en mole de Li_2CO_3 , 31,2 % en mole de Na_2CO_3 et 25,4 % en mole de K_2CO_3 avec un ajout de 20 % de Cs_2CO_3 pour conclure que la pile s'est bien comportée sous une température de fonctionnement de 700 °C. Depuis des décennies, Janz et son équipe [181] ont reporté une température de point de fusion de 422 °C d'un mélange de carbonate fondu $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ dont les proportions molaires sont respectivement de 43,5 %, 41,5 % et 15 %. Si on admet que la température de fusion est de 422 °C alors il sera possible de faire fonctionner une DCFC utilisant ce même électrolyte sous une température de 500 °C. Dans cette thèse, nous explorerons l'utilisation de ce mélange $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ dans les mêmes proportions que celles de Janz. En bref, l'utilisation du carbonate fondu présente un certain nombre d'avantages : il a une bonne stabilité à long terme avec le gaz CO_2 [146], il peut catalyser l'oxydation du carbone [130] et il a une conductivité ionique intéressante [182]. Cependant, l'un des problèmes majeurs limitant jusqu'à présent le développement industriel des carbonates alcalins fondus en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible, est celui de la corrosion des électrodes [183-185]. En revanche, le bon choix de la composition de l'électrolyte en carbonate permettra de réduire la température de fonctionnement et la détérioration à long terme des matériaux constitutifs de la pile.

2) La Matrice d'électrolyte

L'électrolyte en carbonate fondu est souvent immobilisé sur un support usuel en céramique poreuse de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ imprégné d'eutectiques de sel fondu et constitué de fines particules d'environ 0,1 μm , isolant, chimiquement inerte et insoluble dans l'électrolyte. La matrice poreuse

se compose habituellement de 45 mas.% de sel fondu et 55 mas.% d'aluminate de lithium et elle se présente sous forme de plaques obtenues par coulage en bande [173]. Environ 70 % de la résistance ohmique de la cellule est due à cette matrice d'où la nécessité de maintenir l'épaisseur à environ 0,3 μm . Afin d'optimiser les performances mécaniques et la résistance de $\gamma\text{-LiAlO}_2$, celui-ci est souvent mélangé à des particules plus épaisses de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ et des fibres de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ dans les proportions 55 % / 30 % / 15 % [173]. Il a été démontré que le mélange de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ et $\beta\text{-LiAlO}_2$ peut être un bon substitut pour le matériau usuel [173]. Une matrice submicronique (pores de 0,2 à 0,9 μm) de $\alpha\text{-LiAlO}_2$ semble aussi être favorable [186, 187]. La taille de particules et la transformation de phase de l'aluminate de lithium sont influencées par les conditions environnementales telles que la température, l'atmosphère gazeuse et la composition du carbonate fondu [188, 189]. La durée de vie de la cellule dépend fortement de la solubilité de la matrice [190]. La méthode de fabrication de la matrice de LiAlO_2 influe aussi sur les performances de la cellule à carbonate fondu [191].

3) Les électrodes

Les électrodes ont des épaisseurs généralement plus faibles que celle de l'électrolyte (quelques dizaines de microns). Elles peuvent être de natures différentes pour chacune de ces réactions et sont souvent composées de métaux nobles (platine, argent, nickel ...) ou des matériaux de nature organique visant à accélérer les réactions et à générer le plus de courant électrique possible. Le rôle de ces matériaux qui sont des catalyseurs permet le plus souvent de faire fonctionner des piles à des températures raisonnables. Dans cette section, nous décrivons les matériaux utilisés dans le compartiment anodique et cathodique d'une pile DCFC utilisant le carbonate fondu comme électrolyte.

- **L'anode**

Le nickel poreux [173, 192] est un matériau couramment utilisé dans la pile DCFC depuis les années 1970 grâce à son rôle électro-catalytique. L'épaisseur du nickel poreux varie entre 0,5 à 0,8 mm et sa surface spécifique est comprise entre 0,1 et 1 min 2 s/g. La porosité de ce matériau est de 55 à 70 % et le diamètre des pores est compris entre 3 et 5 μm . Un ajout de 2 à 10 % de chrome sur l'anode de nickel permet d'éviter les contraintes mécaniques et les craquellements [173]. Toutefois, la formation de LiCrO_2 à la surface du matériau diminue la mouillabilité des

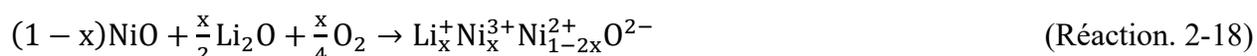
carbonates et modifie les caractéristiques de l'électrode [173]. Cette contrainte a conduit à la fabrication d'un matériau d'anode multicouche de zircone yttrée (YSZ) par Li et son équipe [193]. Ce matériau présente une bonne stabilité thermique et une résistance à l'oxydation jusqu'à 1000 °C. Une autre solution permettant de renforcer l'anode est l'ajout d'une couche d'aluminium au nickel [194] qui permet une bonne protection de l'anode en améliorant sa tenue mécanique. Ce type de matériau présente une porosité comprise entre 45 % et 70 % et le diamètre des pores entre 3µm et 6µm. Kim et son équipe ont démontré que l'ajout des inclusions de chrome (5 mas %) à l'anode de NiAl permet de diminuer considérablement la déformation mécanique de ce matériau. D'autres matériaux à base de nickel ont donné lieu à des études, tels que des alliages Cu-Ni [195] et Ni-Pd [196] ou du nickel recouvert d'une couche de niobium [197]. Hwang et son équipe [195] ont étudié l'effet de l'aluminium et du chrome sur la stabilité structurale et les performances électrochimiques d'anodes poreuses Cu-Ni dans les carbonates fondus. Il a été prouvé que le frittage d'anodes poreuses Cu-Ni est rendu difficile en présence d'Al ou de Cr à cause de la formation d'oxyde d'aluminium ou de chrome à la surface de l'électrode. Quant aux propriétés électrochimiques de Cu-Ni, elles restent inchangées en présence de Cr et diminuent en présence d'Al. Les films d'alliage Ni-Pd [196] ont été électrodéposés à partir d'un complexe métallique d'éthylènediamine. L'activité catalytique de Ni-Pd est améliorée comparativement à celle du Ni ; elle est même conservée après un temps d'opération plus long. La protection du nickel métallique par électrodéposition dans les fluorures fondus d'une couche de niobium à sa surface [197] permet d'obtenir une meilleure résistance à la corrosion, une activité électro-catalytique de l'électrode modifiée et de meilleures performances de polarisation anodique principalement attribuée à l'amélioration de la mouillabilité de l'anode. Cependant, la présence du fluor engendre des effets néfastes dans l'écosphère. L'alliage Cu-Al [198] a été proposé comme alternative au nickel en tant que matériau d'anode, le cuivre étant, lui aussi, stable thermodynamiquement sous atmosphère gazeuse dans le compartiment anodique et présentant une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du combustible (H₂ mélangé à CO, CO₂, vapeur H₂O). On rappelle que par un ajout de la ferrite de lanthane strontium cobaltite (conducteur mixte ionique et électronique : LSCF) dans l'anode de nickel, Eun-kyung et Sin-Ae [150] ont pu obtenir une densité de puissance de leur pile DCFC de 111 mW/cm² et donc deux fois plus élevée que le nickel seul. On peut citer également les travaux de W. Hao [199] et son équipe qui ont pu obtenir une densité de puissance de 156 mW/cm² en développant une pile DCFC avec du NiO-SDC comme anode.

D'autres chercheurs ont étudié la performance d'une pile DCFC sous une température au-dessus de 600 °C en utilisant comme matériaux anodiques NiO–YSZ [200], CuO–ZnO–SDC [201], CMF–NiO [169].

En résumé, les matériaux anodiques devront présenter à la fois une bonne conductivité électronique, une grande résistance à la corrosion et une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du combustible utilisé. Malgré l'existence de multiples matériaux anodiques, le nickel demeure un élément prisant pour la pile DCFC.

• Cathode

Au cours des années 1960, l'argent, l'acier et le cuivre étaient les matériaux cathodiques les plus utilisés ; mais pour des temps d'utilisation supérieurs à quelques semaines, le matériau cathodique se dégradait par dissolution. À cause de leur forte dissolution dans le sel fondu, ils ont été très vite remplacés par du nickel poreux. Le nickel en contact avec les carbonates fondus sous atmosphère oxydante (O₂/CO₂) se transforme en un semi-conducteur de type p (couche de NiO) à haute température plus inerte que le métal lui-même. En fonctionnement, les espèces alcalines (Li⁺, Na⁺...), provenant du milieu carbonate peuvent s'incorporer dans le réseau cristallin de NiO provoquant des trous positifs. Nguyen [202] mentionne que la présence de ces ions incorporés accroît la conductivité de NiO (fortement dépendante de l'existence de défauts dans le cristal) à travers la réaction de lithiation suivante :



La réaction 2-18 étant une oxydation (formation d'un nickel (III) pour un ion lithium incorporé) montre effectivement la création de trous positifs (présence de Ni³⁺) pouvant accroître la conductivité du matériau cathodique. Habituellement, la présence de lithium dans NiO est due à une réaction chimique et le résultat est la substitution de x nickels par x lithiums. Des mesures quantitatives réalisées par microsonde nucléaire ont montré que 0,2 % de lithium (en proportion molaire) est incorporé en moyenne dans du NiO [203]. Durant les processus d'oxydation et de lithiation, la structure de la cathode change. Des microspores de moins de 1 µm de diamètre sont formées à côté des pores de 6-10 µm de la structure initiale permettant l'accès du gaz oxydant à l'intérieur de la cathode. La porosité de la cathode évolue de 70-80% initialement à 60-65% après oxydation

et lithiation [204]. L'épaisseur de la couche NiO lithié est de 0,5 mm à 0,75 mm et sa surface spécifique de 0,5 m²/g.

En outre, les phénomènes de corrosion ou de dissolution de l'oxyde de nickel (solubilité est de l'ordre de 30 ppm (massique)) sont toujours des facteurs limitatifs ; et cela retarde une forte industrialisation des piles à combustible à carbonate fondu [203]. Ces phénomènes de corrosion et de dissolution sont très complexes et dépendent de plusieurs facteurs : l'acidité du milieu, la température, la composition du mélange, l'atmosphère gazeuse. En effet, la dissolution de NiO croît avec l'oxoacidité du sel fondu [205]. Dans un milieu oxoacide, la réaction 2-19 peut se produire en fonction de la température d'opération.



La dissolution de NiO dans des conditions oxobasiques peut être constatée, mais cela reste toujours moins contraignant qu'en milieu oxoacide. C'est pour cette raison qu'il faut contrôler l'acidité du milieu en ajoutant au mélange électrolytique de petites quantités de composés alcalino-terreux. De manière générale, les matériaux de substitution de la cathode doivent répondre à la double exigence d'être plus stables que NiO lithié (Li_xNi_{1-x}O) dans les carbonates fondus et de permettre l'obtention d'une meilleure performance électrochimique. LiFeO₂ et Li₂MnO₃ sont très stables en milieu alcalin, mais leur principal inconvénient est une forte diminution des performances de la pile [171]. La_{0,8}Sr_{0,2}CoO₂ présente une très haute conductivité électrique et une bonne résistance mécanique, mais il est instable à long terme. LiCoO₂ semble être un bon candidat comme cathode, du fait de propriétés électro-catalytiques assez proches de celle de l'oxyde de nickel lithié [206, 207] et d'une solubilité plus faible que le NiO dans les conditions standard du côté cathodique des piles MCFC (O₂/CO₂ : 70/30) [208]. Il faut noter que sous atmosphère de CO₂ pur, la solubilité de ce composé devient très proche de celle de NiO [209]. La conductivité de LiCoO₂ est plus faible que celle de NiO lithié. Néanmoins, cette conductivité peut être améliorée en le dopant avec des ions magnésium (LiMg_{0,05}CoO₂). En revanche, son prix et sa plus faible résistance mécanique limitent son utilisation pratique comme matériau cathodique de piles à combustible à carbonate fondu. L'élaboration d'oxydes mixtes tels que LiFeO₂-LiCoO₂-NiO [210] ou NiO-LiCoO₂ [211] permet de combiner les bonnes propriétés de NiO au rôle protecteur de LiFeO₂ ou LiCoO₂. Takizawa et Hagiwara [212] ont analysé la faisabilité de cathode de NiO recouverte de LiCoO₂ selon différentes proportions molaires (de 0,1/0,9 à 0,9/0,1). Ils ont déduit

qu'à long terme, la couche LiCoO_2 formée in situ à la surface a tendance à se détacher partiellement de la matrice solide NiO . Il est nécessaire dans ce cas précis de développer des couches bien contrôlées de LiCoO_2 sur des substrats de NiO . Des études ont été menées en utilisant différentes techniques de dépôt à savoir l'imprégnation sol-gel, le coulage en bande, la méthode sol-gel assistée de PVA (alcool polyvinylique) [213], l'électrodéposition de cobalt métallique sur le nickel en milieu aqueux [214], ou par encapsulation de NiO par du CoO [215]. D'autres travaux montrent que l'élaboration d'une fine couche protectrice de LiCoO_2 par électrolyse à potentiel contrôlé est une voie économique et efficace [216]. Par ailleurs, les composés connus pour leurs propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion tels que TiO_2 [217-219] ou CeO_2 [220, 221] en milieu carbonates fondus ont fait l'objet d'études fondamentales en vue de leur utilisation comme revêtements protecteurs des plaques d'interconnexion des piles MCFC. Les études prévisionnelles fondées sur des données thermochimiques étayées par des tests expérimentaux ont montré que TiO_2 est stabilisé sous forme de Li_2TiO_3 et que CeO_2 est aussi stable sous la forme Li_2CeO_3 . Il est possible d'utiliser aussi ces matériaux comme revêtements protecteurs de la cathode dans un milieu de carbonate fondu. En bref, le matériau cathodique doit être un très bon conducteur électronique et doit être recouvert de couches protectrices pour réduire sa dissolution dans le carbonate fondu afin d'assurer le fonctionnement à long terme de la pile.

En conclusion, le nickel est oxydé en présence d'oxygène et se couvre d'une couche d'oxyde de nickel [222] dont Baumgartner [223] a montré initialement que cette couche d'oxyde est conductrice et plus résistante à la corrosion que les matériaux précédemment employés. Cependant, la résistance chimique du nickel est encore insuffisante, et des piles fonctionnant plusieurs heures (4000 h) ou sous des pressions d'oxygène supérieures à une atmosphère ont montré une corrosion importante par dissolution de NiO dans le bain fondu [223].

4) *Le combustible*

Plusieurs types de carbone ont été utilisés avec succès dans les DCFC, tels que le graphite, le noir de carbone, le PMDF, le charbon et le coke de pétrole [25, 69, 134, 158, 224-229]. Le graphite est souhaitable dans les DCFC à carbonate fondu en raison de sa conductivité élevée, mais celui-ci ne convient pas aux DCFC à oxyde solide, car il est relativement peu réactif [16]. La connaissance des propriétés chimiques et physiques du carbone, telles que la composition chi-

mique, la taille des particules, la concentration des groupes fonctionnels, la structure cristalline et des impuretés, est essentielle pour comprendre les facteurs importants qui déterminent les performances électrochimiques d'une pile DCFC [134]. En effet, Cherepy et ses collaborateurs [134] ont découvert que les carbones moins cristallins, tels que le charbon ou le noir de carbone, étaient réactifs dans les DCFC à carbonate fondu en raison des imperfections de surface, mais leur conductivité électrique reste tout de même faible [230]. Il a été observé que la matière volatile, la porosité et le désordre de la structure sont parfaitement corrélés avec la puissance de sortie obtenue. En revanche, une teneur élevée en cendres et en soufre inhibe notablement les performances électrochimiques. Les dernières recherches ont montré que les DCFC avec différents échantillons de charbon comme combustible présentaient des performances électrochimiques significativement différentes. Parmi les propriétés, la structure cristalline, les matières volatiles, la teneur en carbone et la teneur en soufre ont une influence sur la puissance de sortie et la durabilité du système [231, 232]. Ci-dessous, on décrit les influences de la structure cristalline, des propriétés de surface, des impuretés et de la taille des particules sur les performances des piles DCFC.

- **Structure en cristal**

Le carbone existe sous de nombreuses formes structurelles, notamment le diamant, le graphite, le noir de carbone, le charbon actif, les fibres et les nanotubes. Dans les DCFC, le graphite et le noir de carbone sont souvent utilisés comme combustibles modèles, mais d'autres types de carbone tels que les charbons dérivés de la biomasse, la lignine sont également à l'étude. Les chercheurs ont découvert que la structure cristalline du carbone pourrait être un facteur important pour la performance des systèmes DCFC. En effet, Nurnberger [233] et Kulkarni [161] ont rapporté que le noir de carbone ayant une structure amorphe était plus réactif que le carbone graphitique dans les DCFC utilisant un électrolyte à oxyde solide, en raison de nombreux types d'imperfections de surface. En effet, en utilisant une électrode Ni-YSZ, Dudek [234] a obtenu une meilleure performance électrochimique entre 700 °C et 800 °C avec du noir de carbone (structure amorphe) qu'avec le graphite (structure cristalline) en raison de la structure désordonnée du noir de carbone. L'activité plus élevée du carbone amorphe a également été constatée dans les DCFC à carbonate fondu par Cherepy [134]. Il a aussi rapporté que dans les DCFC à carbonate fondu, la structure cristalline et la conductivité électrique contrôlent le taux de consumma-

tion des combustibles carbonés dans l'électrolyte fondu. Les matériaux avec un faible indice de cristallisation (taux de cristallinité) sont plus réactifs chimiquement [231] et moins bon conducteur électrique. Pourtant, une conductivité électrique élevée est désirable, car les carbones conducteurs (soit le graphite) sans être associé à un métal noble peuvent servir à la fois de collecteurs de courant, d'électrode et de combustible pour la pile DCFC à carbonate fondu. En combinant le graphite avec du carbone amorphe, il serait possible d'augmenter la réactivité chimique du combustible.

- **Propriétés de surface**

L'oxydation du carbone est favorisée lorsque le carbone est lavé par l'acide, ce qui entraîne une modification des propriétés de surface du carbone. Jusqu'à présent, HF, HCl, HNO₃ et NaOH ont servi d'additifs de catalyseur dans le combustible carboné. La modification de surface du carbone s'est avérée avoir un effet positif sur l'oxydation électrochimique avec HNO₃ dans une DCFC à carbonate fondu [227]. En général, le traitement acide ou basique du carbone augmente la quantité d'oxygène chimiquement liée à sa surface, ce qui améliore les performances de la pile DCFC à carbonate fondu [226]. En effet, Cao et coll.[235] ont prétraité du charbon actif avec NaOH, HNO₃ ou HF et ont constaté que la tension en circuit ouvert de la pile DCFC à carbonate fondu augmentait après ces traitements, indiquant que l'interface de réaction carbone / carbonate pourrait être affectée par des changements dans la chimie de la surface. L'adsorption et la désorption des différentes espèces à la surface de l'électrode peuvent entraîner des tensions de circuit ouvert différentes selon le traitement acide/base appliqué. NaOH a augmenté le nombre de groupes hydroxyles. Les acides oxydants tels que HNO₃ ont augmenté le nombre de groupes carbonyle, carboxyle et nitrate, tandis que l'acide non oxydant HF a produit des phénols, des éthers et des lactones. Ils ont constaté que la surface et le volume des microspores augmentaient après les traitements acides et basiques, ce qui pourrait être responsable de l'amélioration des performances d'oxydation électrochimique. Il a également été observé que le charbon modifié utilisant du KOH et du HCl avec un traitement thermique pouvait changer le volume de microcristaux de carbone, la surface des microspores et les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. Une pile à charbon modifié avec une anode NiO-YSZ a généré une densité de puissance supérieure à du charbon brut (soient 220 mW/cm² à 850 °C contre 62 mW/cm² à la même température). Les changements

structuraux et les propriétés physico-chimiques ont été considérés comme responsables de l'amélioration de la réactivité de Boudouard du charbon modifié et tous deux ont conduit à une amélioration des performances électrochimiques [236].

- **Les impuretés**

L'oxydation électrochimique du charbon a beaucoup attiré l'attention sur le remplacement de la centrale électrique au charbon traditionnelle. Si cette technologie doit se développer à grande échelle, un combustible carboné à faible teneur en cendre ou un charbon épuré sera nécessaire pour garantir une durée de vie raisonnable des cellules. La réaction électrochimique a été améliorée par l'ajout de CaO, MgO et Fe₂O₃ dans du charbon, tandis que la présence de Al₂O₃ et SiO₂ ont réduit les performances de la pile DCFC [224]. On peut affirmer que les principaux contenus inorganiques du combustible carboné Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO et CaO pourraient être des catalyseurs pour les réactions dans la pile DCFC. Des impuretés telles que le soufre, l'hydrogène, l'azote et les éléments d'oxygène, ou les goudrons peuvent également être présentes. Ces espèces pourraient améliorer ou dégrader les performances des cellules. Le soufre n'est pas souhaitable dans les DCFC. Les DCFC utilisant des coques contenant 2,5 à 6 % en poids de soufre ont affiché une détérioration des performances au fil du temps, et la résistance globale de la cellule est passée de 6,1 à 9,3 Ω/cm² en deux jours de test [134]. Le soufre dans le combustible limiterait la puissance de la cellule lorsque le nickel est utilisé comme catalyseur, car le nickel est sensible à la présence de soufre [237, 238]. D'autres éléments chimiques présents dans le charbon, tels que l'hydrogène ou l'oxygène, peuvent également être impliqués dans le processus électrochimique. De l'hydrogène et du méthane pourraient se former lors de la pyrolyse à haute température du carbone impur. Ces gaz peuvent être oxydés, générant de l'électricité. Une quantité limitée d'oxygène serait bénéfique pour l'oxydation à haute température, mais trop d'oxygène peut provoquer une perte de carbone, ce qui réduit l'utilisation du combustible. Il a été constaté que le charbon brut génère environ le double de la puissance de sortie du charbon sans cendre [239]. Les composés organiques volatils du charbon brut en proportion limitée semblent être des accélérateurs des performances électrochimiques. Cela a été attribué à la libération supplémentaire de combustible gazeux du charbon brut sous forme de gaz de pyrolyse. On remarque aussi à travers une autre étude que l'application du lavage à l'acide nitrique permet de réduire les impuretés dans

les échantillons de charbon [240]. La teneur en cendre a diminué de 3 % en poids à 0,4 % en poids par le processus de purification utilisant de l'acide nitrique. Une meilleure performance a été obtenue avec les échantillons de charbon après purification avec de l'acide nitrique qu'avec les échantillons de charbon brut [240].

Le processus de traitement thermique peut modifier considérablement les propriétés du combustible carboné, ce qui a certainement un effet sur les performances de la cellule lorsque ce dernier est utilisé comme combustible pour les DCFC. Il est connu que la teneur en carbone, la conductivité et la structure cristalline des charbons tels que le charbon bitumineux et l'anhracite, sont différentes. Des recherches récentes sur les DCFC hybrides alimentées au charbon ont indiqué que la zone de réaction électrochimique variait avec la température et en fonction du type de charbon utilisé pour le combustible. Le bitumineux subit une étape plastique dans la chambre anodique lorsque la cellule est chauffée, contrairement à l'anhracite [22]. La fluidité du charbon bitumineux est une propriété bénéfique pour les DCFC fonctionnant en mode discontinu, car son contact est favorisé avec l'électrode de nickel. Des précautions supplémentaires doivent être prises lors de l'utilisation du charbon bitumineux comme combustible dans les DCFC hybrides à savoir la diminution des matières volatiles par un traitement thermique, ce qui est jugé bénéfique pour augmenter les performances électrochimiques [241].

En générale, la lignine contrairement au charbon bitumineux ou à l'anhracite n'a pratiquement pas de cendre. Elle contient des traces de Ca, Mg, Fe ; et donc ne nécessite pas de purification considérable ou d'ajout de **CaO**, **MgO** et **Fe₂O₃** avant son injection dans une pile DCFC. Substituer le carbone fossilisé (charbon, houille, coke de pétrole...) utilisé généralement dans la pile DCFC par de la lignine (carbone biosourcé) serait une voie intéressante vers une technologie plus propre et relativement performante.

2.2.6 Concept d'oxoacidité et oxobasicité [171]

Le principe général de fonctionnement des piles à combustible a été décrit au point 2.2. Mais avant de détailler le mécanisme réactionnel de la pile, faisons un bref rappel du concept d'oxoacidité, car il s'agit dans cette étude d'utiliser le carbonate fondu comme électrolyte. En milieu aqueux, l'acidité est régie par le concept classique de Lowry-Brönsted, dans lequel un

proton peut être libéré ou capté. Dans les sels fondus, le concept d'acidité est défini par Lux [242] et Flood [243]. Ils montrent que la dissociation ionique est très importante et peut s'exprimer sous la forme suivante :



CO_3^{2-} est une oxobase (d'une façon générale l'oxobase sera donneur d'ions O^{2-}) et CO_2 est l'espèce oxoacide (un oxoacide sera accepteur d'ion O^{2-}). L'oxoacidité (ou l'oxobasicité) du milieu est contrôlée par imposition d'une pression de dioxyde de carbone ou par ajout d'ions oxydes. La détermination de cette oxoacidobasicité se fait par l'intermédiaire d'une échelle logarithmique d'activité de l'ion oxyde.

Un milieu oxobasique correspondra à une activité de l'ion oxyde élevée, et un milieu oxoacide à une activité très faible. CO_2 est l'espèce oxoacide fort ; un acide dans ce milieu est un composé susceptible de réagir sur le solvant pour libérer du dioxyde de carbone selon :



Les couples oxoacide/oxobase peuvent être classés sur une échelle d'oxoacidité au moyen de leur constante d'acidité, selon l'application de la loi de masse à l'équilibre suivant :



On définit la constante d'équilibre K_A de la réaction 2-22 selon l'équation 2-18.

$$K_A = \frac{a(\text{CO}_2) \times a(\text{oxobase})}{a(\text{oxoacide})} \quad (\text{Eq. 2-18})$$

Selon la réaction 2-21, la constante d'équilibre peut s'établir de manière suivante:

$$K_B = \frac{a(\text{O}^{2-}) \times a(\text{oxoacide})}{a(\text{oxobase})} \quad (\text{Eq. 2-19})$$

K_A et K_B étant reliées par la constante d'autodissociation K^* selon :

$$K^* = K_A \cdot K_B \quad (\text{Eq. 2-20})$$

À partir de ce concept, il est possible de déterminer la constante d'autodissociation et l'étendue du domaine d'oxoacidité accessible pour le cas de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$. Ainsi, les réactions chimiques ou électrochimiques qui ont lieu dans ce carbonate fondu sont dépendantes de l'acidité

du système. L'équilibre d'autodissociation des carbonates alcalins fondus s'écrit le plus souvent comme suit :



On peut définir M comme étant un ion alcalin (exemple : Li, Na ou Cs) et l, s, g représentent les phases liquide, solide et gazeuse, respectivement. Cet équilibre se traduit à température donnée par une relation entre les potentiels chimiques μ des espèces impliquées dans la réaction d'autodissociation :

$$\mu(M_2CO_3) - \mu(M_2O) - \mu(CO_2) = 0 \quad (\text{Eq. 2-21})$$

Le potentiel chimique μ et l'activité a de l'espèce considérée sont reliés par la relation suivante :

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln(a) \quad (\text{Eq. 2-22})$$

Où μ^0 représente le potentiel chimique de l'espèce à l'état standard.

On choisit pour état de référence l'espèce pure dans son état le plus stable à la température envisagée et sous une pression normale. Dans le cas d'une espèce électriquement neutre, μ s'identifie à l'enthalpie libre molaire G et on écrira :

$$G = G^0 + RT \cdot \ln(a) \quad (\text{Eq. 2-23})$$

La variation d'enthalpie libre correspondante s'écrit :

$$\Delta G^* = G - G^0 = RT \cdot \ln(a) = RT \cdot \ln(K^*) \quad (\text{Eq. 2-24})$$

La constante d'autodissociation K^* est définie par la relation :

$$K^* = e^{-\Delta G^*/RT} \quad (\text{Eq. 2-25})$$

c'est-à-dire, sous forme logarithmique:

$$pK^* = -\log K^* = \frac{[G^*(M_2O) + G^*(CO_2) - G^*(M_2CO_3)]}{2,3 \cdot RT} \quad (\text{Eq. 2-26})$$

Et

$$K^* = \frac{a(M_2O) \times P(CO_2)}{a(M_2CO_3)} \quad (\text{Eq. 2-27})$$

Le calcul de pK^* pour un carbonate simple nécessite :

- soit la connaissance de l'enthalpie libre standard de M_2O , CO_2 et M_2CO_3 , purs, à la température considérée.
- soient l'enthalpie standard H^* , l'entropie standard S^* à 298,15 K et la variation de la capacité calorifique standard C_p^* en fonction de la température, pour les divers états que peut prendre l'espèce, et la température de changement d'état (la fusion par exemple).

Dans le cas d'un mélange de carbonates, l'activité du carbonate alcalin est différente de l'unité et la détermination de la constante d'autodissociation nécessite de connaître l'oxyde le moins soluble qui va fixer la limite basique de l'échelle d'oxoacidité en précipitant dans le milieu. Il faudra prendre en compte le potentiel chimique de cet oxyde le moins soluble et celui du carbonate lui correspondant :

$$\mu(M_2CO_3) = \mu^0(M_2CO_3) + RT \cdot \ln(a(M_2CO_3)) \quad (\text{Eq. 2-28})$$

L'activité $a(M_2CO_3)$ représente l'activité de ce carbonate dans le mélange par rapport à son état liquide pur. La constante d'équilibre d'autodissociation s'écrira :

$$K^* = \frac{a(M_2O) \times P(CO_2)}{a(M_2CO_3)} \quad (\text{Eq. 2-29})$$

Avec $a(M_2CO_3) \neq 1$

Le problème est d'évaluer l'activité du carbonate correspondant à l'oxyde le plus insoluble. Dans le cas d'un mélange idéal, l'activité sera égale à la fraction molaire du carbonate. Sinon, la connaissance des enthalpies libres de mélange, dont on tirera les valeurs des coefficients d'activité, est indispensable.

Si nous considérons le mélange $(Li-Na-Cs)_2CO_3$ qui sera d'ailleurs l'électrolyte de la pile MC-LFC, on peut écrire les réactions suivantes :



Le tableau 2.6 (obtenu à partir du module réaction du logiciel FactSage) indique les valeurs des constantes pK^* à 500 °C des carbonates alcalins fondus purs.

Tableau 2.6 Valeurs de pK^* (thermodynamique) à 500 °C dans les trois carbonates alcalins fondus de la pile MC-LFC. Les limites du domaine correspondent au bain saturé d'oxyde alcalin (limite basique) et à $P(\text{CO}_2) = 1 \text{ atm}$ (limite acide).

	pK^*	$\Delta G(\text{kJ})$	$\Delta G/RT$
$\text{Cs}_2\text{CO}_3(\text{l}) \xleftrightarrow{K3^*} \text{Cs}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	29,27	279,75	43,54
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{l}) \xleftrightarrow{K2^*} \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	20,70	197,92	30,80
$\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{l}) \xleftrightarrow{K1^*} \text{Li}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	9,62	92,01	14,32

Le carbonate de césium est moins dissocié (pK^* plus grand) par rapport au carbonate de lithium (pK^* plus faible). Ceci s'explique par le caractère acide de l'ion Li^+ . L'agencement des pK^* nous permet d'affirmer que pour le système Li-Na-Cs, l'oxyde le plus stable est l'oxyde de lithium. Il est possible de délimiter le domaine d'oxoacidité de l'électrolyte à carbonate fondu (Li-Na-Cs) à travers le schéma suivant :

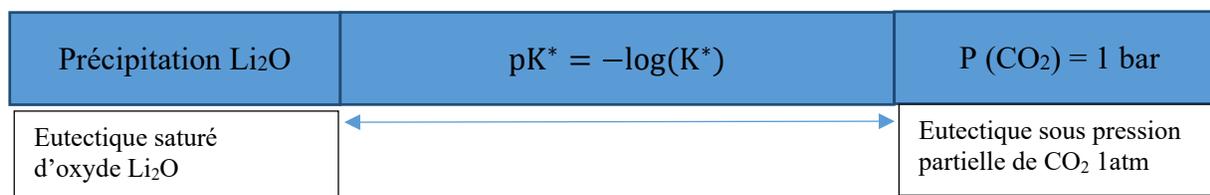


Figure 2.15 Schéma représentant l'étendue du domaine d'oxoacidité accessible

Ce schéma (figure 2.15) indique que la limite basique est due à Li_2O dans le cas de l'eutectique Li-Na-Cs.

2.2.7 Mécanismes de réduction de l'oxygène dans les DCFC à carbonate fondu

Il est très utile de caractériser le processus de réduction de l'oxygène afin de mieux maîtriser cette opération et rendre sa cinétique la plus rapide possible. Tout au long des dernières années,

de nombreuses études, parfois contradictoires ont abordé ce processus complexe [244-249]. Elles ont été réalisées en général sur des électrodes d'or pour empêcher des distributions de courant non uniformes, **caractéristiques d'électrodes comme la cathode poreuse de nickel**. Il est bien admis par la plupart des auteurs que ce sont les espèces réduites de l'oxygène (peroxyde O_2^{2-} ou superoxyde O_2^-) qui participe dans ce processus de réduction. Ainsi, on assume de manière simpliste que la molécule d'oxygène peut réagir avec les ions carbonates d'après les réactions suivantes :



On note que ce mécanisme dépend de la nature du milieu (oxoacide ou oxobasique). Sur la base d'études par voltammétrie cyclique, plusieurs auteurs [244, 247, 250] admettent que ce sont les ions superoxydes O_2^- qui sont impliqués dans le mécanisme de réduction de l'oxygène en milieu oxoacide à travers la réaction :



Et par la suite, les ions oxydes O^{2-} sont neutralisés par l'oxoacide CO_2 pour former l'oxobase CO_3^{2-} (réaction. 2-30).



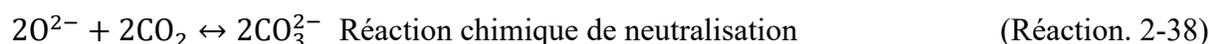
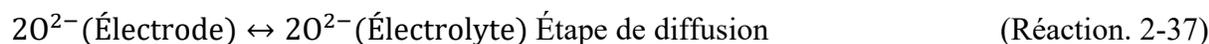
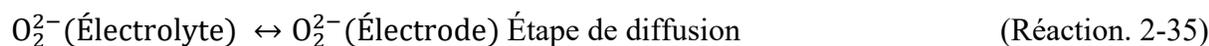
Cependant, selon Appleby et Nicholson [246, 251], la réaction 2-29 (transfert de charge direct à trois électrons) est peu probable. Ils mentionnent de tenir compte des étapes successives, faisant intervenir l'espèce transitoire O^- .



En milieu oxoacide, les espèces réduites de l'oxygène sont instables. En revanche, en milieu oxobasique (faible pression partielle du CO₂, ou forte présence d'ions oxyde), la réaction de neutralisation des ions oxydes par le dioxyde de carbone peut être négligée. Ainsi, le mécanisme de réduction de l'oxygène qui est valable pour l'ensemble des eutectiques de carbonates alcalins fondus selon plusieurs auteurs [247-249] est le suivant :



Les travaux de White et son équipe [252, 253] dans l'eutectique ternaire Li-Na-K par voltammétrie cyclique montrent que la vague de réduction serait due à la réduction biélectronique de l'ion peroxyde. Les étapes de la réaction électrochimique sont les suivantes :

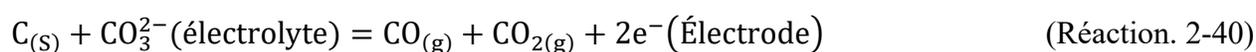


Étant donné que ces mécanismes sont décrits à partir d'électrode en or, la situation pourrait être très différente dans le cas où une autre électrode indicatrice comme l'oxyde de nickel est utilisée. Néanmoins, on retient dans tous les cas que les ions oxydes sont produits continuellement par réductions des superoxydes ou peroxydes et sont lentement neutralisés par le dioxyde de carbone pour provoquer une augmentation de l'oxobasicité localisée près de l'électrode et donc une formation de l'oxobase CO₃²⁻.

2.2.8 Mécanismes d'oxydation du carbone dans les piles DCFC à carbonate fondu

Au cours du XXI^e siècle, le mécanisme d'oxydation du carbone dans le compartiment anodique de la pile DCFC à carbonate fondu a fait l'objet de nombreuses discussions ; qu'il s'agit d'un ou deux transferts d'électrons nets, ou d'une combinaison de ceux-ci, ou bien d'une oxydation en CO₂ suivie d'une corrosion dans des parties moins polarisées de l'anode, etc. Malgré les diverses

propositions du mécanisme d'oxydation du carbone dans le carbonate fondu, on arrive tout de même à décrire logiquement les réactions interfaciales qui peuvent survenir. Cependant, nous n'ignorons pas que les détails sur le mécanisme de réaction anodique ne sont pas encore bien clarifiés. En effet, Peelen et coll [147] mentionnent dans leur étude que le compartiment anodique avec une électrode de nickel limite la performance de la pile à cause de la grande résistance de transfert de charge qui a lieu (60 ohms/cm² à 750 °C et plus de 220 ohms/cm² à 650 °C). Ces auteurs vont dans le même sens que Jiang et Irvine [26] en suggérant de tenir compte des réactions suivantes à l'anode :



En se basant sur le système carbone/carbonate à haute température décrit par Hemmes et Cassir [254], Cooper et Selman [138] mentionnent trois étapes intermédiaires de la réaction d'oxydation du carbone dans du carbonate fondu décrite comme suit:

Étape de décomposition ou d'autodissociation de l'ion carbonate



Étape d'absorption de l'ion oxyde par l'atome de carbone actif



Étapes de transfert de charge



Tout ceci montre évidemment que le mécanisme réactionnel n'est pas parfaitement maîtrisé et cela doit inciter à mener une étude expérimentale plus élaborée dans le but de clarifier ces réactions. Nous verrons par la suite que dans le cas de la pile MC-LFC que nous développons, la réaction 2-39 sera considérée compte tenu des conditions d'opérations (température et pression).

2.2.9 Comparaison des performances des piles DCFC

Une comparaison des densités de puissance maximales (figure 2.16) montre clairement que les DCFC fonctionnent bien entre 500 °C et 800 °C selon le type de matériau utilisé. Raquel et son équipe [4] ont utilisé de la lignine et Kacprzak s'est servi de la houille comme combustible ; ils ont obtenu des densités de puissance de moins de 50 mW/cm² sous une température de fonctionnement respective de 550 °C et 450 °C. En effet, Raquel et son équipe [4] ont utilisé pour la première fois deux types de lignine (Lignosulfonate (LS) et Kraft lignin (KL) mélangée chacune avec du charbon actif dans une pile DCFC. Ces deux lignines ont servi à la fois de combustible et de matériau anodique dont l'électrolyte est un matériau composite (SDC -(Li/Na)₂CO₃) et la cathode est un mélange de composés catalytiques (CuCO₃-Cu (OH)₂, NiCO₃-2Ni (OH)₂-4H₂O, Zn (NO₃)₂-6H₂O) et de sel fondu (Li₂CO₃). Finalement, ils ont pu obtenir une densité de puissance maximale d'environ 25 mW/cm² (soient une densité de courant de 80 mA/cm² et une tension de 0,31 V) sous une température de 550 °C. Il y'a en effet une baisse considérable de la tension de fonctionnement. Cela montre que la surtension globale de la pile est élevée et est due probablement aux matériaux utilisés.

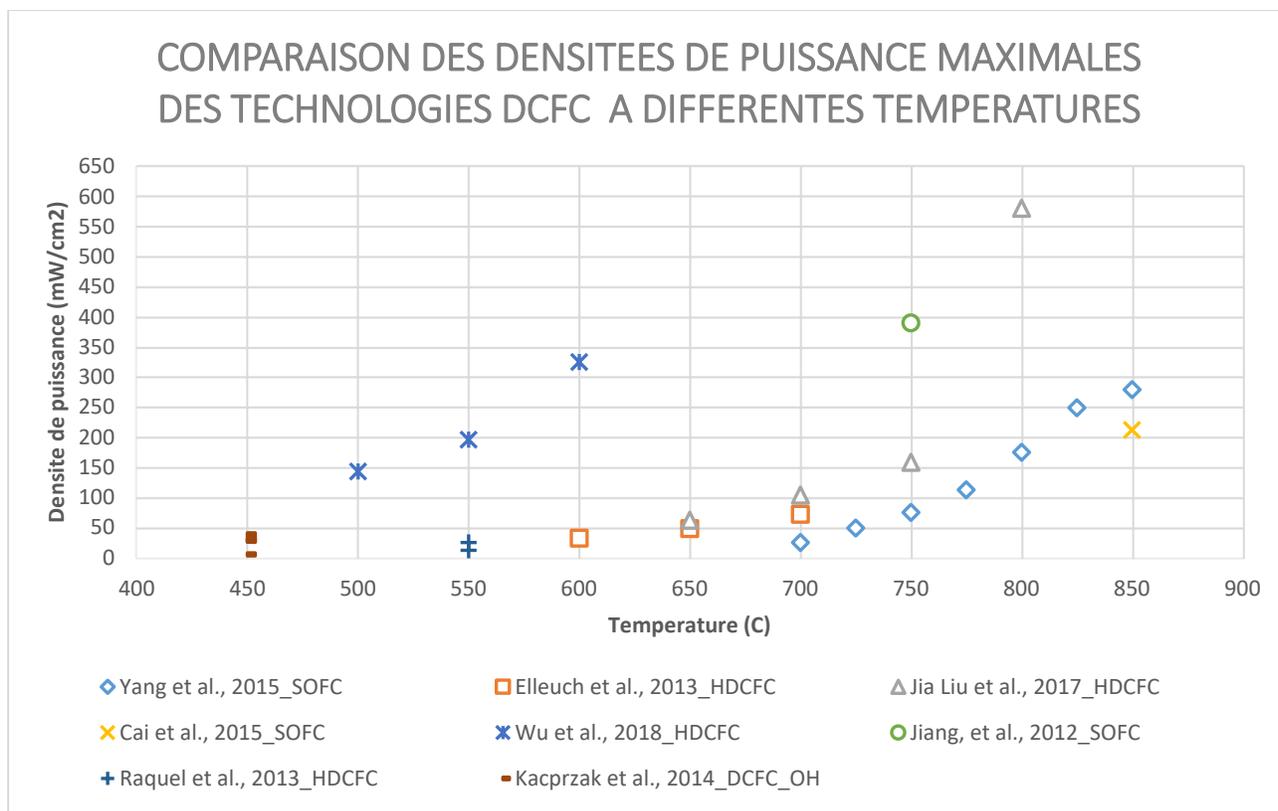


Figure 2.16 Comparaison des densités de puissance maximales des technologies DCFC en fonction de la température

En revanche, Gorte et ses collègues ont rapporté une DCFC plus performante que celle de Raquel en utilisant un mélange Sb-Sb₂O₃ fondu comme anode avec une densité de puissance maximale de 350 mW/cm² à 700 °C [4]. Cependant, la tension à circuit ouvert (V_{OC}) de leur pile DCFC était faible en raison du faible potentiel de Nernst intrinsèque pour l'équilibre Sb-Sb₂O₃. Irvine et ses collègues ont signalé que leur pile à combustible au carbone présentait une densité de puissance maximale de 390 mW/cm² à 750 °C. L'amélioration significative de la densité de puissance est attribuée à une résistance ohmique et une résistance de polarisation plus faibles. On note aussi que cette augmentation est due au fait qu'il n'y a pas de gaz qui bloquent les interfaces électrolytes/électrodes. En plus, la diffusion et le transport de gaz est plus rapides, les matériaux de cathode sont hautement catalytiques etc. Étant donné que la cellule fonctionnait à 750 °C, l'amélioration des performances a été associée à l'oxydation électrochimique du monoxyde de carbone. En revanche, Wu et son équipe [6] ont fourni une densité de puissance maximale de 325 mW/cm² sous une température de 600 °C. La performance de leur cellule DCFC est attribuée à la fois à l'amélioration de la conductivité de l'électrolyte (Gd: CeO₂-

Li/Na₂CO₃) et à la géométrie 3D de l'anode en textile offrant ainsi plus de voies pour que le carbone atteigne la zone de réaction active. L'expansion significative des frontières à trois phases (TPB) grâce à des contacts suffisants entre le combustible, l'électrode et l'électrolyte ; s'avèrent être le facteur clé influençant la densité de puissance des piles à combustible, et donc contribuent finalement à l'amélioration des performances. On note aussi que la nature du combustible a aussi une influence sur les caractéristiques électriques de la pile selon Kacprzak [127].

Tableau 2.7 Performances de la technologie DCFC utilisant différents combustibles

Nom du combustible	Électrolyte	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Densité de puissance maximale (mW/cm ²)	Température (C)	Référence
Coke de pétrole	Carbonate fondu (Li-K-Al, 1,05:1,2:1 en masse)	0,82	251,56	141	650	[148]
Déchets plastiques/papiers	Carbonate fondu (Li-K)	1,2	63,73	22	700	[255]
Charbon actif granulaire (Calgon BPL)	Carbonate fondu (Li-K)	1,34	50 (0,8 V)	83	800	[28]
Noir de carbone	YSZ + carbonate fondu (Li-K)	0,99	79	46,4	755	[256]
Graphite	SDC + carbonate fondu (Li-Na)	0,89	150	58	700	[257]
Charbon bitumineux	YSZ + carbonate fondu (Li-K)	1,14	130	72	750	[241]
Charbon brut	Carbonate fondu	1,32	31 (0,9 V)	85	800	[224]
Coke de charbon de German Creek lavé à l'acide (HNO ₃)		1,33	47 (0,9 V)	129	800	[226]
Miscanthus straw	Carbonate fondu (46,6 mas. % Li ₂ CO ₃ et 53,4 mas.	0,88 V		12	800	[258]

	% K ₂ CO ₃)					
--	------------------------------------	--	--	--	--	--

Les paramètres de performance de la technologie DCFC, tels que les densités de courant et les densités de puissance maximales obtenues lors de l'utilisation de différents combustibles au carbone, sont indiqués dans le tableau 2-7. La densité de puissance maximale est comprise entre 22 et 141 mW/cm² lorsque du carbonate fondu était utilisé comme électrolyte. Une seule condition parmi eux a atteint une densité de puissance maximale de 141 mW/cm² [148]. Ces auteurs ont utilisé du coke de pétrole, du Li₂CO₃-K₂CO₃-Al₂O₃ (rapport massique de 1,05: 1,2: 1) comme électrolyte, et la température de fonctionnement était de 650 °C.

CHAPITRE 3 SYNTHÈSE DES TRAVAUX

Cette partie de l'étude met en exergue la synthèse de tous les articles portant sur la réalisation de cette thèse. On y met aussi en exergue quelques principes fondamentaux de la thermodynamique afin de mieux appréhender tout le système mis en étude. Cette synthèse débute par une mise au point de la pile MC-LFC permettant de décrire le concept de cette pile.

3.1 Mise au point de la pile MC-LFC

Le concept de la pile MC-LFC s'inspire de celui des piles MCFC avec une différence liée au type de combustible (combustible solide et non gazeux), à la composition et à la nature du carbonate fondu utilisé. L'électrolyte dans la pile MC-LFC est un mélange de carbonate fondu Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Cs_2CO_3 dont les proportions molaires sont respectivement de 43,5 %, 41,5 % et 15 %. Ce choix est basé sur les études de Janz et son équipe[181] qui ont reporté une température de point de fusion de 422 ° C. Cette information nous permet de fixer la plage de température de fonctionnement de la pile MC-LFC entre 500 °C et 600 °C. Cependant, nous avons vérifié la température de fusion du carbonate fondu dans les mêmes proportions molaires que Janz sous une variation de température dans un environnement inerte (Argon) en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC en langue anglaise) voir les résultats supplémentaires dans la section 4.1.

Les matériaux anodique et cathodique sont respectivement le nickel poreux et l'oxyde de nickel poreux. Du fait, que ces matériaux soient généralement utilisés dans les piles DCFC, qu'ils peuvent catalyser les réactions anodiques et cathodiques et qu'ils soient de bons conducteurs électroniques ; alors le choix des conducteurs électroniques de la pile MC-LFC est clairement identifié.

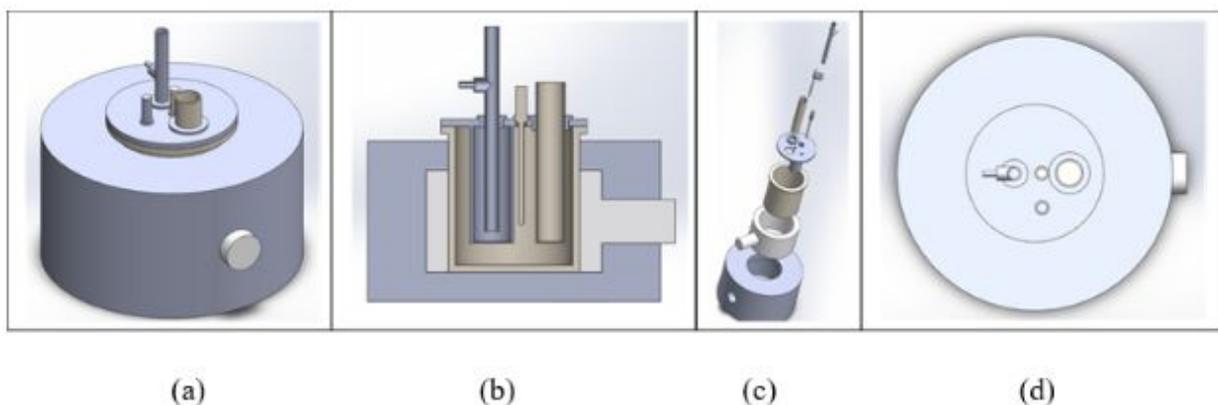


Figure 3.1 (a) Modèle 3 D de la pile MC-LFC – (b) Coupe transversale du modèle 3D (MC-LFC) – (c) Assemblage des composants de la pile DCFC- (d) Vue de dessus du modèle 3D.

La figure 3.1 présente une image non détaillée de la cellule MC-LFC permettant à tous lecteurs de ce document d'en apprécier l'allure de la pile sur différentes vues. Néanmoins, pour des besoins techniques, la figure 3.2 a été réalisée à l'aide du logiciel Solidworks mettant ainsi en image le prototype à trois électrodes de la pile MC-LFC. Il est subdivisé en quatre compartiments qui sont : le compartiment anodique (anode de nickel poreux, entrée de la lignine, sortie de gaz), le compartiment cathodique (cathode d'oxyde de nickel poreux, entrée et sortie de gaz), le compartiment neutre (l'électrode de référence et entrée de gaz), le compartiment ionique (l'électrolyte Li-Na-Cs). On note que le compartiment neutre (référence) peut être supprimé dans le cas où l'on adopte dans l'expérimentation un montage à deux électrodes ; c'est ce dernier qui sera considéré par la suite pour modéliser la pile avec le logiciel COMSOL. De manière spécifique l'épaisseur du nickel poreux est maintenue à 2 mm. La porosité de ce matériau sera initialement de 40 % et le diamètre des pores est environ de 0,3 mm. L'épaisseur de la couche NiO est de 2 mm. Sa porosité initiale sera aussi de 40 % permettant ainsi l'accès du gaz oxydant à l'intérieur de la cathode. Ces précisions ont servi à définir les paramètres de modélisation de la pile MC-LFC avec le logiciel COMSOL. Les électrodes et l'électrolyte baignent dans une matrice poreuse γ -LiAlO₂ (de 10x10 cm) composée en proportion massique de 45 % de sel fondu et 55 % d'aluminate de lithium résistant à la corrosion et à la chaleur. L'épaisseur de la matrice est de 0,3 μ m. La pile unitaire MC-LFC sera contenue dans un réacteur (four) recouvert d'acier inoxydable dont l'herméticité est réalisée grâce à des joints toriques. L'extrémité de chaque électrode non plongée dans l'électrolyte est vissée sur le couvercle du four. Sur ce même couvercle, il y'a un orifice

pouvant s'ouvrir et se fermer qui assurera l'alimentation en combustible (lignine) sans interrompre le processus de mise en marche de la pile.

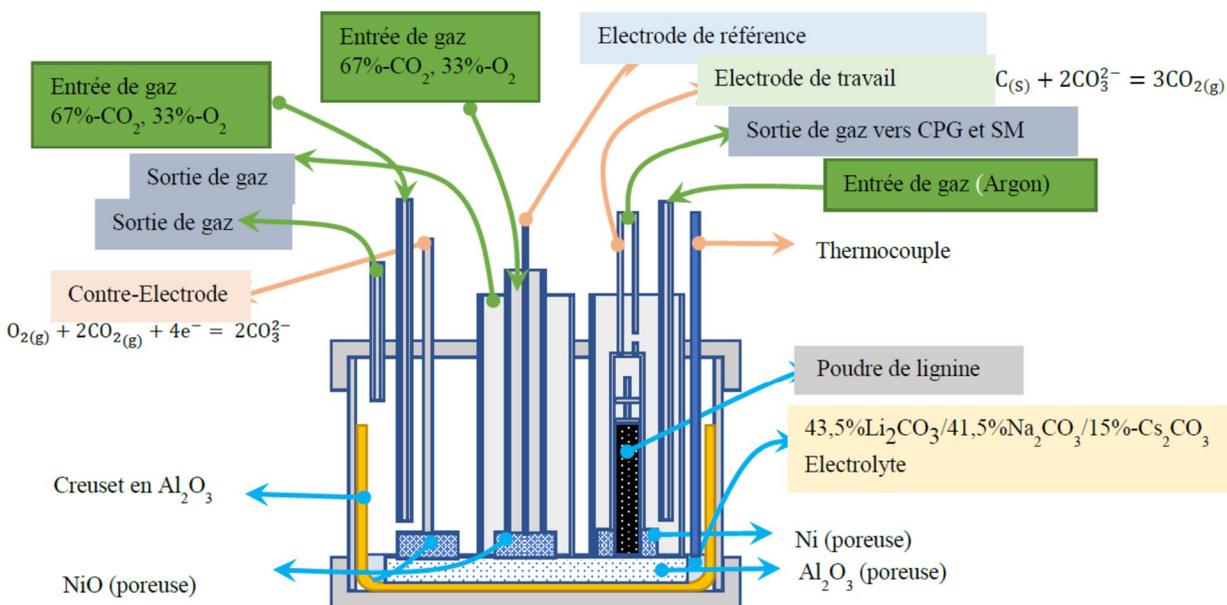


Figure 3.2 Représentation simplifiée de la pile MC-LFC

À ce stade de l'étude, les effets corrosifs et les contraintes mécaniques qui peuvent en résulter ne sont pas pris en compte. Mais avant de continuer en détail sur la synthèse des articles, posons les bases théoriques d'une telle pile en mettant en exergue d'un point de vue thermodynamique les bilans d'énergie et d'entropie.

3.2 Modélisation thermodynamique de la pile MC-LFC

La conception de la pile à combustible MC-LFC, bien que complexe, doit pouvoir se simplifier avec des expressions analytiques qui peuvent facilement se modéliser. Suivant les principes thermodynamiques, nous établissons ici les différents bilans d'énergie et d'entropie de la pile

MC-LFC dont les conditions d'opération sont maintenues constantes. La pile à combustible MC-LFC est un système ouvert. Ainsi, il y'a un échange de matière avec le milieu environnant.

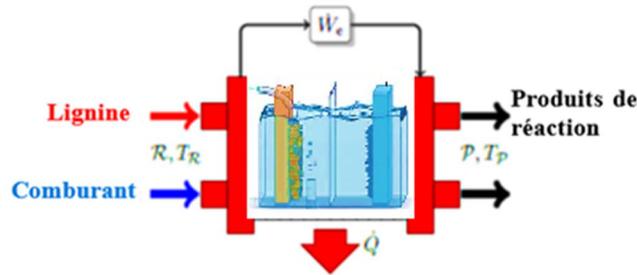


Figure 3.3 Représentation simplifiée d'une pile MC-LFC, supposée isotherme et isobare et échangeant des fluides parfaits.

Selon la figure 3.3 indiquant que la pile MC-LFC constitue un système ouvert alors on peut écrire la relation suivante :

$$\sum_{j \in R} \nu_j \cdot B_j \rightarrow \sum_{k \in P} \nu_k \cdot B_k \quad (\text{Réaction. 3-1})$$

Avec B les espèces chimiques intervenant dans la réaction, R et P qui représentent respectivement l'ensemble des réactifs et des produits de cette réaction, ν_j et ν_k leurs coefficients stœchiométriques respectifs. On suppose par ailleurs que tous les gaz sont parfaits. On peut définir le diagramme (figure 3.4) permettant de décrire les conditions d'opérations et les différents paramètres pouvant influencer la performance de la cellule. Le modèle de quantification des performances de la pile MC-LFC a permis de comprendre qu'une étude paramétrique doit être réalisée en faisant varier les paramètres intrinsèques et les conditions d'opérations de la pile dans le but de bien appréhender ses performances ; ce qui a été réalisé à l'aide du logiciel COMSOL (section 3-3).

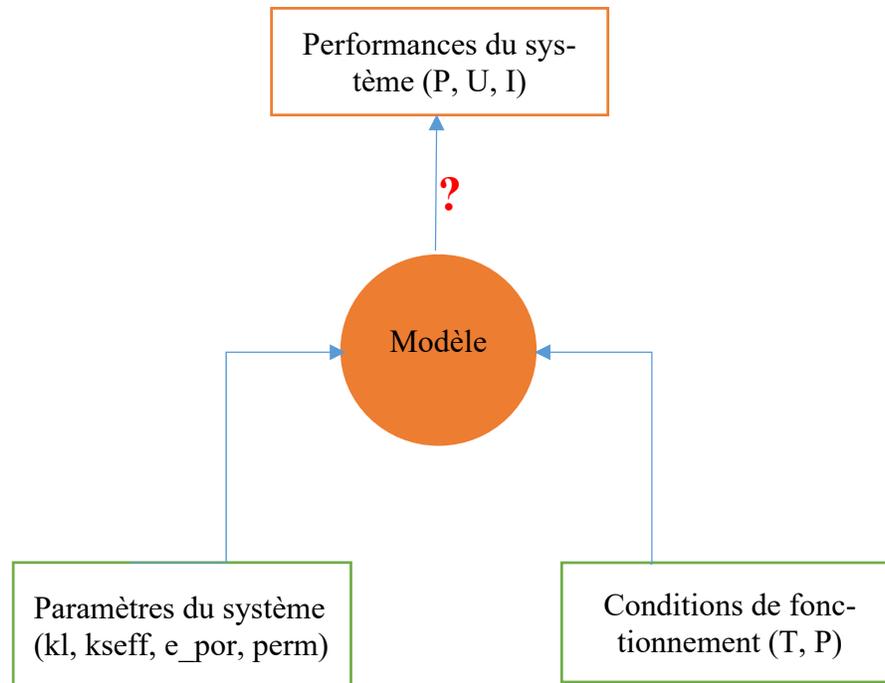


Figure 3.4 modèle de quantification des paramètres de sortie (P, U, I) d'une pile à combustible à partir de ses paramètres intrinsèques (conductivités, porosités, perméabilité, etc.) et des conditions d'opérations (température et pression).

3.2.1 Établissement des bilans d'énergie et d'entropie de la pile MC-LFC réversible

Pour une première approximation, considérons que la pile MC-LFC est réversible et isotherme et réalisons les bilans d'énergie et d'entropie.

1) Énergie électrique produite

À température constante, l'application du bilan d'énergie à la pile MC-LFC s'écrit selon le **premier principe** [259-261] de la manière suivante:

$$\sum_{j \in R} \dot{N}_j \cdot h_j(T) - \dot{W}_{rev} - \dot{Q}_{rev} - \sum_{k \in P} \dot{N}_k \cdot h_k(T) = 0 \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-1})$$

où \dot{N} désignent les débits molaires (en mole.s⁻¹) et h les enthalpies molaires (en J.mol⁻¹) des différents fluides échangés [262].

Comme les réactifs et les produits sont échangés à la température de la pile (T). Alors, la puissance électrique réversible selon [263] peut s'écrire aussi de la manière suivante:

$$\dot{W}_{rev} = -\left(\sum_{j \in R} \nu_j \cdot h_j(T) - \sum_{k \in P} \nu_k \cdot h_k(T)\right) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{rev} = -\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} - \dot{Q}_{rev} \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-2})$$

$\Delta_r h$ en $J \cdot mol^{-1}$ est l'enthalpie molaire de réaction et $\dot{\xi}$ est la vitesse de réaction en $mol \cdot s^{-1}$. Cette vitesse est dérivée de l'avancement de la réaction ξ [260, 264] :

$$d\xi = \left(-\frac{dN_j}{\nu_j}\right)_{j \in R} = \left(\frac{dN_k}{\nu_k}\right)_{k \in P} \Rightarrow \dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt} = \left(-\frac{\dot{N}_j}{\nu_j}\right)_{j \in R} = \left(\frac{\dot{N}_k}{\nu_k}\right)_{k \in P} \quad [mol \cdot s^{-1}] \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Cette vitesse caractéristique la cinétique de la réaction électrochimique à l'origine de la génération de courant électrique dans la pile. Dans une réaction exothermique comme la réaction 3.17, l'enthalpie de réaction est négative (voir la figure 3.5) et l'on voit apparaître dans l'expression (Eq. 3-2) la puissance thermique ($-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi} > 0$) apportée au système par la réaction et de la chaleur thermique ($\dot{Q}_{rev} > 0$) cédée à l'environnement.

À l'aide du second principe, le bilan d'entropie [260, 265, 266] donne l'expression suivante:

$$\Delta_i \dot{S} = 0 = \sum_{k \in P} \dot{N}_k \cdot s_k(p_k, T) - \sum_{j \in R} \dot{N}_j \cdot s_j(p_j, T) + \frac{\dot{Q}_{rev}}{T} \quad [W \cdot K^{-1}] \quad (\text{Eq. 3-4})$$

s désignant les entropies molaires, qui dépendent de la pression partielle respective de chacune des espèces chimiques de la réaction (exemple : CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , H_2). Le terme $\Delta_i \dot{S}$ représente la variation interne d'entropie [60, 267], que l'on suppose nulle pour le système réversible (pile MC-LFC idéale). Les réactifs et les produits sont échangés à la température T de la pile. On peut donc exprimer le flux de chaleur rejeté par la pile MC-LFC de manière suivante :

$$\dot{Q}_{rev} = -T \cdot \left(\sum_{k \in P} \nu_k \cdot s_k(p_k, T) - \sum_{j \in R} \nu_j \cdot s_j(p_j, T)\right) \cdot \dot{\xi} = -T \cdot \Delta_r s(p, T) \cdot \dot{\xi} \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-5})$$

Avec $\Delta_r s(p, T)$ l'entropie molaire de réaction qui dépend de la température T et de chacune des pressions partielles des composants.

On obtient une nouvelle expression pour la puissance électrique produite :

$$\dot{W}_{rev} = -\left(\Delta_r h(T) - T \cdot \Delta_r s(p, T)\right) \cdot \dot{\xi} = -\Delta_r g(p, T) \cdot \dot{\xi} \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-6})$$

Où $\Delta_r g(p, T)$ est l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) molaire de réaction.

La vitesse réactionnelle n'étant pas très souvent connue, elle peut être affranchie en exprimant la relation (Eq. 3.6) en termes d'énergie molaire selon l'équation 3-7.

$$w_{rev} = \frac{\partial W_{rev}}{\partial \xi} = -\Delta_r g(p, T) = \sum_{k \in P} \nu_k \cdot \mu_k(p, T) - \sum_{j \in R} \nu_j \cdot \mu_j(p, T) \quad [J \cdot mol^{-1}] \quad (\text{Eq. 3-7})$$

w_{rev} , est la quantité d'énergie électrique produite qui est rapportée à la quantité de produits de réaction créée.

2) Influence de la température de fonctionnement sur la pile MC-LFC réversible

L'énergie électrique produite w_{rev} dépend de la température [100] selon l'expression suivante :

$$\frac{\partial w_{rev}}{\partial T}(p, T) = -\frac{\partial \Delta_r g}{\partial T}(p, T) = -\frac{\partial \Delta_r h}{\partial T}(T) + T \cdot \frac{\partial \Delta_r s}{\partial T}(p, T) + \Delta_r s(p, T) = \Delta_r s(p, T) \quad [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}] \quad (\text{Eq. 3-8})$$

On remarque que le sens de variation de l'énergie produite par rapport à la température de fonctionnement est du signe de l'entropie molaire de réaction. Ainsi en augmentant la température, l'entropie molaire diminue et on observe une baisse de la puissance électrique de la pile.

3) Influence de la pression totale de fonctionnement de la pile MC-LFC réversible

La pression totale de la pile MC-LFC a aussi une influence sur l'énergie électrique ou la puissance à produire. On peut ainsi exprimer la variation de l'énergie électrique produite en fonction de la pression de manière suivante [100] :

$$\frac{\partial w_{rev}}{\partial p}(p, T) = -\frac{\partial \Delta_r g}{\partial p}(p, T) = -\frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{k \in P} \nu_k \cdot \mu_k(p_k, T) - \sum_{j \in R} \nu_j \cdot \mu_j(p_j, T) \right) = \sum_{k \in P} \nu_k \cdot \frac{\partial \mu_k}{\partial p}(p_k, T) - \sum_{j \in R} \nu_j \cdot \frac{\partial \mu_j}{\partial p}(p_j, T) = -\left(\sum_{k \in P} \nu_k - \sum_{j \in R} \nu_j \right) \cdot \frac{R \cdot T}{p} \quad (\text{Eq. 3-9})$$

Avec les termes μ qui désignent les potentiels chimiques (enthalpies libres molaires) des différents composants. Étant donné que les réactifs dans la pile MC-LFC sont principalement considérés comme des gaz parfaits, nous pouvons exprimer le potentiel chimique sous la forme suivante [268] :

$$\mu_j(p_j, T) = \mu_j(p^o, T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_j}{p^o} \right) = \mu_j^o(T) + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{x_j \cdot p_t}{p^o} \right) \quad (\text{Eq. 3-10})$$

Au regard de ces aspects, il est plus avantageux de faire fonctionner la pile à combustible à la pression la plus élevée pouvant influencer favorablement les performances. Dans ce cas, si le

comburant de la pile MC-LFC est un mélange de O₂ et de CO₂, la présence d'un compresseur s'avère primordiale pour atteindre de haute pression. Procéder de la sorte nécessite une consommation d'énergie électrique qu'il faut minimiser en la prélevant de la pile.

4) Tension électrique aux bornes d'une pile MC-LFC idéale

Selon la loi de Faraday, la vitesse de réaction ($\dot{\xi}$) est liée aux débits des charges électriques échangées entre les deux demi-réactions (oxydation et réduction):

$$I = n.F.\dot{\xi} \quad [A] \quad (\text{Eq. 3-11})$$

Avec n le nombre d'électrons qui transitent d'une demi-réaction à l'autre et F la constante de FARADAY. En tenant compte des relations (3,6) (3,9) et (3,11), on peut exprimer la tension aux bornes de la pile MC-LFC idéale sous la forme suivante :

$$E_{rev}(p, T) = -\frac{\Delta_r g(p, T)}{n.F} = -\underbrace{\frac{\Delta_r g(p^0, T)}{n.F}}_{=E(p^0, T)} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln Q(p) \quad [V] \quad (\text{Eq. 3-12})$$

Dans le cas de la pile MC-LFC, le potentiel d'équilibre se détermine selon l'expression suivante :

$$E(p^0, T) = -\frac{\Delta_r g(p^0, T)}{6.F} = -\frac{-1120,07 \times 10^3 / 2}{6 \times 96485} \cong 0,96V \quad (\text{Eq. 3-13})$$

Voir la figure 3.5 pour la valeur de $\Delta_r g(1atm, 500^\circ C)$

En définitive, la tension électrique aux bornes de la pile MC-LFC idéale (réversible) dépend fortement des conditions d'opération (p et T). Leurs effets sur la performance de la pile réversible présentée par [100] peuvent être exprimées par les relations (Eq. 3-8) et (Eq. 3-9).

5) Rendement énergétique

Pour quantifier le rendement énergétique de la pile MC-LFC réversible, il suffit de déterminer le rapport de la puissance électrique W_{rev} fournie, sur la puissance chimique qui lui est apportée par les réactifs qu'elle consomme. Cette puissance chimique se détermine en faisant le produit de l'enthalpie de réaction et de la vitesse de réaction. Le rendement énergétique de la pile fonctionnant à la température T dont l'expression est très couramment rencontrée dans la littérature [98, 104, 269] s'écrit :

$$\eta_{l,rev}^{(0)}(p, T) = \frac{\dot{W}_{rev}}{\dot{Q}_c} = \frac{-\Delta_r g(p, T) \cdot \dot{\xi}}{-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi}} = \frac{\Delta_r g(p, T)}{\Delta_r h(T)} \quad (\text{Eq. 3-14})$$

Le rendement de l'équation 3-14 peut encore s'écrire sous la forme suivante :

$$\eta_{l,rev}^{(0)}(p, T) = 1 - \frac{T \cdot \Delta_r s(p, T)}{\Delta_r h(T)} \quad (\text{Eq. 3-15})$$

Selon la figure 3.5, l'enthalpie molaire de réaction $\Delta_r h$ est négative et le signe de l'entropie molaire de réaction est positif. Le rendement sera donc supérieur à 100 % ; ceci pouvant être considéré a priori comme une anomalie du point de vue thermodynamique.

Reaction - Table

File Units Output Figure Help

T(C) P(atm) Energy(J) Quantity(mol) Vol(litre)

Isothermal Non-Standard State Reaction:

$$2 \text{ C} + 3 \text{ O}_2 + 2 \text{ CH}_4 = 4 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ H}_2$$

T(C)	Delta H(J)	Delta G(J)	Delta Vol(litre)	Delta S(J/K)	Delta Cp(J/K)	Delta A(J)	T
-----	C[s]	O2(g)	CH4(g)	CO(g)	H2O(g)	H2(g)	----
500.00	-761999.0	-1120070.6	1.9033E+02	463.133	-0.165	-1139355.7	
600.00	-762433.7	-1166365.6	2.1495E+02	462.615	-8.201	-1188145.0	
700.00	-763578.0	-1212569.8	2.3956E+02	461.380	-14.399	-1236843.6	
800.00	-765272.3	-1258627.8	2.6418E+02	459.727	-19.330	-1285396.0	
900.00	-767405.4	-1304507.0	2.8880E+02	457.829	-23.170	-1333769.5	
1000.00	-769878.9	-1350189.5	3.1342E+02	455.807	-26.195	-1381946.4	

Figure 3.5 Paramètre thermodynamique de la relation globale de la pile MC-LFC obtenue à l'aide du module réaction du logiciel Factsage.

Pour répondre à cette problématique, nous utilisons la même hypothèse conditionnelle de Lutz et coll. [270], qui limite à l'unité la valeur de l'efficacité de la pile, de la manière suivante :

$$\eta_{l,rev} = \begin{cases} (0) \\ \eta_{l,rev} , & \Delta_r s \leq 0 \\ 1 , & \Delta_r s > 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 3-16})$$

En définitive, la pile MC-LFC réelle fonctionnera difficilement dans la pratique de manière réversible. En bref, les piles réelles produisent en leur sein des variations internes d'entropies, on ne peut pas considérer seulement un modèle réversible pour la pile MC-LFC. Il faudrait tenir compte de ces variations internes qui ont un effet considérable sur la puissance utile de production et le rendement énergétique de la pile.

3.2.2 Établissement des bilans d'énergie et d'entropie de la pile MC-LFC irréversible

Si on considère que la pile MC-LFC est irréversible avec une production interne alors il faudrait introduire du terme $\Delta_i \dot{S} > 0$ dans le bilan d'entropie de l'expression 3-5. Cette production supplémentaire va modifier l'expression de la puissance thermique produite par la pile MC-LFC irréversible. On peut donc noter que :

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{rev} + \dot{Q}_{irrev} = -T \cdot \Delta_r s(p, T) \cdot \dot{\xi} + T \cdot \Delta_i \dot{S} \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-17})$$

En intégrant l'expression de la puissance thermique dans le bilan d'énergie de l'équation 3-2, on obtient la puissance utile produite :

$$\dot{W} = -\Delta_r g(p, T) \cdot \dot{\xi} - T \cdot \Delta_i \dot{S} \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-18})$$

Et donc, la puissance thermique supplémentaire ($\dot{Q}_{irrev} = T \cdot \Delta_i \dot{S} > 0$) qui s'était ajoutée au flux de chaleur initial est naturellement soustraite de la puissance électrique fournie par la pile :

$$\dot{W}_{rev} - \dot{W} = T \cdot \Delta_i \dot{S} = \dot{Q}_{irrev} > 0 \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-19})$$

Le rendement énergétique de la pile est aussi modifié :

$$\eta_I = \frac{-\Delta_r g(p, T) \cdot \dot{\xi} - T \cdot \Delta_i \dot{S}}{-\Delta_r h(T) \cdot \dot{\xi}} = \eta_{I, rev}^{(0)}(p, T) - \frac{T \cdot \Delta_i \dot{S}}{(-\Delta_r h(T)) \cdot \dot{\xi}} \quad (\text{Eq. 3-20})$$

Du fait des irréversibilités internes de la pile MC-LFC réelle, la tension à ses bornes (E) va différer de la tension réversible E_{rev} décrite à l'équation 3-17. Ainsi, l'expression de la puissance électrique s'établit de la manière suivante:

$$\dot{W} = E(I) \cdot I = (E_{rev} - \Pi(I)) \cdot I = \dot{W}_{rev} - \Pi(I) \cdot I = \dot{W}_{rev} - V_{pol} \cdot I \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-21})$$

Où

$V_{pol} = \Pi > 0$ représente la surtension globale aux bornes de la pile, due aux différents phénomènes dissipatifs vus rapidement dans le chapitre 2.

En soustrayant la puissance électrique irréversible de la relation 3-27 par la puissance électrique réversible de l'équation 3-6, on détermine les surtensions à la production d'entropie du système selon l'expression suivante:

$$\dot{Q}_{irrev} = T \cdot \Delta_i \dot{S} = \Pi(I) \cdot I = V_{pol} \cdot I \quad [W] \quad (\text{Eq. 3-22})$$

On peut donc à partir des expressions \dot{Q}_{irr} , \dot{Q}_{rev} et \dot{W} représenter la courbe tension-courant selon la figure 3.6.

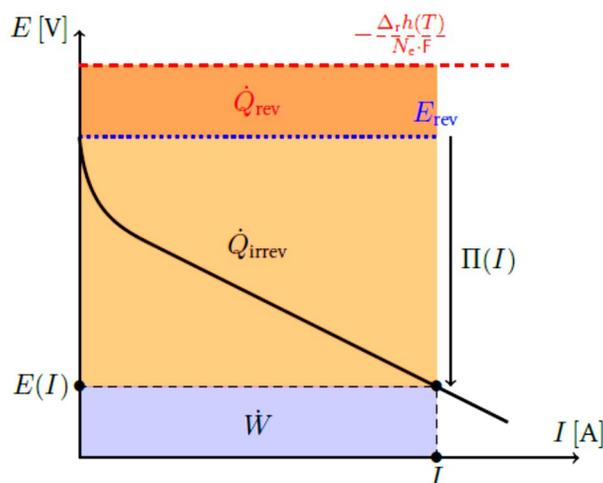


Figure 3.6 Représentation schématique des puissances thermique et électrique produites d'une pile irréversible typique à celle de la pile MC-LFC

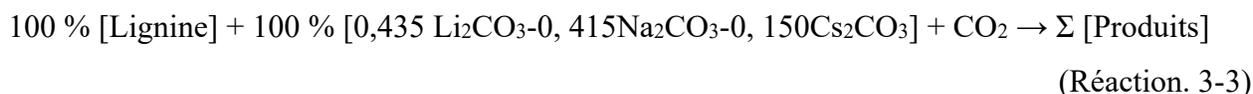
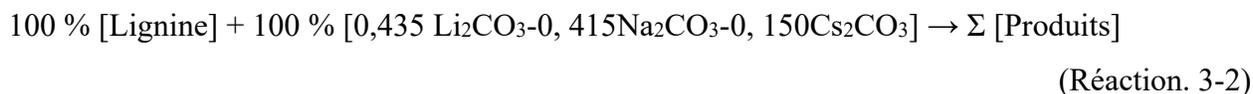
Sur la figure 3.6, le rendement énergétique d'une pile à combustible peut se déterminer en faisant le rapport de l'aire relative à la puissance utile produite \dot{W} à l'aire totale $\dot{W} + \dot{Q}$.

En conclusion, la production interne d'entropie de la pile MC-LFC réelle correspond aux phénomènes de surtensions et peut donc être déterminé à partir de la connaissance de la courbe de performance. Les détails de la contribution de chacune des surtensions peuvent se référer à [263, 271, 272].

3.3 Synthèse sur l'analyse chimique de la réaction anodique de la pile MC-LFC avec le logiciel Factsage

La pile MC-LFC régit en son sein un ensemble de phénomènes complexes (oxydation, réductions, adsorption, dissolution, corrosion, diffusion...) qui s'organise selon plusieurs relations entre divers éléments. Pour simplifier son développement, nous préconisons au préalable de simuler la mise en commun des éléments chimiques (en exemple la lignine, le carbonate fondu et le gaz CO_2) qui interviennent dans la réaction d'oxydation de la pile MC-LFC. Cette approche permettra de prédire la nature des produits susceptibles de se former. Pour ce faire, deux systèmes

ont été mis à l'étude. Un premier système comportant de la lignine et un mélange de carbonate fondu selon la réaction 3-2. Un second système qui utilise les mêmes réactifs que le premier système, mais avec ajout du gaz CO₂ (réaction 3-3).



Selon ces deux systèmes, les produits formés ne sont pas connus et il faut donc prédire leur composition à l'équilibre. Pour la détermination des produits susceptibles de se former et leurs propriétés thermodynamiques des réactions 3-2 et 3-3, on se sert de la méthode de minimisation d'énergie de Gibbs grâce au logiciel Factsage [273]. Les calculs ont été effectués dans le module EQUILIB, qui utilise l'algorithme de minimisation d'énergie de GIBBS. On note aussi que les fonctions thermochimiques FACTPS, FTOXID et FTSALT ont été choisies comme bases de données du système mis à l'étude. Nous supposons que seuls les composés stœchiométriques purs peuvent être formés et nous négligerons les considérations cinétiques. Pour comprendre l'approche utilisée, commençons par apporter quelques précisions sur ce logiciel.

En effet, FactSage [273] est un système intégré de banque de données thermodynamiques (ITDS) qui fournit à la fois des outils permettant d'administrer une base de données thermodynamique, d'exécuter des calculs thermodynamiques et de générer des données thermodynamiques à partir d'informations expérimentales. Pour être plus explicite, **l'administration des données** comprend:

- La recherche du contenu des bases de données (publiques et privées) réalisé avec le module View Data
- La saisie, la modification et la suppression de données privées se font avec les modules Compound et Solution.

Ensuite, l'exécution des calculs thermodynamiques donne un aperçu sur:

- Les propriétés thermodynamiques des substances pures sous forme tabulée et graphique pouvant être obtenu à partir du module View Data et du module Reaction

- Les propriétés thermodynamiques des phases de solution et de leurs constituants sous forme tabulée et graphique peuvent être calculées à l'aide du module Equilib.
- Les propriétés thermodynamiques des réactions stœchiométriques à la fois en tant que propriétés d'équilibre isotherme comprenant des constantes d'équilibre et en tant qu'équilibres non isothermes des propriétés extensives d'une réaction sous forme tabulaire et graphique. Ces propriétés sont générées avec le module Reaction.
- Les calculs d'équilibre complexes pour des systèmes multicomposants et multiphasés utilisant des conditions globales de quantités élémentaires, de température et de pression totale, mais aussi sous des contraintes telles que des bilans de propriétés étendues fixes, des occurrences de phase prédéfinies ou des conditions d'un système ouvert. Ces calculs sont réalisés à l'aide du module Equilib.
- Les diagrammes de phase des trois types classiques avec le choix de deux axes de potentiel (T, P, potentiel chimique ou pression partielle), un axe de potentiel et un axe avec des rapports de propriétés étendus (fractions molaires, fractions de poids), ou deux axes avec ratios de propriété. Ces informations sont obtenues à partir des modules Predom, EpH et Phase Diagram.

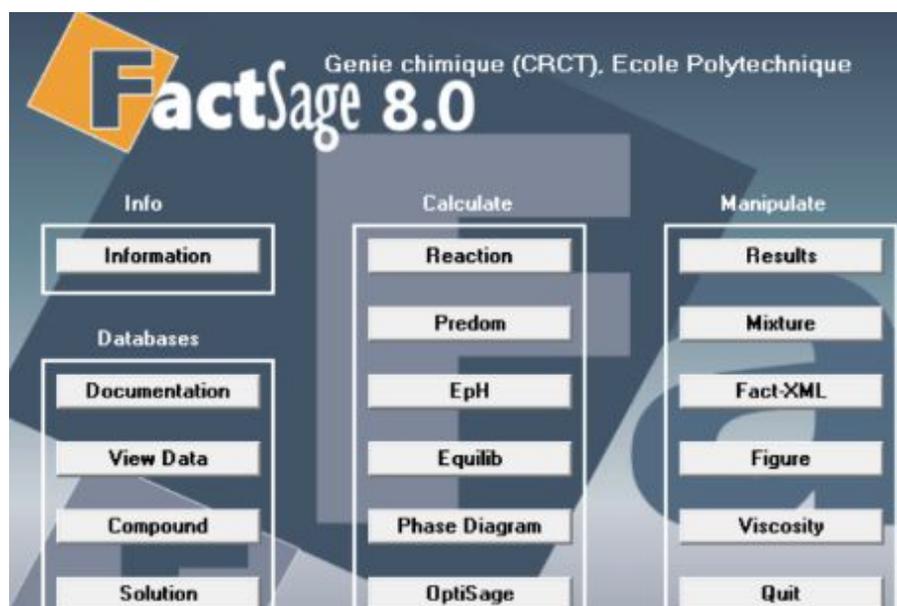


Figure 3.7 Interface de démarrage du logiciel Factsage permettant de choisir le module qui conviendra pour une étude donnée (on peut y voir quatre champs à savoir : info, databases, calculate et manipule)

Enfin, la génération de données thermodynamiques à partir d'informations expérimentales permet à l'utilisateur d'inverser des calculs d'équilibre complexes de sorte que les résultats du calcul soient utilisés pour optimiser les données d'énergie de Gibbs des différentes phases d'un système chimique, qu'il s'agisse de substances pures stœchiométriques ou de solutions idéales ou non idéales.

En plus, FactSage fournit un autre bloc de modules qui sont regroupés sous l'en-tête Manipuler. Ces modules fournissent des fonctionnalités qui aident à générer des entrées plus élaborées pour des calculs d'équilibre complexes (Mixture), soit à post-traiter la sortie de ces calculs (Résultats).

Dans ce travail, nous nous sommes basés principalement sur le module Mixture et sur l'outil d'exécution des calculs thermodynamiques en nous servant du module Equilib pour le calcul des équilibres complexes, car le système chimique mis à l'étude incorpore plusieurs composants à savoir la lignine constituée de substances pures (tableau 3.1) et une solution de carbonate fondu non idéale. Les calculs sont basés sur l'entrée des quantités de substance, de la température et de la pression.

3.3.1 Calculs des propriétés thermodynamiques des systèmes

Les propriétés étendues des deux réactions (3-2 et 3-3) telles que l'enthalpie, l'entropie, l'énergie de Gibbs, l'énergie interne, l'énergie libre, le volume sont toutes des fonctions d'état et donc indépendantes du chemin utilisé. On suppose que les réactifs (lignine + carbonate ou lignine + carbonate + CO₂) seront chauffés jusqu'à la température de fonctionnement de la pile (température finale), puis la réaction de formation isotherme a lieu pour obtenir les produits à pression constante. Dans une telle représentation, on peut définir les états différents suivants :

- État I ($=\sum \nu_r B_r (T_i)$) et état-I' ($=\sum \nu_r B_r (T_f)$) définissent l'état des réactifs à la température initiale (T_i) et finale (T_f).
- état II ($=\sum \nu_p B_p (T_f)$) correspond aux produits à la température finale.

B_r et B_p sont respectivement les réactifs et les produits, et ν_r et ν_p leurs coefficients stœchiométriques.

L'indépendance de chemin (fonction d'état) permet d'aboutir à une expression mathématique pour tous les bilans de propriétés étendues ΔZ ($Z = H, S, G, U, F \dots$) qui est :

$$\Delta Z = \sum \nu_p Z_p(T_p) - \sum \nu_r Z_r(T_r) \quad (\text{Eq. 3-23})$$

À partir de l'équation 3-23, il est par exemple possible de déterminer l'effet de l'augmentation de T_i sur ΔZ ($= f(T_i)$), ou l'état thermodynamique des produits à la température T_f . Pour un calcul de ce type, il est utile d'employer des méthodes numériques. On note que pour la réalisation du bilan de masse ou d'énergie, les réactifs et les produits doivent être définis. Mais il arrive souvent que les produits supposés ne soient pas formés. Un très bon exemple d'un tel cas est la simple réaction $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$ qui est saine d'un point de vue stœchiométrique, mais n'a pas du tout lieu. Cependant, ce sont les produits SiC , SiO et CO qui seront formés dans une large plage de températures. Afin d'éviter cette erreur dans notre cas d'étude, il est nécessaire de fonder les calculs des bilans de propriétés extensives sur la détermination des produits avec l'exécution d'un calcul d'équilibre complexe. Étant donné que les espèces gazeuses résultantes ne sont pas connues au préalable, seuls l'état initial des réactifs à savoir les quantités, la pression et la température sont définis (voir la section 3.3.3). L'état final des produits (T_f , quantités) est le résultat du calcul d'équilibre évitant les hypothèses.

3.3.2 Mise en situation : Méthode des équilibres des systèmes complexes

Le système 1 ou 2 des réactions 3-2 et 3-3 est constitué de plusieurs composants, et d'au moins deux phases. On rappelle que pour traiter ce problème, on a toujours recours à la méthode des équilibres des systèmes complexes du point de vue thermochimique qui consiste à minimiser l'énergie totale de Gibbs du système sous certaines contraintes. La condition d'équilibre s'écrit :

$$G = \sum n_i \mu_i = \min \quad (\text{Eq. 3-24})$$

Ici, les potentiels chimiques μ_i se réfèrent à l'ensemble complet des espèces chimiques dans le système, peu importe si elles sont un mélange gazeux (CO , H_2 , CO_2 , O_2 , CH_4), une solution aqueuse, des substances stœchiométriques condensées (telles que Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et Cs_2CO_3).

Dans le cas d'une espèce électriquement neutre, le potentiel chimique μ et l'activité a de l'espèce considérée sont reliés par la relation suivante:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{Eq. 3-25})$$

Où μ_i^o est le potentiel chimique standard ou l'énergie de Gibbs partielle molaire pour les espèces pures i à 1 bar, a_i est l'activité de l'espèce i .

Étant donné que seules les phases peuvent entrer en équilibre, il est possible de modéliser l'énergie de Gibbs d'une phase particulière (en exemple la phase gazeuse) à travers l'expression suivante :

$$G = \sum_{\Phi} (\sum_i n_i^{\Phi}) G_m^{\Phi} = \min \quad (\text{Eq. 3-26})$$

Ici G_m^{Φ} est l'énergie de Gibbs molaire d'une phase Φ et n_i^{Φ} sont les quantités de matières des constituants i de cette phase Φ . Ainsi, la somme interne se réfère aux nombres de constituants d'une phase, la somme externe s'étend sur toutes les phases.

À l'équilibre, l'énergie de Gibbs G d'une phase quelconque peut être calculée à partir de l'équation 3-27:

$$G = \sum n_i^{\Phi} \mu_i = \sum n_i^{\Phi} (\mu_i^o + RT \ln a_i) \quad (\text{Eq. 3-27})$$

En supposant que le mélange gazeux est parfait, on peut définir l'activité de chaque composé gazeux à partir de la pression partielle de la manière suivante:

$$a_i = x_i \frac{P_t}{P^o} = \frac{P_i}{P^o} \quad (\text{Eq. 3-28})$$

Avec P_i la pression partielle du gaz i , x_i est la fraction molaire de l'espèce i , P^o est la pression de référence qui vaut 1bar.

On note que, la phase gazeuse est très souvent traitée par un modèle idéal, qui prend cependant en compte les quantités de toutes les espèces qui existent réellement dans le gaz. En minimisant l'énergie de Gibbs, il est possible de trouver les fractions molaires de toutes les espèces. L'énergie de Gibbs est donnée pour une mole du mélange final d'espèces et il convient de noter que le nombre de moles n'est connu qu'après le calcul. L'expression de l'énergie de Gibbs d'un mélange gazeux idéal se résume à :

$$G^{\text{Gaz_ideal}} = \sum n_i^{\text{gaz}} \mu_i^o + RT \sum n_i^{\text{gaz}} \ln P_i = \sum n_i^{\text{gaz}} \mu_i^o + RT \sum n_i^{\text{gaz}} \ln P + RT \sum n_i^{\text{gaz}} \ln \gamma_i \quad (\text{Eq. 3-29})$$

En exemple : supposons que les produits formés des deux réactions (3-1 et 3-2) soient principalement les gaz suivants : H₂O, H₂, CH₄, CO₂, CO. A l'équilibre, le potentiel chimique des produits gazeux et l'énergie de Gibbs de la phase gazeuse peuvent tous être calculés à partir de:

$$\mu_{\text{Gaz_H2O}} = \mu_{\text{Gaz_H2O}}^o + RT \ln x_{\text{Gaz_H2O}} + \ln \frac{P_t}{P^o} \quad (\text{Eq. 3-30})$$

$$\mu_{\text{Gaz_H2}} = \mu_{\text{Gaz_H2}}^o + RT \ln x_{\text{Gaz_H2}} + \ln \frac{P_t}{P^o} \quad (\text{Eq. 3-31})$$

$$\mu_{\text{Gaz_CH4}} = \mu_{\text{Gaz_CH4}}^o + RT \ln x_{\text{Gaz_CH4}} + \ln \frac{P_t}{P^o} \quad (\text{Eq. 3-32})$$

$$\mu_{\text{Gaz_CO2}} = \mu_{\text{Gaz_CO2}}^o + RT \ln x_{\text{Gaz_CO2}} + \ln \frac{P_t}{P^o} \quad (\text{Eq. 3-33})$$

$$\mu_{\text{Gaz_CO}} = \mu_{\text{Gaz_CO}}^o + RT \ln x_{\text{Gaz_CO}} + \ln \frac{P_t}{P^o} \quad (\text{Eq. 3-34})$$

$$G^{\text{Gaz_ideal}} = n_{\text{H2O}}^{\text{Gaz}} \cdot \mu_{\text{H2O}} + n_{\text{H2}}^{\text{Gaz}} \cdot \mu_{\text{H2}} + n_{\text{CH4}}^{\text{Gaz}} \cdot \mu_{\text{CH4}} + n_{\text{CO2}}^{\text{Gaz}} \cdot \mu_{\text{CO2}} + n_{\text{CO}}^{\text{Gaz}} \cdot \mu_{\text{CO}} \quad (\text{Eq. 3-35})$$

On se retrouve finalement à résoudre un système d'équations à n inconnus. Si en plus de la phase gazeuse, une phase liquide et une phase solide sont présentes alors le système devient de plus en plus complexe. Décrire les équilibres de l'ensemble des produits formés incluant leur composition relève de la détermination de n_i^{Φ} et μ_j à l'aide de base de données ; qui minimise l'énergie de Gibbs total du système. Il ressort clairement de ce qui précède que les méthodes de calcul d'équilibre chimique complexe nécessitent, d'une part, des modèles pour la description de l'énergie de Gibbs intégrale molaire des phases de mélange selon le cas (idéales ou non idéales) et, d'autre part, des algorithmes numériques robustes et fiables afin de résoudre les systèmes d'équations indiqués. D'où la nécessité de se référer au logiciel de calcul Factsage qui intègre tous ces aspects.

3.3.3 Étape de paramétrage des réactifs dans le logiciel FactSage

La lignine kraft dont la composition chimique élémentaire est résumée dans le tableau 3.1 et le mélange carbonate fondu ont d'abord été programmé avec le module Mixture de Factsage (figure 3.8).

Tableau 3.1 Compositions chimiques élémentaires de la lignine

Éléments chimiques	C	H	N	O	S
Fraction massique	61,90 %	6,20 %	0,07 %	31,80 %	0,03 %
Fraction molaire	38,63 %	46,44 %	0,04 %	14,89 %	0,01 %

Étant donné que l'azote et le soufre sont très minoritaires du point de vue massique et molaire (inférieur à 0,1 %), les éléments chimiques retenus pour l'échantillon de lignine sont le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. Selon Cherepy et ses collaborateurs [134], le soufre a une proportion de plus de 2,5 % en poids freine le bon fonctionnement de la pile DCFC. Dans notre étude, les quantités de soufre et d'azote sont très faibles. Pour une première approximation, nous considérons idéalement le combustible C-H-O pour refléter le fonctionnement idéal dans le compartiment anodique de la pile MC-LFC

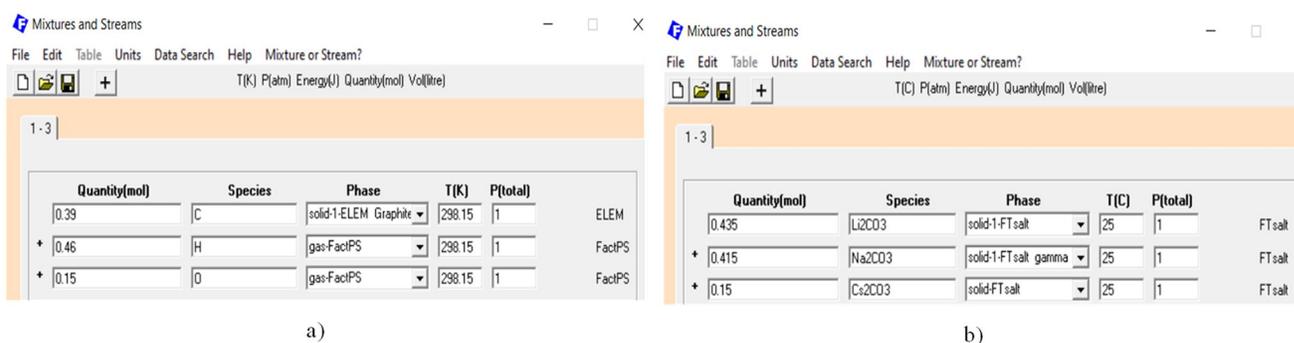


Figure 3.8 les éléments et les composants chimiques pris en compte dans le module Mixture ; a) lignine et b) carbonate fondu

Remarque : La base de données FactPS contient des données pour 4927 composés intégrant les substances qui sont considérées dans cette étude (C, O, H, CO, CO₂, H₂O, CH₄...). En effet, ce sont des données de compilations standard et celles des composés qui ont été évalués / optimisés pour être cohérents avec la base de données de solutions FTsalt. La base de données de composés ELEM contient des données d'état standard pour tous les éléments extraits de la base de données de composés FactPS.

- Définition des réactifs

La lignine (C, O et H) et le mélange carbonate fondu ont été importés en tant que réactif dans le module Equilib (figure 3.9-a). Du gaz CO₂ est ajouté (figure 3.9-b) pour connaître son effet sur les produits de la réaction selon la réaction 3-3.

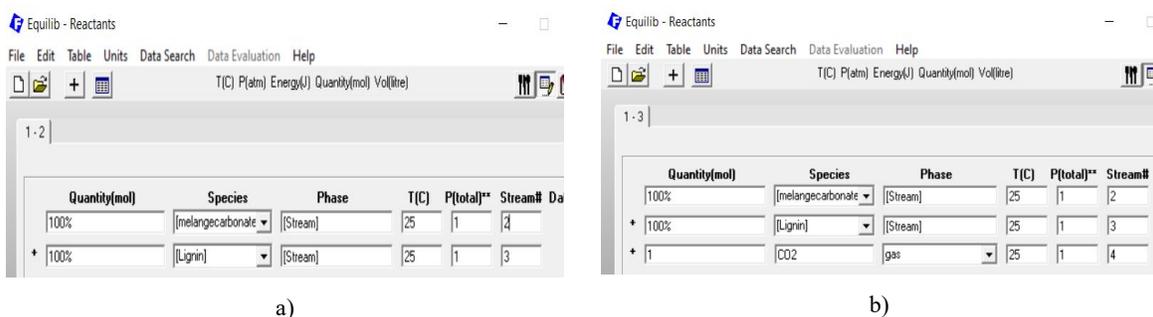


Figure 3.9 Les différents réactifs pris en compte dans le module Equilib de Factsage avec une température de 25 °C et une pression de 1 atm comme condition initiale ; a) sans CO₂ et b) avec CO₂.

- Sélection des différentes phases des produits formés

Phase gazeuse idéale et un solide pur

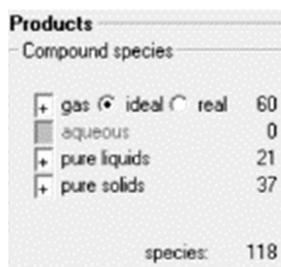


Figure 3.10 Représentation de l'interface de sélection de l'état final des produits susceptibles de se former.

- Choix des conditions de température et de pression finales et calcul d'équilibre.

Les conditions initiales sont fixées à une température de 25°C et à une pression de 1 atm. La température et la pression des deux systèmes sont programmées respectivement de 500°C à 900°C (avec un incrément de 100 °C), et de 1 atm à 30 atm (avec un pas de 4 atm).

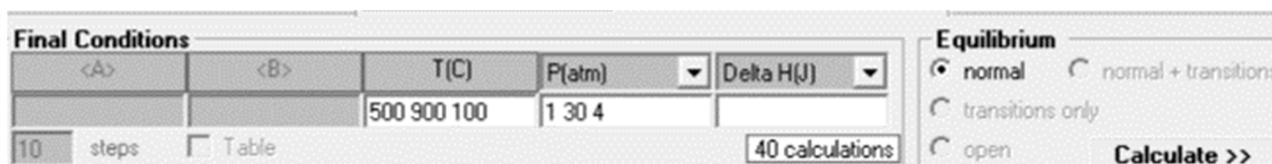


Figure 3.11 mise en route du calcul d'équilibre du système

Le lancement du calcul d'équilibre a été effectué et les résultats sont présentés ci-dessous et dans l'article 1 (annexe A).

3.3.4 Résultats et discussions

Les résultats de FactSage nous indiquent que les produits de réactions possibles entre la lignine et le carbonate fondu sont donnés dans les équations de réactions 3-4 que nous nommons système 1 et dans celles des équations de réactions 3-5 que nous nommons système 2. Ces équations de réactions ont été proposées pour donner suite aux tableaux 3-2 à 3-5 de résultats fournis par FactSage selon différents paramètres de simulation indiqués ci-dessus. En effet, les différents gaz qui sont susceptibles de se dégager dans les deux cas sont : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le dihydrogène (H₂), la vapeur d'eau (H₂O) et le méthane (CH₄) en très faible proportion. Ainsi, les réactions 3-2 et 3-3 pour lesquelles les produits de réactions ne sont pas spécifiés peuvent être complétées grâce à cette étude par les réactions 3-4 et 3-5.

Système 1: 100% [Lignine] + 100% [0,435Li₂CO₃-0,415Na₂CO₃-0,150Cs₂CO₃] → CO₂ + CO + H₂ + H₂O + CH₄ (Réaction. 3-4)

Système 2: 100% [Lignine] + 100% [0,435Li₂CO₃-0,415Na₂CO₃-0,150Cs₂CO₃] + CO₂ → CO₂ + CO + H₂ + H₂O + CH₄ (Réaction. 3-5)

Si l'objectif est d'obtenir les faibles quantités de gaz produit alors les valeurs des tableaux 3-2 et 3-4 indiquant la quantité de matière minimale (en mole) et la fraction molaire minimale (-) des différentes espèces gazeuses formées à partir des réactions 3-3 et 3-4 peuvent servir de base pour fixer les conditions d'opération de la pile MC-LFC. Nous présentons aussi les limites de l'intervalle de mesure représentant les valeurs maximales probables des quantités de gaz produits pouvant être utilisées pour des calculs d'impact environnemental. Les tableaux 3-3 et 3-5 indiquent la quantité de matière maximale (en mole) et la fraction molaire maximale (-) des différentes espèces gazeuses observées au cours de la réaction des systèmes 1 et 2.

Sans ajout de CO₂ comme réactif (système 1), la fraction maximale de CO₂ à la sortie est plus faible par rapport à celle du système 2. Cependant, les fractions molaires maximales de dihydrogène, de méthane et d'eau à la sortie est plus élevée pour le système 1 que pour le système 2. Il ne semble pas avoir une variation très significative de la fraction molaire CO entre le système 1 et le système 2. Comme ces produits de réactions peuvent avoir un effet sur le rendement de conversion de la pile MC-LFC, il est important d'analyser l'effet des conditions opératoires de pression et température sur leurs compositions.

Tableau 3.2 Quantité et fraction molaire minimales des produits gazeux issus du système 1

Espèces	Quantité min (Mole)	Fraction min (-)	T (C)	P (atm)
H ₂	1,377E-02	6,979E-02	500	30
CO	8,854E-04	4,487E-03	500	30
H ₂ O	3,090E-03	8,192E-03	900	1
CH ₄	2,523E-03	6,688E-03	900	1
CO ₂	1,629E-03	4,317E-03	900	1

Tableau 3.3 Quantité et fraction molaire maximales des produits gazeux issus du système 1

Espèces	Quantité max (Mole)	Fraction max (-)	T (C)	P (atm)
H ₂	0,221	0,586	900	1
CO	0,146	0,388	900	1
H ₂ O	8,941E-02	0,453	500	30
CH ₄	6,341E-02	0,321	500	30
CO ₂	3,362E-02	0,155	600	1

Tableau 3.4 Quantité et fraction molaire minimales des produits gazeux issus du système 2

Espèces	Quantité min (Mole)	Fraction min (-)	T (C)	P (atm)
CO ₂	0,641	0,395	900	1
CO	1,246E-02	1,036E-02	500	30
H ₂ O	8,394E-02	5,188E-02	700	1
H ₂	1,319E-02	1,097E-02	500	30
CH ₄	2,271E-06	1,400E-06	900	1

Tableau 3.5 Quantité et fraction molaire maximales des produits gazeux issus du système 2

Espèces	Quantité max (Mole)	Fraction max (-)	T (C)	P (atm)
CO ₂	0,970	0,806	500	30
CO	0,750	0,462	900	1

H ₂ O	0,198	0,164	500	30
H ₂	0,144	8,925E-02	700	1
CH ₄	9,895E-03	8,020E-03	600	30

Les détails de la variation de la pression et de la température sur la formation des produits et la nature des transformations chimiques autant pour le système 1 que pour le système 2 sont résumés dans l'article 1 (annexe A).

En conclusion, pour une température de 500 °C, la quantité de CO produite est relativement faible (inférieur à 10%mol) et ce, peu importe la variation de la pression. Ainsi, pour le développement d'une pile MC-LFC, dont les productions excessives de CO, de H₂ et H₂O peuvent entraîner une perte d'efficacité, il est judicieux de faire fonctionner la pile à des températures inférieures à 550 °C sous une pression pouvant varier de 1 atm à 30 atm et de considérer une entrée de gaz CO₂ dans la chambre anodique. La nécessité de diminuer la température peut réduire la formation de certains gaz, mais pourrait aussi accroître les surtensions anodique et cathodique sur la plupart des matériaux d'électrode. Une analyse électrochimique est aussi nécessaire pour consolider les paramètres d'opération et de fonctionnement d'une pile MC-LFC utilisant les éléments du système 1 ou 2 dans son compartiment anodique. On pourrait se poser la question suivante : comment alimenter d'un point de vue pratique le compartiment anodique en CO₂? Une alimentation externe en CO₂ pur contenue dans une bonbonne de gaz couplée à l'orifice d'entrée du compartiment anodique pourrait être une solution. Cependant, il est aussi possible que le CO₂ provienne directement du circuit interne de la pile en fonction des réactions électrochimiques. Pour cela, la connaissance du mécanisme réactionnel de la pile MC-LFC (voir la section 3.4.1) pourra situer sur une éventuelle production de CO₂ qui va migrer par la suite entre les deux électrodes par l'électrolyte.

3.4 Synthèse sur la modélisation analytique de la pile MC-LFC avec le logiciel Comsol

Dans le cadre de cette étude, nous utilisons l'approche de volumes de contrôle en subdivisant la pile MC-LFC en 4 domaines (l'anode, la cathode, l'électrolyte et les canaux de distribution de combustible et de comburant) avec des frontières spécifiques. On note qu'un domaine représente un composant de la pile pris dans sa totalité par exemple l'anode de nickel. Chaque domaine est constitué de frontière représentant une partie ou une surface limite du composant ; en exemple la surface d'entrée du fluide du compartiment cathodique. Le domaine et sa frontière représentent un volume que l'on peut contrôler. Le tableau 2 indique les équations qui gouvernent les domaines et les frontières du modèle de pile MC-LFC.

Tableau 3.6 Exemple d'équations gouvernant chaque domaine et frontière de la pile MC-LFC.

Domaines et frontières	Équations
Domaine : électrolyte	$\nabla \cdot i_l = Q_l, \quad i_l = -k_l \nabla \phi_l$ <p>ϕ_l est le Potentiel chimique de l'électrolyte, k_l est la conductivité de l'électrolyte Q_l est la source générale en A/m^3</p>
Domaine : anode Ni Domaine : Cathode NiO	$\nabla \cdot i_s = Q_s - i_{v,total} \quad \text{et} \quad i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s$ <p>ϕ_s est le Potentiel d'électrode, σ_s est la conductivité de l'électrode de nickel ou de l'oxyde de nickel</p> $i_{v,total} = \sum_m i_{v,m}$
Frontière : Potentiel électrique du côté de la cathode	$\phi_{s,c} = V_{cell}$
Potentiel électrique du côté de l'anode (masse)	$\phi_{s,a} = 0$

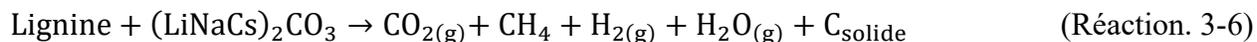
Conditions d'isolation	$-n. i_l = 0, -n. i_s = 0$
------------------------	----------------------------

Pour la représentation géométrique de la pile MC-LFC, nous optons pour un modèle 3D. Tout ce qui suit ci-dessous montre les aspects fondamentaux à considérer afin de modéliser la pile MC-LFC avec le logiciel COMSOL.

3.4.1 Proposition d'un mécanisme réactionnel de la pile MC-LFC

Avant de se lancer dans le logiciel COMSOL, il y'a lieu d'établir les réactions d'oxydation et de réduction de la pile mise à l'étude. Pour ce faire, on se base principalement sur les résultats de simulation obtenus avec le logiciel FactSage et des travaux antérieurs réalisés par nos devanciers. En effet, Elleuch et al [274] ont réalisées des expériences de désorption programmée en température (TPD) avec de l'argon comme gaz vecteur (20 ml/min). Un échantillon (soit 0,3 g d'un mélange de graphite avec du carbonate fondu 67 % Li_2CO_3 /33% Na_2CO_3 proportion molaire) a été placé dans un creuset en alumine et introduit dans un réacteur à tube de silicium chauffé jusqu'à 750 °C avec une vitesse de balayage de 5 °C/min. Les gaz dégagés ont été analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (GC, Perkin Elmer Clarus 500) équipé d'un détecteur de conductivité thermique (TCD). Ils ont observé à partir de 300 °C, la production de CO_2 . Ensuite, le CO_2 augmente rapidement pour atteindre 1,7 % en moles à 600 °C. Entre des températures de 600 °C et 700 °C, le taux de formation de CO_2 du mélange reste constant et forme une fraction molaire continue. À partir de 700 °C, un comportement contrasté a été observé pour les gaz CO et CO_2 : la fraction molaire de CO commence à être produite et augmente jusqu'à atteindre un maximum de 0,6 mol% à 750 °C, et ce, en phase avec l'augmentation de la fraction molaire de CO_2 . Ils concluent donc qu'au-delà de 700 °C, la présence de CO ne peut être ignorée. Leurs résultats sont en adéquation avec nos résultats obtenus avec le logiciel FactSage.

On peut considérer en première approximation que la lignine contenant en majorité du carbone va réagir chimiquement dans le carbonate fondu pour produire le gaz CO_2 sous une température inférieure à 600 °C. On a aussi démontré que l'atmosphère à l'équilibre dans le compartiment anodique d'après les résultats de simulation obtenus par FactSage (Article 1) est constituée principalement d'un mélange d'hydrogène, de méthane, de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone avec évidemment la présence du carbone solide sous une température de fonctionnement de 500 °C. Ainsi, la lignine peut se décomposer en présence de carbonate fondu selon la réaction suivante :



À partir de la réaction 3-6, on propose pour la pile MC-LFC les réactions électrochimiques suivantes :

1) *Réaction à l'anode*

On considère que les espèces chimiques telles que le carbone, l'hydrogène et le méthane interviennent séparément dans la réaction d'oxydation de la pile MC-LFC. Le mécanisme réactionnel de la pile MC-LFC peut se déterminer à travers une combinaison de plusieurs études antérieures dont les détails sont présentés ci-dessous. On combine à la fois les réactions anodiques d'une pile à combustible utilisant du carbone, du méthane ou de l'hydrogène en présence de carbonate fondu pour proposer la réaction d'oxydation de la pile MC-LFC.

Premièrement, en se basant sur des travaux déjà réalisés par nos prédécesseurs ; conciliant la théorie et la pratique [4, 6, 21, 275], on considère dans cette étude que la réaction d'oxydation du carbone dans le carbonate fondu peut s'établir selon la réaction 3-7.



Deuxièmement, l'oxydation électrochimique de H₂ peut également être favorisée par le carbonate [22] à travers la réaction suivante :



On peut accorder une attention particulière à Ang et Sammells [276] qui proposent un mécanisme de base de l'oxydation électrochimique de H₂ en proposant une première étape d'adsorption de l'hydrogène.



Pour justifier la réaction 3-8 tout en essayant d'obtenir un meilleur accord entre l'expérience et la théorie, Suski et ses collaborateurs [277] ont proposé de considérer un nombre stœchiométrique égal à 2 en envisageant la séquence suivante et en se servant de la réaction intermédiaire 3-9:



Ces réactions ont été reprises et soutenues par la suite par Cassir et Belhomme [173]. En outre, Nishina et son équipe [278] proposent aussi trois étapes élémentaires partant toujours de la réaction de base (3-9) qui sont :



Dans cette théorie proposée par Nishina, l'étape de transfert de charge met en jeu un grand nombre d'espèces et on peut penser, dans ce cas, qu'il ne s'agit pas d'une étape élémentaire. Bieniaz et Suski [279] ont donc proposé une réaction plus simple, en partant toujours de l'étape d'adoption de l'hydrogène :

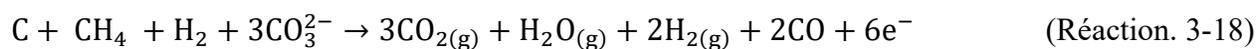


Bien que la cinétique d'oxydation de l'hydrogène soit relativement rapide, il est difficile de définir le mécanisme idéal. Cependant, on note qu'à partir des étapes intermédiaires proposées, la réaction globale de l'oxydation de l'hydrogène se résume à la réaction 3-8.

Enfin, le méthane présent dans le compartiment anodique et entrant en contact avec le dioxyde de carbone produit à l'anode à haute température pourrait subir une réaction de reformage interne (conversion de l'hydrocarbure en hydrogène à l'anode de la pile MC-LFC). Le reformage interne est généralement réalisé en utilisant des anodes à base de nickel pour catalyser les réactions de reformage endothermique. Selon plusieurs auteurs [280, 281], le reformage du méthane par le CO_2 produit de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à travers la réaction suivante :



En combinant les réactions 3-7, 3-8 et 3-17, on obtient dans le compartiment anodique la réaction d'oxydation suivante :



On remarque la formation du gaz CO₂ en forte proportion molaire selon la réaction 3-18. Dans la conception de la pile MC-LFC, il n'est pas nécessaire d'ajouter du CO₂ par l'orifice d'entrée du compartiment anodique.

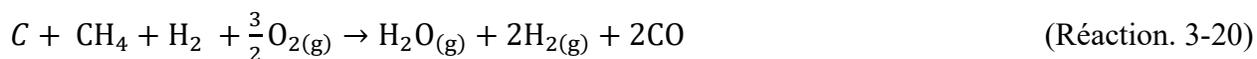
2) Réaction à la cathode

La réduction de l'oxygène dans le carbonate fondu a été discutée au chapitre 2. Il a été dit que les ions oxydes sont produits continuellement par réductions des superoxydes ou peroxydes et sont lentement neutralisés par le dioxyde de carbone pour provoquer une augmentation de l'oxobasicité localisée près de l'électrode et donc une formation de l'oxobase CO₃²⁻. Cependant, en s'inspirant des travaux de [14, 17, 21, 282] sur la pile à combustible à carbonate fondu, on peut admettre aussi dans notre cas d'étude que le dioxyde de carbone formé à l'anode est transféré à la cathode afin de participer à la réduction directe de l'oxygène selon la demi-réaction suivante :



3) La réaction globale

En additionnant les réactions 3-27 et 3-28, la réaction globale de la pile MC-LFC s'écrit:



On note que cette dernière réaction est exothermique (l'énergie d'activation directe est plus faible que l'énergie d'activation inverse), par conséquent, il y'a augmentation du degré énergétique du milieu environnant. Cela peut faciliter l'utilisation de la pile MC-LFC en cogénération. En supposant que la réaction globale 3-20 a lieu au sein de la pile, nous avons volontairement laissé de chaque côté le dihydrogène du fait que leurs pressions partielles peuvent être différentes de chaque côté de l'électrolyte. On remarque que le fonctionnement d'une pile MC-LFC peut être assimilé à une combinaison de trois sous-systèmes de pile représentés à la figure 3.12 et dont l'alimentation en combustible se fait avec du carbone, du dihydrogène et du méthane.

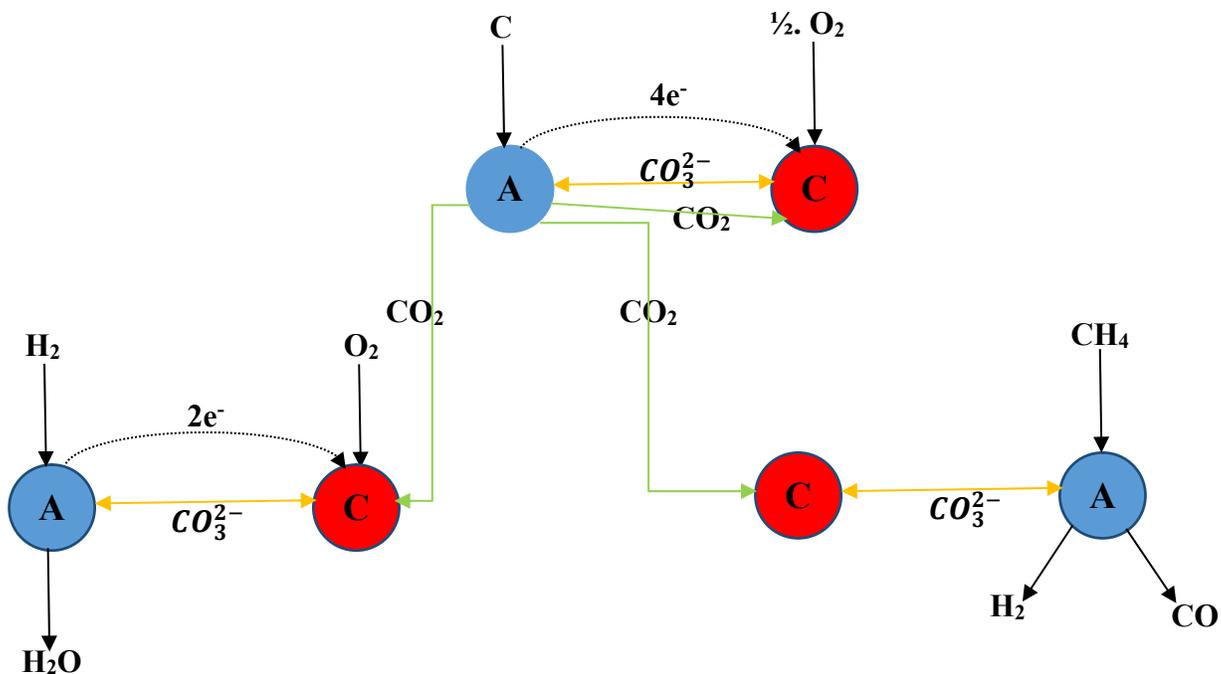


Figure 3.12 Représentation schématique du mode de fonctionnement d'une pile MC-LFC, la lettre A et C sont considérées respectivement comme étant l'anode et la cathode

On remarque sur la figure 3.12 que la réaction ayant lieu à la cathode nécessite la présence de dioxyde de carbone et du dioxygène. Le CO_2 nécessaire est prélevé à l'anode et la présence de monoxyde de carbone, de vapeur d'eau et de dihydrogène est constatée dans le compartiment anodique. La principale difficulté posée par l'utilisation de la pile MC-LFC est liée au transport du dioxyde de carbone qui doit être extrait des produits de réaction de l'anode pour alimenter la cathode de la pile. Le transfert direct du CO_2 d'une électrode à l'autre peut engendrer des complications technologiques de conception du système. Ainsi, le dioxyde de carbone peut donc se mélanger à l'oxygène à travers un circuit extérieur vers l'orifice d'entrée du compartiment cathodique [98]. Il est par ailleurs possible d'installer un bruleur en sortie du compartiment anodique afin de consommer l'excès de gaz (H_2 , CH_4) pour les besoins de chauffage. À partir des réactions proposées à l'anode et à la cathode, la pile MC-LFC peut maintenant être configurée dans un logiciel de simulation numérique tel que COMSOL.

3.4.2 Choix du module de calcul, de l'interface physique de travail du logiciel COMSOL Multiphysics 5.3, de la géométrie, et des paramètres de conception.

Les caractéristiques mesurables expérimentalement d'un système électrochimique sont le courant et la tension externes agissant entre les deux électrodes. Il est, en général, impossible de mesurer des densités de courant locales en différents points de la surface d'une électrode conductrice, ou en des points arbitraires au sein d'un système électrochimique. Ainsi, la modélisation physique à l'aide d'un logiciel permettra d'affranchir cette limite en offrant la possibilité d'étudier le comportement de la pile MC-LFC en fonction d'un large éventail de circonstances (conditions physiques appropriées) pour optimiser le courant et la tension de la cellule qui représentent les sorties du modèle. Le logiciel COMSOL multiphysics fournit bien un environnement complet pour la modélisation, la simulation physique et la conception d'applications telles que la pile à combustible à l'aide de son module batterie et pile à combustible. Ce logiciel permet de définir un modèle physique qui intègre tous ses composants (spécifications du modèle, y compris les dimensions de la géométrie, les propriétés des matériaux, les conditions aux limites et les conditions initiales) dont le solveur aura besoin pour effectuer la simulation.

1) Justification du choix du module de calcul

Avant de rentrer dans la conception détaillée de la pile MC-LFC dans l'interface Comsol, faisons d'abord un aperçu du module (batteries et piles à combustible) qui nous intéresse afin de bien cerner notre choix. Le module Batteries et piles à combustible modélise et simule les processus fondamentaux dans les électrodes et les électrolytes des batteries et des piles à combustible. Ces simulations peuvent impliquer par exemple le transport d'espèces chargées, le transport de masse, la conduction du courant, l'écoulement de fluide, le transfert de chaleur et des réactions électrochimiques dans des électrodes poreuses.

Ce module permet donc d'étudier les performances des piles à combustible en fonction des conditions d'opérations selon différentes configurations des électrodes, des collecteurs de courant, des propriétés des matériaux, etc. Il est possible d'étudier l'influence de différents électro-

catalyseurs, les effets de la composition des électrolytes et d'autres paramètres fondamentaux directement dans l'interface physique propre à ce module de calcul.

De plus, ce module couple les phénomènes électrochimiques à d'autres environnements physiques tels que le transfert de chaleur, l'écoulement des fluides, la mécanique des structures et le transport d'espèces chimiques afin d'étudier des phénomènes tels que le vieillissement, les effets thermiques et les relations contrainte-déformation. Nous avons donc couplé la pile MC-LFC avec le transport d'espèces chimiques et l'écoulement des fluides dans les électrodes poreuses. Le transfert de chaleur n'a pas été considéré, car cela implique l'intégration d'autres paramètres dont nous n'avons pas de données disponibles. Ainsi, le modèle de pile MC-LFC développée comprend les processus suivants : équilibre de charge électronique et ionique (loi d'Ohm), cinétique de transfert de charge Butler-Volmer, écoulement de gaz de diffusion dans les électrodes poreuses (équations de Brinkman), bilans massiques en phase gazeuse dans les canaux de distribution de combustible et d'oxygène, et dans les électrodes poreuses (diffusion et convection Maxwell-Stefan).

2) Choix de l'interface physique pour la modélisation

COMSOL Multiphysics possède plusieurs interfaces physiques intégrées qui sont destinées à des applications spécifiques. Par exemple, le transport du courant par les ions dans l'électrolyte, le transport du courant par les électrons et les réactions de transfert de charge sont tous traités dans les interfaces suivantes : la distribution de courant primaire, la distribution de courant secondaire, la distribution de courant tertiaire. De plus, l'organigramme ci-dessous résume une approche générique permettant la sélection de l'interface de distribution de courant appropriée pour l'étude spécifique d'un système électrochimique.

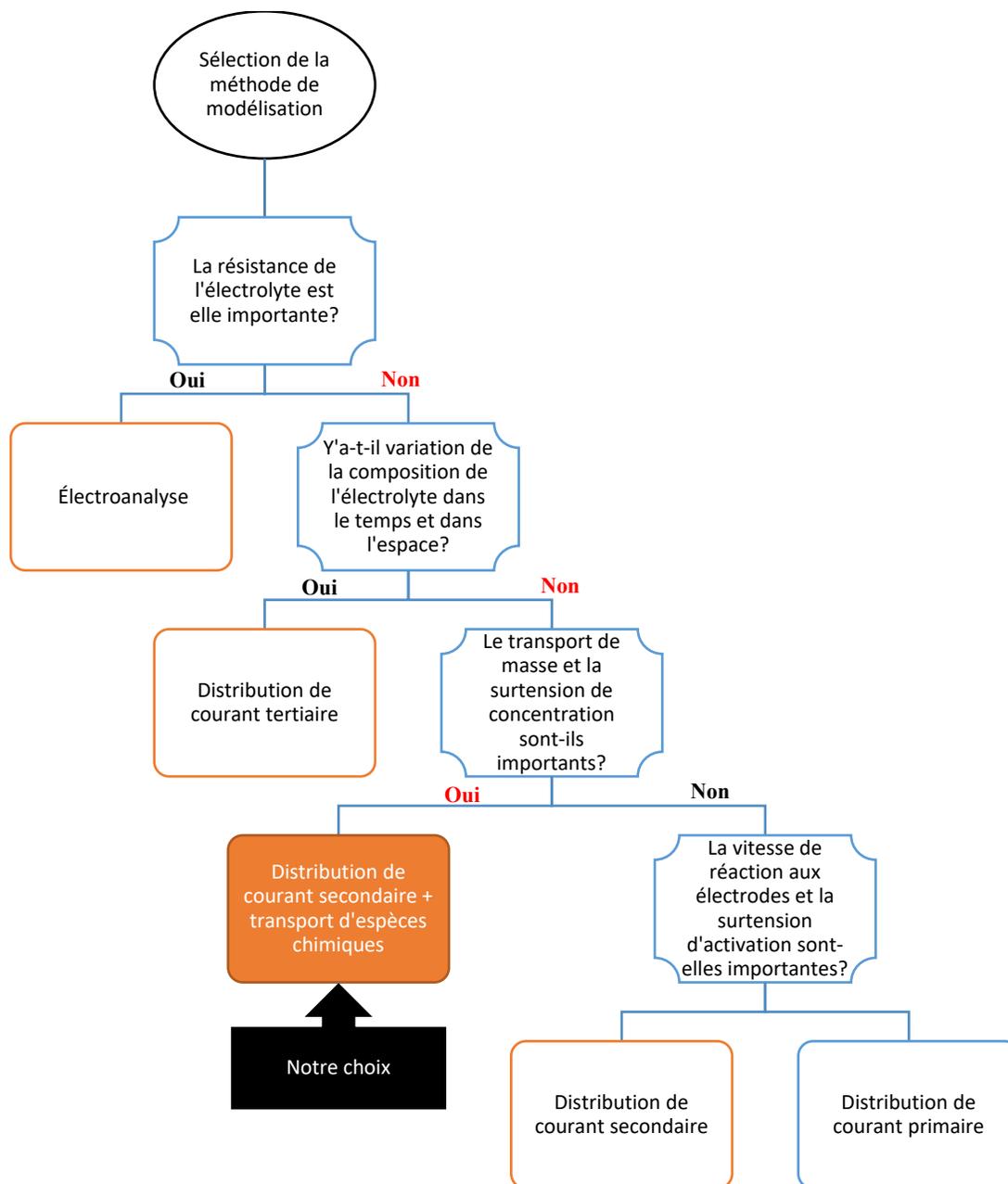


Figure 3.13 Organigramme pour le choix de l'interface physique ; la distribution de courant secondaire plus le transport d'espèces chimiques constituent l'interface physique utilisée pour la modélisation de la pile MC-LFC.

Pour le développement de la pile MC-LFC, nous faisons l'hypothèse que la relation entre la densité de courant et le champ électrique est linéaire et donc la loi d'Ohm est respectée pour le courant d'électrolyte. On suppose également que la cinétique de réaction des électrodes se dé-

roule à une vitesse finie et donc les chutes de potentiel ne sont pas négligeables sur les interfaces électrode-électrolyte. Étant donné que la température de fonctionnement se situe autour de 500 °C, la résistance du carbonate fondu est faible ; ce qui implique que la surtension d'activation est faible. On admet aussi que la composition de l'électrolyte (Li-Na-Cs) ne varie pas de manière importante dans le temps et dans l'espace. Au regard de tous ces aspects, l'interface physique choisie pour le système MC-LFC correspond à celle d'une distribution de courant secondaire couplé au transfert d'espèces chimiques.

3) *Élaboration de la géométrie de la pile MC-LFC*

Les fonctionnalités suivantes ont été utilisées pour modéliser la pile MC-LFC. Elles se composent de :

- Collecteurs de courant,
- Canaux de distribution de gaz,
- Deux électrodes poreuses (cathode : NiO et anode : Ni),
- Un électrolyte en carbonate fondu ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$).

La figure 3.14 montre le schéma simplifié de la pile à combustible MC-LFC. Nous avons constitué deux électrodes poreuses (Ni et NiO) et un électrolyte ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$) pris en sandwich au milieu de ces électrodes dans l'interface physique de Comsol.

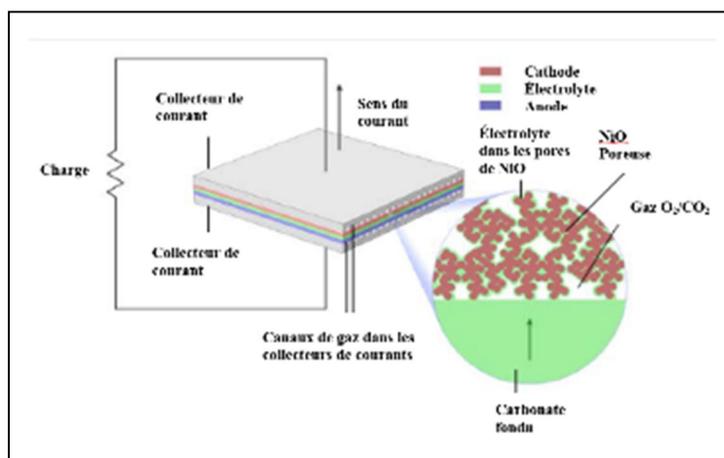


Figure 3.14 Pile à combustible et coupe agrandie de la cathode en NiO poreuse et son contact avec l'électrolyte.

L'oxygène et le dioxyde de carbone sont fournis à la cellule par les canaux de distributions de gaz incorporés dans les collecteurs de courants. Les collecteurs de courant sont constitués de matériaux conducteurs électroniques et sont équipés de rainures qui forment les canaux de gaz. Ces rainures ou ces canaux sont ouverts et font face à la surface des électrodes de nickel et d'oxyde de nickel. Les collecteurs de courant conduisent le courant et peuvent fournir le refroidissement nécessaire pendant le fonctionnement et le chauffage nécessaire au démarrage de la cellule. On peut voir sur la figure 3.14 la section agrandie de la cathode NiO et son contact avec l'électrolyte. L'oxyde de nickel poreux représente la cathode réductrice de O_2/CO_2 dans la pile à combustible MC-LFC. À partir de l'électrolyte libre, le courant pénètre dans l'électrolyte contenu dans l'électrode poreuse (également appelé électrolyte de pore) sous forme d'anions et est transféré au courant électronique dans la réaction de transfert de charge sur les sites de réaction.

L'apport des réactifs et du comburant selon la réaction 3-20 a lieu conjointement avec la réaction de transfert de charge et peut être soumis à une résistance au transport de masse à la fois dans la phase gazeuse et dans le site de réaction. On note également qu'un excès de gaz peut se dégager dans les sites de réaction électrode/électrolyte et doit être dégagé par les pores des électrodes et du canal de distribution. En effet, le matériau d'électrode et les canaux de distribution de gaz doivent chacun former un chemin continu vers le site de réaction ou vers l'électrolyte de pores. Ainsi, le processus décrit ci-dessus inclut l'écoulement de fluide, le transport d'espèces chimiques, les réactions électrochimiques et la conduction de courant dans les collecteurs, dans les électrodes et dans l'électrolyte. Ceux-ci sont tous couplés entre eux et déterminent les caractéristiques de la cellule unitaire MC-LFC traitée avec le module Batteries et pile à combustible de Comsol.

4) Détermination des paramètres de conception de la pile MC-LFC

Pour modéliser un système électrochimique dans comsol, plusieurs paramètres de conception ou de réglage doivent être pris en compte. Le tableau 3.7 présente ces différents paramètres.

Tableau 3.7 Paramètre de réglage utilisé dans la simulation

Symbole	Paramètres	Valeurs	Sources
T	Température de fonctionnement [degC]	525	-

Symbole	Paramètres	Valeurs	Sources
p_atm	Pression atmosphérique [atm]	1	-
R	Constante des gaz parfaits [J/mol.K]	8 314	-
$\rho_{\text{électrolyte}}$	Densité du carbonate fondu (Li-Na-Cs) [g/m ³]	2,80 x10 ⁶	Calcul
K _B	Facteur de fréquence inverse [A/m ²]	5,8 x10 ⁹	[283]
E _B	Énergie d'activation inverse [J]	22 175	[283]
i _{oc} ⁰	Densité de courant d'échange indépendante de la concentration [A/m ²]	500	[284]
R ₁	Exposant de la pression partielle de CO ₂ dans la densité de courant d'échange cathodique	-1,25	[284]
R ₂	Exposant de la pression partielle d'O ₂ dans la densité de courant d'échange cathodique	0,375	[284]
Sa, a	Surface spécifique de l'anode [1/m]	1e8	Calcul
Sa, c	Surface spécifique de la cathode [1/m]	1e8	Calcul
mu	Viscosité fluide [Pa.s]	3,5 e-5	Calcul
perm_a	Perméabilité de l'anode [m ²]	1e-10	
perm_c	Perméabilité de la cathode [m ²]	1e-10	
kseff_a	Conductivité de l'anode [S/m]	2499	calcul
kseff_c	Conductivité de la cathode [S/m]	1.9	[285]
kl	Conductivité de l'électrolyte [S/m]	265	[286]

Symbole	Paramètres	Valeurs	Sources
V_pol	Tension de polarisation initiale [V]	0,05	-
w_h2ref	Fraction massique de H ₂ en entrée de l'anode	0,03	calcul
w_ch4ref	Fraction massique de CH ₄ en entrée de l'anode	0,18	calcul
w_co2aref	Fraction massique de CO _{2a} en entrée de l'anode	0,38	calcul
w_coref	Fraction massique de CO en entrée de l'anode	0,04	calcul
w_h2oref	Fraction massique de H ₂ O en entrée de l'anode	0,36	calcul
w_cref	Fraction massique de C en entrée de l'anode	0,26	calcul
w_o2ref	Fraction massique de O ₂ en entrée de la cathode	0,27	calcul
w_co2ref	Fraction massique de CO ₂ en entrée de la cathode	0,73	calcul
vco2	volume cinétique, CO ₂	26,9 e-6	[287]
vco	volume cinétique, CO	18,9 e-6	[287]
vh2	volume cinétique, H ₂	6e-6	[287]
vo2	volume cinétique, O ₂	16,6 e-6	[287]
vch4	volume cinétique, N ₂	24.42 e-6	[287]
vh2o	volume cinétique, H ₂ O	12.7 e-6	[287]
vc	volume cinétique, C	16.5 e-6	[287]
e_por	Porosité (anode et cathode)	0,4	-
W_channel	Largeur du canal de distribution [m]	0,5 e-3	-

Symbole	Paramètres	Valeurs	Sources
H_gde	Épaisseur de l'électrode de diffusion de gaz [m]	1 e-4	-
H_electrolyte	Épaisseur de l'électrolyte [m]	1 e-4	-
H_channel	Hauteur du canal de distribution [m]	0,5 e-3	-
L	Longueur du canal de distribution [m]	10e-3	-
i _{0, a}	Densité de courant d'échange, anode [A/m ²]	0,007 5	-
i _{0, c}	Densité de courant d'échange, cathode [A/m ²]	1580	-
ρ _{électrolyte}	Densité du mélange carbonate fondu (Li-Na-Cs) (g/m ³)	2,80 x10 ⁶	[288]

On note que certains paramètres sont fixés en conformité avec les données de la littérature [52, 53] tels que, la perméabilité et la porosité (fournisseur Shenzhen⁶). Les dimensions (longueur, largeur et épaisseur) du canal d'écoulement et des électrodes, la température, la pression sont des paramètres choisis arbitrairement. La viscosité dynamique (μ) des gaz, la conductivité, la fraction molaire, les densités de courant d'échange, les fractions massiques, les concentrations des espèces chimiques et le coefficient de diffusion effective des espèces ont fait l'objet de calculs qui sont détaillés de la manière suivante :

- **Estimations des conductivités électriques de l'électrolyte et des électrodes**

Le calcul de la conductivité électrique σ_{abc} (S/cm) du mélange carbonate fondu (avec a=Li₂CO₃, b=Na₂CO₃ et c=Cs₂CO₃) a été estimée à partir de la conductivité électrique équivalente Λ_{abc} (S cm²equiv⁻¹) et du volume molaire du mélange noté V_{abc} (cm³.mol⁻¹) selon la formulation suivante:

⁶Site du fournisseur: <http://www.szlstape.com>

$$\sigma_{abc} = \frac{\Lambda_{abc}}{V_{abc}} = \frac{F^2}{RT} \sum z_i^2 D_i c_i \quad (\text{Eq. 3-36})$$

Le volume molaire (V_{abc}) du mélange ternaire (43,5:41,5:15 mol % de Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et Cs_2CO_3) s'exprime selon la relation qui suit :

$$V_{abc} = \sum_{i=a}^c x_i V_i = \frac{\sum_{i=a}^c x_i M_i}{\rho_{electrolyte}} \quad (\text{Eq. 3-37})$$

Où M_i et X_i sont respectivement la masse molaire et la fraction molaire des composants purs (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et Cs_2CO_3). $\rho_{electrolyte}$ est la densité du mélange ternaire (g.cm^{-3}) exprimé selon [288] et indiquée dans le tableau 3.7. Selon Kojima [286], la conductivité équivalente peut s'écrire de la manière suivante:

$$\Lambda_{abc} = \frac{1}{3} (\Lambda_{a-bc} + \Lambda_{b-ca} + \Lambda_{c-ab}) \quad (\text{Eq. 3-38})$$

On admet que les expressions de Λ_{a-bc} , Λ_{b-ca} et Λ_{c-ab} de l'équation 3-38 peuvent s'établir en se basant sur la formule générale de la conductivité équivalente des binaires.

$$\Lambda_{a-bc} = x_a \Lambda_a + x_{bc} \Lambda_{b-c} - x_a x_{bc} k_{\text{carbonate}} |r_{bc} - r_a| \times \left(\frac{x_a \Lambda_a}{r_a} + \frac{x_{bc} \Lambda_{b-c}}{r_{bc}} \right) \quad (\text{Eq. 3-39})$$

$$\Lambda_{b-ca} = x_b \Lambda_b + x_{ca} \Lambda_{c-a} - x_b x_{ca} k_{\text{carbonate}} |r_{ca} - r_b| \times \left(\frac{x_b \Lambda_b}{r_b} + \frac{x_{ca} \Lambda_{c-a}}{r_{ca}} \right) \quad (\text{Eq. 3-40})$$

$$\Lambda_{c-ab} = x_c \Lambda_c + x_{ab} \Lambda_{a-b} - x_c x_{ab} k_{\text{carbonate}} |r_{ab} - r_c| \times \left(\frac{x_c \Lambda_c}{r_c} + \frac{x_{ab} \Lambda_{a-b}}{r_{ab}} \right) \quad (\text{Eq. 3-41})$$

Où

x_a , x_b et x_c sont les fractions molaires des composants purs Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et Cs_2CO_3 ; Λ_a , Λ_b , Λ_c , sont les conductivités équivalentes des composants purs Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et Cs_2CO_3 ; Λ_{b-c} , Λ_{c-a} et Λ_{a-b} sont respectivement les conductivités équivalentes du mélange binaire de Na_2CO_3 - Cs_2CO_3 , Cs_2CO_3 - Li_2CO_3 et Li_2CO_3 - Na_2CO_3 ; r_a , r_b et r_c sont des rayons ioniques (\AA) respectivement Li_2CO_3 , Na_2CO_3 et Cs_2CO_3 ; $k_{\text{carbonate}}$ est une constante à une température donnée obtenue par ajustement à partir des travaux de [289] dont l'expression est décrite à l'équation 3-42.

$$k_{\text{carbonate}} = 4381 - 2099 \times 10^{-3} T \quad (\text{Eq. 3-42})$$

$$r_{bc} = (1 - x_c)r_b + x_c r_c \quad (\text{Eq. 3-43})$$

Pour un mélange binaire de carbonate fondu Kojima et al [290] ont démontré que la conductivité équivalente des binaires s'écrit de la manière suivante :

$$\Lambda_{b-c} = x_a \Lambda_a + x_b \Lambda_b - x_a x_b k_{\text{carbonate}} |r_b - r_a| \times \left(\frac{x_a \Lambda_a}{r_a} + \frac{x_b \Lambda_b}{r_b} \right) \quad (\text{Eq. 3-44})$$

Connaissant la conductivité équivalente et le volume molaire du mélange ternaire, la valeur de la conductivité de l'électrolyte utilisée dans la pile MC-LFC est calculée et reportée dans le tableau 3.7.

La conductivité électrique de NiO a été mesurée dans l'air et formulée par Tare et Wagner [285] selon l'expression 3-45 :

$$\log(\sigma_{\text{NiO}}) = 2774 \pm 0,07 - \frac{3460 \pm 80}{T} = \text{kseff_c} \quad (\text{Eq. 3-45})$$

La conductivité électrique de Ni est déterminée à partir de l'équation 3-46.

$$\sigma_{\text{Ni}} = \frac{1}{\rho_{\text{Ni}}} = \text{kseff_a} \quad (\text{Eq. 3-46})$$

Où ρ_{Ni} représente la résistivité du nickel. Dans le cas des cristaux métalliques, la résistivité augmente linéairement avec la température; cela est dû à l'interaction entre les électrons et les phonons. Étant donné que la température de fonctionnement de la pile ne varie pas de manière importante, la résistivité du nickel à une température T peut s'exprimer par approximation linéaire selon l'équation 3-47.

$$\rho_{\text{Ni}} = \rho_0 (1 + \alpha_0 (T - T_0)) \quad (\text{Eq. 3-47})$$

Avec T_0 la température de référence (soit 25 °C), ρ_0 la résistivité à la température T_0 ($\Omega.m$); α_0 le coefficient de température à la température T_0 ($^{\circ}C^{-1}$) et T la température en ($^{\circ}C$).

Les conductivités électriques de l'oxyde de nickel et du nickel respectivement kseff_c et kseff_a sont indiquées dans le tableau 3.7.

- **Estimations des densités de courant d'échange des électrodes**

La densité de courant d'échange à l'anode ($i_{0,a}$) est exprimée selon la loi d'Arrhenius [274] et peut s'écrire pour le cas de la pile MC-LFC de la manière suivante :

$$i_{0,a} = k_B e^{(-E_B/RT)} = 6Fk_f(\rho_{\text{O}}^{\text{S}})e^{(-E_f/RT)} = 6Fk_b(c_{\text{CO}}^{\text{S}} + c_{\text{H}_2}^{\text{S}} + c_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{S}})e^{(-E_b/RT)} - 6Fk_f(c_{\text{CH}_4})e^{(-E_f/RT)} \quad (\text{Eq. 3-48})$$

Pour approximer la valeur de $i_{0,a}$ on se sert de l'expression de la densité de courant d'échange notée $i_{0,a1}$ issus des travaux de Elleuch [274] exprimée suivant l'équation 3-49.

$$i_{0,a1} = k_B e^{(-E_B/T)} = 4Fk_f(\rho_C^S) e^{(-E_f/RT)} = 4Fk_b(C_{CO_2}^S) e^{(-E_b/RT)} \quad (\text{Eq. 3-49})$$

Où k_B et E_B sont extraits des travaux de [283] utilisant du carbone pur comme combustible, du Ni comme matériau anodique et un mélange $Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3$ comme électrolyte.

En faisant le rapport entre $i_{0,a}$ et $i_{0,a1}$, on obtient la relation qui suit :

$$\frac{i_{0,a}}{i_{0,a1}} = \frac{6Fk_f(\rho_C^S) e^{(-E_f/RT)}}{4Fk_f(\rho_C^S) e^{(-E_f/RT)}} = \frac{3}{2} \quad (\text{Eq. 3-50})$$

La valeur de $i_{0,a1}$ selon Elleuch [274] est égale à $0,005 \text{ A/m}^2$, c'est en appliquant la relation de l'équation 3-50 que la valeur de $i_{0,a}$ pour le cas de la pile MC-LFC a été trouvée et indiquée dans le tableau 3.7.

Pour déterminer la densité de courant d'échange à la cathode, on s'est basé sur le mécanisme peroxyde [284, 291]:

$$i_{0,c} = i_{0c}^0 \times (P_{CO_2,c})^{R_1} \times (P_{O_2,c})^{R_2} \quad (\text{Eq. 3-51})$$

Les valeurs i_{0c}^0 , R_1 et R_2 sont dans le tableau 3.7 extrait de [284]. On note que $P_{CO_2,c}$, $P_{O_2,c}$ sont les pressions partielles des gaz du côté cathodique. En prenant pour hypothèse que la pression totale à l'entrée du compartiment cathodique est égale à 1, la relation liant les pressions partielles des gaz se résume à l'équation 3-52.

$$P_{CO_2,c} + P_{O_2,c} = P_{cathode} = 1 \quad (\text{Eq. 3-52})$$

Finalement, les pressions partielles de CO_2 et O_2 se déterminent en résolvant les équations 3-53 et 3-54 formulées à partir de la réaction de Boudouard [292] et de l'équation 3-52.

$$(P_{CO_2,c})^2 - 2P_{CO_2,c} - k_{Boudouard} \times P_{CO_2,c} + 1 = 0 \quad (\text{Eq. 3-53})$$

$$(P_{O_2,c})^2 - (2 + k_{Boudouard}) \times P_{O_2,c} + k_{Boudouard} = 0 \quad (\text{Eq. 3-54})$$

$k_{Boudouard}$ est la constante d'équilibre de Boudouard défini au préalable par Hemme et Cassir [254]. Cette constante étant une fonction de la température T peut s'établir selon l'équation 3-55.

$$k_{Boudouard} = \frac{A}{T} + B = 2,7 \quad (\text{Eq. 3-55})$$

Où A (soit -15 279) et B (soit 16,61) sont des constantes obtenues en utilisant la table de valeur de [152, 254] sous une plage de température de 800 K à 1275 K. À partir des équations 3-53 et 3-54, les pressions partielles de O₂ et de CO₂ à l'entrée de la cathode sont calculées et les valeurs sont respectivement de 0,65 atm et 0,35 atm. On prend pour hypothèse que ces pressions partielles demeurent constantes tout au long du fonctionnement de la pile MC-LFC.

- **Estimations des fractions massiques des réactifs**

Les fractions massiques (w_k) des espèces chimiques mises en jeu dans la réaction d'oxydoréduction de la pile MC-LFC se déduisent de la formulation de l'équation 3-56 [288].

$$x_k = w_k \times \frac{M_{\text{sum}}}{M_k} \quad (\text{Eq. 3-56})$$

Avec M_k la masse molaire de chacun des composants. La masse molaire du mélange M_{sum} se définit selon l'expression qui suit:

$$\frac{1}{M_{\text{sum}}} = \sum_{k=1}^n \frac{w_k}{M_k} \quad (\text{Eq. 3-57})$$

La fraction molaire de chaque espèce gazeuse (x_k) dans le compartiment anodique a été déterminée avec le module equilib du logiciel FactSage dont nous avons indiqué les détails dans le premier article à l'annexe A.

Tableau 3.8 Fractions molaires et massiques des espèces participantes à la réaction d'oxydation de la pile MC-LFC

Anode			
Espèces	T (°C)	x_k (%)	w_k (%)
H ₂	500	29 %	3 %
CO	500	2 %	4 %
H ₂ O	500	34 %	36 %
CH ₄	500	19 %	18 %
CO ₂	500	15 %	38 %

Les fractions molaires de O₂ et de CO₂ du côté de la cathode ont été déterminées en appliquant la loi des proportions définies. La réaction 3.19 indique que : 3/2 moles de O₂ réagissent avec 3

moles de CO₂. Le rapport entre la quantité molaire de O₂ et la quantité molaire de CO₂ entrant dans la composition des ions carbonates est de 1 pour 2. Les fractions molaires (x_{O₂} et x_{CO₂}) peuvent donc se déterminer en résolvant le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{CO_2}} \\ x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{O_2} + n_{CO_2}} \\ \frac{n_{O_2}}{n_{CO_2}} = \frac{1}{2} \end{cases} \quad (\text{Eq. 3-58})$$

Les fractions massique et molaire des réactifs (O₂ et CO₂) du compartiment cathodique sont affichées dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 Fractions molaires et massiques des espèces participant à la réaction de réduction de la pile MC-LFC

Cathode			
Espèces	T (C)	x _k (%)	w _k (%)
O ₂	500	34 %	27 %
CO ₂	500	66 %	73 %

- **Détermination de la surface active et de la viscosité dynamique des fluides dans les compartiments anodiques et cathodiques**

Surface spécifique active

La surface spécifique active de l'anode de nickel (S_{a,a}) et de l'oxyde de nickel (S_{a,c}) représente la petite fraction de la structure des électrodes, qui est accessible aux espèces réactives. Ce terme est important dans la morphologie des électrodes et influence fortement la résistance des électrodes [293]. Pour la détermination de la surface active, nous avons considéré l'approximation suivante:

$$S_a = S_{a,a} = S_{a,c} = \rho_{electrode} \times A_s \quad (\text{Eq. 3-59})$$

Avec $\rho_{electrode}$ la densité du nickel poreux qui se situe entre 0,45~5 g/cm³ et A_s la surface spécifique du nickel donnée par le fabricant qui est environ de 18 m²/g.

Viscosité dynamique

Frank M. White [294] a publié la valeur de la viscosité dynamique de certains gaz présents dans la pile MC-LFC. Les valeurs sont indiquées dans le tableau 3.10

Tableau 3.10 Viscosité dynamique des gaz à 20 °C et 1 atm

Gaz	Viscosité dynamique [Pa.s]
H ₂	9,05 x 10 ⁻⁶
H ₂ O	1,02 x 10 ⁻⁵
CO ₂	1,48 x 10 ⁻⁵
CO	1,82 x 10 ⁻⁵
CH ₄	1,34 x 10 ⁻⁵
O ₂	2 x 10 ⁻⁵
air	1,8 x 10 ⁻⁵

Étant donné qu'il n'y a pas une grande variation de la viscosité dynamique des gaz selon le tableau 3.10, nous faisons l'hypothèse que la viscosité dynamique des fluides dans les deux compartiments est de l'ordre de 10⁻⁵. On sait que l'air de l'environnement terrestre au voisinage du sol est un mélange gazeux homogène. Il est approximativement composé de diazote, de dioxygène, du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau des traces de dihydrogène. Comme on retrouve ces mélanges gazeux dans la pile MC-LFC, nous avons considéré que la viscosité de l'air est approximativement égale à la viscosité du mélange gazeux dans les deux compartiments afin de simplifier le calcul des débits de fluide pour résoudre l'équation de Brinkman. Selon les tables publiées par Frank M. White [294] sur les propriétés thermiques et physiques des fluides, la viscosité dynamique de l'air (μ en Pa.s) peut être exprimée en fonction de la température par l'expression suivante:

$$\mu = 88\,848 \times 10^{-15}T^3 - 32\,398 \times 10^{-11}T^2 + 62\,657 \times 10^{-8}T + 23\,543 \times 10^{-6} \quad (\text{Eq. 3-60})$$

Avec T la température en Kelvin.

En appliquant la formule de l'équation 3-68, on trouve la valeur de mu indiquée dans le tableau 3.7.

3.4.3 Approximations de la conservation de charge dans l'électrolyte et aux électrodes

Les vitesses de réaction de transfert de charge dépendent de la différence de potentiel électrique local entre les phases conductrices d'électrons et conductrices d'ions. Au fur et à mesure qu'il y a des transferts de charge entre les phases, les potentiels électriques des phases changent. Les champs de potentiel électrique sont régis par des équations de conservation de charge qu'il faut absolument approximer afin de résoudre sans difficulté ces équations avec le logiciel COMSOL. En effet, si on suppose que la solution électrolytique est infiniment diluée (les interactions entre les molécules qui composent cette solution, toutes espèces confondues, sont toutes identiques) alors le transport de masse des porteurs de charge dans la pile MC-LFC peut s'exprimer selon l'équation de Nernst-Planck (en négligeant les interactions ion-ion) :

$$N_i = -D_i \nabla c_i - z_i \mathbf{u}_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i \mathbf{u} \quad (\text{Eq. 3-61})$$

Où

N_i est la densité de flux de l'espèce i en $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$, c_i représente la concentration de l'ion i (unité SI : mol/m^3), z_i la valence de la substance i (ou nombre de charges des espèces ioniques), D_i le coefficient de diffusion (unité SI : m^2/s), $\mathbf{u}_{m,i}$ la mobilité ionique (unité SI : $\text{s} \cdot \text{mol/kg}$), F désigne la constante de Faraday (unité SI : C/mol), ϕ_l le potentiel électrolytique et \mathbf{u} le vecteur vitesse (unité SI : m/s).

D'après la relation de Nernst-Einstein, la mobilité des espèces diffuses peut s'exprimer selon la relation suivante :

$$\mathbf{u}_{m,i} = \frac{D_i}{RT} \quad (\text{Eq. 3-62})$$

En substituant la mobilité ionique de l'équation 3-62 dans l'équation 3-61, on obtient :

$$N_i = -D_i \left(\nabla c_i + \frac{z_i F}{RT} c_i \nabla \phi_l \right) + c_i \mathbf{u} \quad (\text{Eq. 3-63})$$

La densité de courant net peut être exprimée en utilisant la somme de tous les flux d'espèces; elle est donnée par la relation suivante:

$$i_l = F \sum_i z_i N_i \quad (\text{Eq. 3-64})$$

À partir de l'expression de Nernst-Planck, les lois de conservation de la masse et de la charge se combinent pour satisfaire automatiquement la conservation du courant dans l'électrolyte. Nous pouvons développer davantage le système en considérant plus en détail l'expression résultante du flux de courant i_l de la pile MC-LFC :

$$i_l = -F \sum_i z_i D_i \nabla c_i - \frac{F^2}{RT} \nabla \phi_l \sum_i z_i^2 D_i c_i + u \sum_i z_i c_i \quad (\text{Eq. 3-65})$$

De toute évidence, le terme le plus à droite est nul; c'est-à-dire que la convection d'une solution électro-neutre (électrolytique) ne provoque pas de flux de courant. Le terme le plus à gauche (courant de diffusion) disparaît également en raison de l'électroneutralité (les gradients des espèces porteuses de charges sont nuls). Même si ce n'est pas le cas, ce terme est souvent beaucoup plus petit que le terme central (courant de migration), tant que les concentrations des ions porteurs de courant ne varient pas de façon marquée à travers la solution. Dans le cas de la pile MC-LFC en fonctionnement, nous considérons que la composition de l'électrolyte est presque constante et que les ions porteurs de charges (CO_3^{2-}) ne sont pas significativement épuisés, le courant de diffusion peut donc être négligé.

Par conséquent, il s'ensuit que :

$$i_l = -\frac{F^2}{RT} \nabla \phi_l \sum_i z_i^2 D_i c_i = -k_l \nabla \phi_l = -\sigma_{\text{abc}} \nabla \phi_l \quad (\text{Eq. 3-66})$$

C'est cette expression de la densité de courant qui est utilisée dans l'interface de distribution de courant secondaire et indiquée dans le tableau 3.6. Tant que cette quantité ne varie pas de façon marquée à travers la solution, l'approximation du courant de diffusion demeure valide.

En définitive, l'avantage de l'expression ohmique de la densité de courant (Eq. 3.66) est qu'il s'agit d'une relation linéaire entre la densité de courant et le potentiel de l'électrolyte, ce qui permet une simplicité dans la modélisation. En revanche, les approximations utilisées pour dériver l'expression de la distribution du courant secondaire imposent cependant des contraintes plus strictes sur les configurations de système. La force ionique de la solution doit rester presque cons-

tante pour que l'approximation de la conductivité constante soit valide. C'est généralement le cas des carbonates fondus dont la conductivité est relativement élevée.

La conduction du courant dans l'électrolyte est censée avoir lieu par le transport d'ions comme décrit ci-dessus, tandis que les électrons conduisent le courant dans l'électrode. Nous estimons aussi que la loi d'Ohm est également une approximation à considérer pour la conduction du courant dans la phase d'électrode solide, l'équation générale dans ces interfaces est la suivante :

$$i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s \quad (\text{Eq. 3-67})$$

3.4.4 Interface de distribution de courant secondaire

En rappel, l'interface de distribution de courant secondaire du logiciel COMSOL a été utilisée pour la modélisation générique de la cellule MC-LFC en prenant l'hypothèse que l'électrolyte conduit le courant selon la loi d'Ohm avec une conductivité constante. Cette interface de distribution tient compte des surtensions d'activation, du transfert des ions chargés dans l'électrolyte (équilibre des charges en combinaison avec la loi d'ohm), de la conduction du courant dans les électrodes (loi d'Ohm). De plus, elle peut être combinée avec l'interface de distribution de courant dépendant de la concentration (transport de masse) dans le logiciel Comsol. Pour modéliser un système électrochimique, il faut tenir compte de l'aspect thermodynamique pour décrire l'état d'équilibre du système, mais aussi il faudrait considérer la cinétique aux électrodes.

3.4.4.1) Potentiel d'équilibre de la pile MC-LFC

Les différentes réactions dans le sens de l'oxydation et de la réduction se produiront à l'interface électrode-électrolyte avec une variation de l'énergie de Gibbs afin de générer un courant. Cette grandeur extensive de l'énergie est liée à la différence de potentiel d'équilibre de l'électrode à l'électrolyte selon l'expression décrite dans l'équation 3-68 et qui découle de l'équation de NERNST.

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_R}{a_O} \right) \quad (\text{Eq. 3-68})$$

Où

E_{eq}^0 est le potentiel d'équilibre aux conditions standard, n est le nombre d'électrons échangés, a_R et a_O sont les activités du réducteur et de l'oxydant.

Par convention, l'équation de Nernst est une expression universelle qui est utilisée pour modéliser les systèmes à l'équilibre thermodynamique. Elle nous indique la position d'équilibre d'une réaction. Le potentiel d'équilibre de la pile MC-LFC selon l'équation de NERNST est le suivant :

$$\Delta E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{a_C \times (P_{O_2,c})^{3/2} \times P_{CH_4,a} \times (P_{CO_2,c})^3}{(P_{CO,a})^2 \times P_{H_2O,a} \times P_{H_2,a} \times (P_{CO_2,a})^3} \right) \quad (\text{Eq. 3-69})$$

Avec $a_C = 1$ et $P_{CO_2,c} = P_{CO_2,a}$

Le potentiel d'équilibre de la réaction globale noté ΔE_{eq} dont la valeur est 0,96V a été calculé plus haut (voir équation 3-19). On peut donc écrire l'expression suivante:

$$\Delta E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{a_C \times (P_{O_2,c})^{3/2} \times P_{CH_4,a}}{(P_{CO,a})^2 \times P_{H_2O,a} \times P_{H_2,a}} \right) = -\Delta G_T^0 / (6F) \quad (\text{Eq. 3-70})$$

Avec ΔG_T^0 l'énergie libre de Gibbs à la température de 500 °C et à la pression de 1 atm dont la valeur est égale à -560 kJ dans notre cas.

3.4.4.2) Cinétique à l'électrode anodique et à l'électrode cathodique de la pile MC-LFC

L'équation de Nernst 3-68 ne montre pas s'il y a une limitation cinétique, c'est-à-dire si la réaction se déroule lentement empêchant que la condition d'équilibre ne soit atteinte. Nous pouvons donc supposer que le problème peut aussi s'observer dans la pile MC-LFC empêchant les réactions d'atteindre leur équilibre par des limitations cinétiques. D'un point de vue cinétique, la densité de courant due à la réaction électrochimique est fonction de la surtension et des concentrations de réactif et de produit, il est très souvent commode d'utiliser l'équation de Butler-Volmer qui décrit un processus réversible, de sorte qu'un courant anodique ou cathodique peut circuler en fonction du signe et de l'amplitude de la surtension. Dans le cas de la pile MC-LFC, nous supposons que les concentrations des espèces électro-actives à la surface des électrodes de nickel ou d'oxyde de nickel subissent un changement important, ce qui a inévitablement un impact sur la cinétique locale (interface de distribution secondaire en plus du transport d'espèces). Ainsi, l'expression cinétique de Butler-Volmer est dérivée pour décrire la réaction de transfert de charge, où les termes anodique et cathodique de l'expression de la densité de courant dépendent des concentrations locales des espèces électro-actives à la surface de l'électrode [295, 296]. En d'autres termes, l'expression de Butler-Volmer est réécrite en définissant la surtension par rapport à un état de référence fixe pour les concentrations initiales C_{R-ref} et C_{O-ref} .

$$i_{loc} = i_{0,a} \frac{c_R}{c_{R-ref}} e^{(\alpha_a F \eta_{ref})/RT} - i_{0,c} \frac{c_O}{c_{O-ref}} e^{(-\alpha_c F \eta_{ref})/RT} \quad (\text{Eq. 3-71})$$

Avec c_R et c_O les concentrations locales des espèces réduites et oxydées dans la réaction, α_a et α_c sont les facteurs symétriques anodique et cathodique indiquant un processus de réaction global.

La concentration de référence des espèces chimiques (O_2 , CH_4 , C , CO , H_2 , H_2O , CO_2) réagissant dans la réaction électrochimique est calculée à partir de l'équation 3-72.

$$c_{k-ref} = \frac{c_{tot} \times (w_k / M_k)}{(\sum_{i=1}^n w_k / M_k)} \quad (\text{Eq. 3-72})$$

Où w_k et M_k sont respectivement la fraction massique et la masse molaire de l'espèce k . On note que c_{tot} est la concentration molaire totale dont l'expression est établie selon l'équation 3-73.

$$c_{tot} = \frac{P_{atm}}{R \times T} \quad (\text{Eq. 3-73})$$

On présume que l'équation de cinétique de transfert de charge conduisant à calculer la densité de courant locale du côté de l'anode dans le cas de la pile MC-LFC est la suivante [295, 296]:

$$i_a = i_{0,a} \left(\left(\frac{c_{CH_4}}{c_{CH_4,ref}} + \frac{c_C}{c_{C,ref}} \right) e^{(0,5F\eta)/RT} - \left(\frac{c_{CO}}{c_{CO,ref}} + \frac{c_{H_2}}{c_{H_2,ref}} + \frac{c_{H_2O}}{c_{H_2O,ref}} + \frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,ref}} \right) e^{(-1,5F\eta)/RT} \right) \quad (\text{Eq. 3-74})$$

Ici $i_{0,a}$ est la densité du courant d'échange anodique (A/m^2), c_{CH_4} , c_C , c_{CO} , c_{H_2} , c_{H_2O} et c_{CO_2} sont respectivement la concentration molaire du méthane, du carbone, du monoxyde de carbone, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone (mol/m^3). $c_{CH_4,ref}$, $c_{C,ref}$, $c_{CO,ref}$, $c_{H_2,ref}$, $c_{H_2O,ref}$ et $c_{CO_2,ref}$ sont les concentrations de référence (mol/m^3). La densité de courant (par unité de volume) du côté anodique est [296]:

$$j_a = S_{a,a} \times i_a \quad (\text{Eq. 3-75})$$

L'équation de cinétique de transfert de charge conduisant à calculer la densité de courant locale cathodique est la suivante [295, 296]:

$$i_c = i_{0,c} \left(e^{(3,5F\eta)/RT} - \left(\frac{c_{O_2}}{c_{O_2,ref}} + \frac{c_{CO_2}}{c_{CO_2,ref}} \right) e^{(-0,5F\eta)/RT} \right) \quad (\text{Eq. 3-76})$$

Où $i_{0,c}$ est la densité du courant d'échange cathodique (A/m^2).

La densité de courant (par unité de volume) du côté de la cathode est égale à:

$$j_c = S_{a,c} \times i_c \quad (\text{Eq. 3-77})$$

La détermination de la densité de courant d'échange à l'anode ($i_{0,a}$) et à la cathode ($i_{0,c}$) est indiquée plus haut.

En effet, les réactions qui se produisent dans la pile MC-LFC peuvent occasionner des surtensions (activation, ohmique, et concentration) qu'il faut évaluer. Nous avons retenu à la page 87 que la production interne d'entropie de la pile MC-LFC réelle correspond aux phénomènes de surtensions. Ces pertes diminuent la tension aux bornes de la pile (V_{cell}) par rapport à son potentiel d'équilibre (E) [297] selon les expressions suivantes:

$$V_{cell} = \Delta E_{eq} + \eta_{ref} = E_{eq,c} - E_{eq,a} = V_{pol} \quad (\text{Eq. 3-78})$$

$$\eta_{ref} = \eta_{act,a} + \eta_{act,c} + \eta_{conc,a} + \eta_{conc,c} + \eta_{ohm} = V_{pol} \quad (\text{Eq. 3-79})$$

Où

$\eta_{act,a}$, $\eta_{act,c}$ sont les surtensions d'activation anodique et cathodique, η_{conc} est la surtension due aux transports de masse et η_{ohm} est la surtension ohmique.

En résumé, le potentiel à la limite d'entrée de l'anode est fixé à un potentiel de référence de zéro. À la limite d'entrée de la cathode, le potentiel est réglé à la valeur de la tension de la cellule, V_{cell} . Dans la modélisation de la pile avec Comsol, $E_{eq,a} = 0$ et $E_{eq,c} = 0,96V$. Étant donné que la valeur des surtensions est très complexe à estimer, nous avons fait le choix de varier la production d'entropie ou la surtension globale du système V_{pol} . Ainsi, la simulation de la pile MC-LFC s'effectue sur la plage $0,16V < V_{cell} < 0,91$ en utilisant V_{pol} dans la plage de $0,05 V$ à $0,8 V$ comme paramètre pour le solveur paramétrique.

3.4.5 Transport des espèces concentrées et écoulements des fluides

3.4.5.1) Transports des espèces concentrées

Le modèle de pile MC-LFC décrit une unité fonctionnant à la lignine et au mélange O_2/CO_2 . Au niveau de l'anode, la lignine fournie comme combustible se décompose en carbone et en plusieurs gaz (H_2 , CH_4 , CO , H_2O et CO_2). Dans la cathode, les oxydants fournis sont composés d'oxygène, et du dioxyde de carbone (provenant de l'anode). La pile MC-LFC inclut donc la diffusion à plusieurs composants, où la force motrice de diffusion de chaque espèce dépend de la

composition du mélange, de la température et de la pression. Ce mélange gazeux dans les compartiments anodiques et cathodiques de la pile n'est pas des solvants et leurs concentrations d'espèces sont approximativement du même ordre de grandeur. C'est pour cette raison que nous utilisons l'interface de transports des espèces concentrées avec le logiciel Comsol permettant de résoudre les fractions massiques de toutes les espèces participantes en incluant leur mode de transport. Dans le modèle, nous prenons l'hypothèse que le transport des espèces chimiques se fait par diffusion et par convection. Le mécanisme de transport par diffusion est décrit dans le logiciel COMSOL par les équations de diffusion de Maxwell-Stefan [298, 299], résolues en utilisant une interface de transport d'espèces concentrées pour chaque compartiment d'écoulement d'électrode. Ainsi, le vecteur de flux massique relatif ($\text{kg/m}^2.\text{s}$) est défini de manière suivante :

$$j_i = -\rho w_i \sum_{k=1}^Q \bar{D}_{ik} d_k - \frac{D_i^T}{T} \nabla T \quad (\text{Eq. 3-80})$$

Où \bar{D}_{ik} (m^2/s) sont les diffusivités de Fick multi composantes (ou les coefficients de diffusion effectifs des espèces i et k), d_k ($1/\text{m}$) est la force motrice de diffusion, D_i^T ($\text{kg/m} \cdot \text{s}$) est le coefficient de diffusion thermique de l'espèce i , ρ (kg/m^3) désigne la densité du mélange.

La matrice de diffusion Maxwell-Stefan D_{ik} a été spécifiée dans le compartiment anodique et cathodique de la pile MC-LFC (figure 3.15 et figure 3.16). Pour une simulation impliquant Q espèces, la matrice de diffusivité de Maxwell-Stefan est une matrice symétrique Q -par- Q , où les composantes diagonales sont 1.

D_{ik}	1	Dch4co	Dch4h2	Dch4h2o	Dch4co2	Dcch4
	Dch4co	1	Dcoh2	Dcoh2o	Dcoco2	Dcco
	Dch4h2	Dcoh2	1	Dh2h2o	Dh2co2	Dch2
	Dch4h2o	Dcoh2o	Dh2h2o	1	Dh2oco2	Dch2o
	Dch4co2	Dcoco2	Dh2co2	Dh2oco2	1	Dcco2
	Dcch4	Dcco	Dch2	Dch2o	Dcco2	1

Figure 3.15 Matrice de diffusivité de Maxwell-Stefan dans le compartiment anodique

D_{ik}	1	Do2co2
	Do2co2	1

Figure 3.16 Matrice de diffusivité de Maxwell-Stefan dans le compartiment cathodique

Les coefficients de diffusion des binaires D_{ik} [m^2/s] sont utilisés pour le calcul des transports des espèces qui se passent par écoulement libre dans les canaux de distribution du côté anodique et cathodique. Ainsi, la diffusivité des binaires est évaluée en utilisant une équation empirique basée sur la théorie des gaz cinétiques [300]:

$$D_{ik} = \frac{3,16 \cdot 10^{-8} \times (T^{1,75}) \times \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k}\right)}{P \times (V_i^{1/3} + V_k^{1/3})} \quad (\text{Eq. 3-81})$$

où M_i et M_k en kg/mol sont les masses molaires des espèces, V_i et V_k en m^3/mol sont les volumes de diffusion des gaz.

Nous considérons que le transport des espèces se produit dans un milieu poreux saturé tel que l'électrode de nickel ou l'oxyde nickel poreux, cette matrice de diffusivité D_{ik} doit être corrigée par un facteur F_e qui est fonction de la porosité et du facteur de tortuosité.

$$\begin{cases} F_e = \frac{\epsilon_p}{\tau_F} \\ \tau_F = \epsilon_p^{1/2} \end{cases} \quad (\text{Eq. 3-82})$$

Où

ϵ_p et τ_F sont respectivement la porosité et la tortuosité de l'électrode poreuse. La porosité de la couche poreuse est définie dans le tableau 3.7 comme étant e_{por} .

On note que le facteur de tortuosité explique la diffusivité réduite due au fait que les grains solides empêchant le mouvement brownien sont déterminés selon le modèle de Bruggeman [301].

La force motrice de diffusion d_k selon [298, 299] est égale à :

$$d_k = \nabla x_k + \frac{1}{P} [(x_k - w_k) \nabla P] \quad (\text{Eq. 3-83})$$

La fraction molaire (x_k) et la fraction massique sont décrites dans les équations 3-56 et 3-57.

Les conditions aux limites aux parois du canal de distribution du gaz et des électrodes sont un flux massique nul (condition d'isolation) exprimé selon l'équation 3-84.

$$-n \cdot N_i = -n \cdot (\rho w_i u + j_i) = 0 \quad (\text{Eq. 3-84})$$

n est l'unité normale pointant vers le domaine du fluide.

A l'entrée, la composition massique des espèces chimiques (O₂, CH₄, CO, H₂, H₂O, CO₂) est spécifiée, tandis que la condition de sortie est le flux convectif. Cette hypothèse signifie que le terme convectif est l'effet dominant entraînant le flux de masse à travers la limite d'écoulement. On peut écrire la condition du flux sortant de la manière suivante:

$$-n_i \rho w_i \sum_{k=1}^Q \bar{D}_{ik} d_k = 0 \quad (\text{Eq. 3-85})$$

3.4.5.2) Écoulement du fluide dans les canaux de distribution et les électrodes poreuses

En général, le flux dans les canaux de distribution est régi par les équations de Navier-Stokes en utilisant la forme d'état stable de la continuité et de la conservation de la quantité de mouvement [302, 303]:

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (\text{Eq. 3-86})$$

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}(\nabla \cdot u)I \right] \quad (\text{Eq. 3-87})$$

où u est la vitesse du gaz en m/s, ρ est la densité volumique du gaz en kg/m³, p est la pression en Pa et μ est la viscosité dynamique du gaz en kg/m.s.

En revanche, les électrodes Ni et NiO de la pile MC-LFC sont des couches poreuses, les équations (3-86 et 3-87) changent selon [302, 303] et deviennent sous la forme suivante:

$$\nabla \cdot (\rho u) = Q \quad (\text{Eq. 3-88})$$

$$\left(\frac{\mu}{\kappa} + Q \right) u = \nabla \cdot \left[-pI + \frac{\mu}{\epsilon_p}(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\epsilon_p}(\nabla \cdot u)I \right] \quad (\text{Eq. 3-89})$$

Où κ est sa perméabilité en m²(défini dans le tableau 3.7 comme perm_a ou perm_c). L'équation (3-89) est également connue sous le nom d'équation de Brinkman⁷ (Annexe C). De plus, la perméabilité peut être calculée à l'aide de la formule de Kozeny-Carman [304-306]:

⁷ L'interface équation de Brinkman dans Comsol est utilisée pour calculer les champs de vitesse et de pression du fluide de l'écoulement monophasique dans les milieux poreux dans un écoulement en régime laminaire. Cette interface physique étend la loi de Darcy pour décrire la dissipation de l'énergie cinétique par cisaillement visqueux, similaire aux équations de Navier-Stokes.

$$\kappa = \frac{(\varepsilon^3 d_p^2)}{72\tau(1-\varepsilon)^2} \quad (\text{Eq. 3-90})$$

Où d_p en μm correspond au diamètre des particules.

3.4.6 Résultats : courbe de performance de la pile MC-LFC

Nous présentons quelques résultats de la simulation qui sont comparés à ceux des études existantes dont le point d'ancrage est l'étude de la performance des cellules DCFC. Toutefois, les résultats sur l'étude paramétrique du système MC-LFC sont détaillés dans l'article 2 (annexe B).

En maintenant une densité de courant d'échange anodique de $0,75/\text{m}^2$, une température de $500\text{ }^\circ\text{C}$ et une pression de 1 atm , la puissance maximale et optimale de la pile obtenue par modélisation est respectivement de 2380 W/m^2 et 1950 W/m^2 (figure 3.17); ceci permet d'affirmer que le rendement de la cellule MC-LFC est de 82% . La tension optimale est de $0,72\text{ V}$; si elle reste constante pendant le fonctionnement de la pile alors la surtension globale serait de $0,24\text{ V}$; cette valeur est élevée, car elle est nettement supérieure à $0,06\text{ V}$ (obtenue en faisant le rapport entre le produit de la constante des gaz parfaits et de la température par la constante de faraday RT/F).

Pour minimiser la surtension globale, il faudrait augmenter les constantes de vitesse pour le transport de matière (variations de la concentration des espèces dans la solution électrolyte) et pour le transport de charge (application à l'électrode d'un surpotentiel pour activer rapidement la réaction électrochimique). Il est aussi possible d'augmenter la rugosité des électrodes enfin d'accroître leur surface et adopter un design du point de vue pratique qui permettra de minimiser la résistance de contact au niveau des interconnexions.

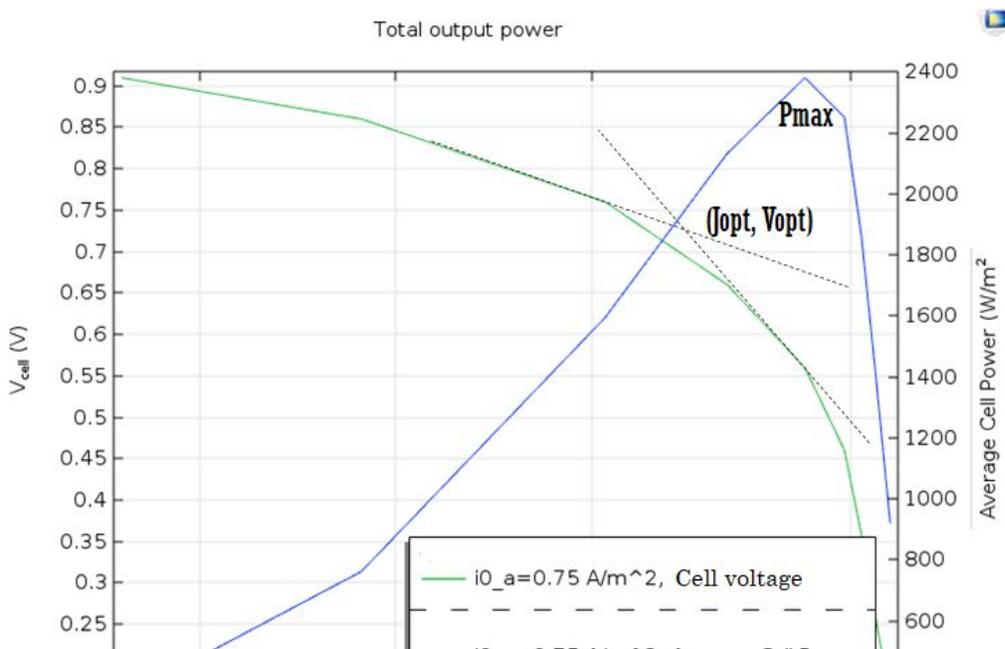


Figure 3.17 Courbe de la tension (a) et de la densité de puissance (b) en fonction de la densité de courant de la pile MC-LFC sous une température de fonctionnement de 800 K.

Selon le tableau 3.11, on constate que la performance d'une pile DCFC dépend de plusieurs facteurs tel que la température, la nature du combustible et le type de matériaux utilisés pour les conducteurs électronique et ionique.

Tableau 3.11 Comparaison de la performance de différentes cellules DCFC obtenue expérimentalement par rapport à la cellule MC-LFC modélisée avec le logiciel COMSOL.

Anode	Cathode	Électrolyte	Combustible	Température (°C)	puissance maximale W/ m ²	Système	Réf
lignosulfonate + Charcoal activated	CuCO ₃ -Cu (OH) ₂ , NiCO ₃ -2Ni (OH) ₂ , Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O) et (Li ₂ CO ₃)	SDC – (Li/Na) ₂ CO ₃ composite	lignosulfonate + Charcoal activated	560	250	HDCF C	[4]

NiO-SDC 0,8 mm	LSCF	SDC	Carbon black Bamboo Wastepaper	650	680 1560 2250	DCFC	[199]
3D NiO- GDC	Sm _{0.5} Sr _{0.5} Co O ₃ (SSC)	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.95} (GDC)- carbonate composite	Graphitic carbon composite	500	1430	HDCFC	[6]
Ni	NiO	Molten car- bonate	Lignin powder	525	1390	MC- LFC	Our Wor k
Ni	NiO	Li ₂ CO ₃ /Na ₂ C O ₃	72% H ₂ , 18% CO ₂ , and 10% H ₂ O	650	1000	MCFC	[307]
Ag-GDC	Ag-GDC	YSZ + 1 wt % Al ₂ O ₃	Brown coal char	850	2210	SOFC	[10]

En comparant la courbe de performance de la cellule MC-LFC modélisée avec le logiciel COMSOL et des études expérimentales de Raquel et son équipe [4], on constate une grande variation de la densité de puissance. En effet, ces auteurs ont utilisé pour la première fois deux types de lignine (Lignosulfonate (LS) et Kraft lignin (KL)) mélangée chacune avec du charbon actif dans une pile DCFC. Ces deux lignines ont servi à la fois de combustible et de matériau anodique dont l'électrolyte est un matériau composite (SDC –(Li/Na)₂CO₃) et la cathode est un mélange de composés catalytiques (CuCO₃-Cu (OH)₂, NiCO₃-2Ni (OH)₂-4H₂O, Zn (NO₃)₂-6H₂O) et de sel fondu (Li₂CO₃). Finalement, ils ont pu obtenir une densité de puissance maximale d'environ

25 mW/cm² (soient une densité de courant de 80 mA/cm² et une tension de 0,31V) sous une température de 833 K. Il y'a en effet une baisse considérable de la tension de fonctionnement. Cela montre que la surtension globale de la pile est très élevée (soit 0,65V) et est due au choix des matériaux qui exercent une influence sur la vitesse de transport des espèces électro-active de la pile. Ensuite, en comparant les performances de la cellule MC-LFC obtenue avec COMSOL à la cellule SOFC obtenue expérimentalement par H. Wu et al [10], on constate que cette dernière a une densité de puissance presque similaire (soient 2210 W/m² contre 2380 W/m²). Néanmoins, la température de fonctionnement est plus élevée (soit 850 °C contre 500 °C) et les matériaux utilisés sont onéreux (selon la bourse des métaux londonienne, le cours de l'argent était 60 fois supérieur à celui du nickel en décembre 2020). La pile à combustible hybride à carbone direct de W. Wu et al [6] démontre qu'il est possible d'avoir de bonnes performances pour les systèmes DCFC fonctionnant sous une température de 500 °C en utilisant des matériaux catalytiques (Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃, GDC ...) permettant de faciliter l'oxydation du carbone et la réduction de l'oxygène. Ils ont pu obtenir une densité de puissance de 1430 W/m² légèrement supérieure à celle de la cellule MC-LFC. J. Rosen et al [307] ont développé une pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) utilisant les mêmes matériaux d'électrodes que ceux de la pile MC-LFC, mais présente une densité de puissance maximale inférieure à celle de la pile modélisée dans cette étude. On note que la différence de performance est liée au combustible et à la composition du sel fondu utilisés. De manière globale, la performance de la pile dépend de la température, de la pression de fonctionnement, des propriétés physico-chimiques des matériaux d'électrodes, d'électrolyte et du combustible utilisé. C'est pourquoi il est nécessaire de réaliser une analyse paramétrique des différents éléments pouvant affecter la performance de la pile MC-LFC ; cela permet de mieux appréhender les limites d'un tel système (voir l'article 2 de l'annexe B).

CHAPITRE 4 ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA PILE MC-LFC ALIMENTÉE AVEC DEUX TYPES DE LIGNINE

La modélisation est l'approche utilisée pour prédire le comportement de la pile MC-LFC. Son utilisation est extrêmement utile et nécessaire, car le système étudié est complexe. En effet, nous avons construit une représentation simplifiée du système MC-LFC permettant d'étudier sa performance sur la base d'un certain nombre de variables et de relations entre ces variables. Et pourtant toute modélisation souffre de limites très importantes et les ignorer nous expose à des surprises potentiellement très coûteuses. Quelle que soit la capacité de Comsol ou de Factsage à prédire les performances de la pile, ces logiciels sont nécessairement une simplification de la réalité à cause des approximations mises en jeu afin de faciliter les calculs. Il y'a donc une évidence de s'étendre vers des expériences réelles dans le but de concilier la théorie à la pratique. C'est pour cette raison que dans ce chapitre nous apportons quelques aspects supplémentaires afin d'élucider davantage la faisabilité de la pile MC-LFC.

4.1 Préparation des différents composants de la pile MC-LFC

4.1.1 Les électrodes

Anode

On dispose du nickel poreux acheté chez le fournisseur Shenzhen et dont les spécifications sont les suivants : densité 5g/cm^3 , porosité 40 %, pureté de 99,99 %, taille des pores 0,3 mm et épaisseur de 2 mm. Nous avons découpé le nickel poreux selon les dimensions suivantes : longueur 10 cm et largeur 2 cm. Ensuite 10 g de poudre de lignine ont été mélangés dans de l'éthanol pur afin d'obtenir de la pâte. Cette pâte a été chargée sur l'électrode d'anode en nickel poreux. Dans chaque expérience, 10 g de lignine ont été chargés sur l'électrode d'anode.

Cathode

La préparation du matériau cathodique consiste à oxyder le nickel pur afin d'obtenir le NiO. Pour ce faire, le même nickel poreux a été découpé selon les dimensions suivantes : longueur

10 cm et largeur 2 cm. Ensuite, il a été placé pendant 30 minutes sous une flamme à l'aide d'un brûleur à gaz. Le NiO est obtenu par un changement de coloration (de gris à vert).

4.1.2 Le creuset d'électrolyte

Cette matrice qui abrite l'électrolyte dans lequel on plonge les électrodes pour former la cellule d'essai est d'une capacité de 100 ml, d'une hauteur de 45 mm et d'un diamètre 59 mm et est en inconel (alliage nickel-chrome-fer 601). Ce matériau résiste à la corrosion, à la carbonisation ou à la sulfuration et à l'oxydation dans la plage de 1000 °C à 1200 °C.

4.1.3 Électrolyte

Le rôle clé de l'électrolyte dans la pile MC-LFC est de créer un milieu à travers lequel les ions carbonate peuvent transiter de la cathode à l'anode. On rappelle que les électrolytes peuvent agir comme une sorte de filtre, empêchant les ions ou électrons indésirables de perturber les réactions chimiques souhaitées. L'étude d'une pile à combustible à carbonate fondu nécessite la connaissance de la température d'opération et de la stabilité du carbonate (pertes de masse). De manière générale, il s'agit de la température de fusion du conducteur ionique qui conditionne la température d'opération de la pile. On rappelle que l'électrolyte utilisé dans la pile MC-LFC est un mélange de carbonate fondu $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$ dont les proportions molaires sont respectivement de 43,5 %, 41,5 % et 15 %. Pour connaître la température de fusion et la variation en masse selon la contrainte thermique appliquée, le carbonate fondu a été soumis à des tests d'analyse thermique à l'aide de l'appareil DSC-TG. Des expériences ont montré que, pour atteindre la conductivité ionique souhaitée, le mélange eutectique doit être chauffé à environ 150 °C au-dessus de sa température de fusion [308]. Au-dessus de la température de fusion, les mélanges de carbonates sont liquides et sont de bons conducteurs ioniques. Les températures de fusion des électrolytes dépendent fortement de leur composition. En effet, Chunlin et son équipe [180] confirment expérimentalement que l'ajout de 5 % en masse de Rb_2CO_3 ou de 5 % en masse de Cs_2CO_3 abaisse le point de fusion des carbonates ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$) de 30 °C. Le carbonate de lithium (pureté de 99,99 %), le carbonate de sodium (pureté > 99,95 %) et le carbonate de césium (pureté de 99,95 %) qui ont été utilisés proviennent de chez Sigma Aldrich.

Le début de l'expérience consiste à mesurer une masse totale du mélange de carbonate fondu d'au moins 400 g. Les proportions molaires des carbonates pris individuellement étant connues,

nous avons considéré arbitrairement une masse de 105 g de Li_2CO_3 et nous avons résolu le système d'équations 4-1 pour obtenir séparément 160 g de Cs_2CO_3 et 144 g de Na_2CO_3

$$\begin{cases} m_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 105 \\ 0,778 \times m_{\text{Li}_2\text{CO}_3} - m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + 0,542 \times m_{\text{Cs}_2\text{CO}_3} = 0 \\ 1,017 \times m_{\text{Li}_2\text{CO}_3} + 0,230 \times m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - m_{\text{Cs}_2\text{CO}_3} = 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

Par la suite, 40 mg du mélange Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Cs_2CO_3 sont introduits dans un creuset en acier inoxydable. D'une part, ce mélange a ensuite été placé dans un four et chauffé jusqu'à 600 °C, et nous avons constaté que les carbonates sont complètement fondus et bien mélangés. La masse fondue s'est refroidie à l'intérieur du four et la masse solide d'électrolyte (43,5 % mol Li_2CO_3 - 41,5 % mol Na_2CO_3 - 15 % mol Cs_2CO_3) a été obtenue. D'autre part, ce même mélange a été introduit dans l'appareil (DSC-TG). En effet, la TG a permis de mesurer la variation de poids du mélange carbonate fondu soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. On peut donc constater les phénomènes chimiques ou physiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation de poids. Le DSC a servi à mesurer le flux de chaleur absorbé ou dégagé par l'électrolyte soumis à un programme de température contrôlé dans une atmosphère contrôlée.

4.2 Caractérisations des Lignines

Deux types de lignine (Kraft et Organoslov) provenant de CanmetÉNERGIE (Ressources naturelles Canada) sont les combustibles utilisés dans le prototype de pile MC-LFC. L'analyse de la composition élémentaire des lignines a été réalisée à l'aide de l'analyseur Leco SC632 et Leco TruSpec couplée au module Micro O. La série SC632 a été utilisée pour déterminer la teneur en soufre et en carbone de chacune des lignines. L'analyseur Truspec Micro O de la compagnie LECO a permis de déterminer la quantité de carbone, d'hydrogène, d'azote contenue dans les deux lignines. Le module complémentaire MicroO (procédé de pyrolyse à une température de 1300 °C) a servi pour déterminer la quantité d'oxygène de manière indépendante.

D'autres analyses supplémentaires ont été réalisées sur les deux échantillons de lignines. À l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) du fabricant JEOL maintenu sous une tension d'accélération de 20 kV, on a pu obtenir la morphologie de ces deux biocombustibles en

fonction du grossissement (1000x, 3000x et 6000x). À l'aide du granulomètre laser Mastersizer 3000 de la compagnie Malvern⁸, on a pu obtenir la surface spécifique (S_a) et la taille des particules de lignines. La dernière méthode utilisée est l'étude quantitative des groupements hydroxyles et des groupements d'acides par RMN du phosphore.

4.3 Assemblage du prototype d'essai MC-LFC

Les expériences ont donc été menées dans la cellule d'essai MC-LFC à l'échelle du laboratoire illustrée schématiquement à la figure 4.1. L'électrode de nickel chargée de lignine (kraft ou organosolv) et l'électrode NiO sont toutes deux plongées dans l'électrolyte contenu dans le creuset en inconnel. Le bruleur apporte de la chaleur en permettant d'atteindre la température de fonctionnement requise qui est de 500 ± 35 °C.

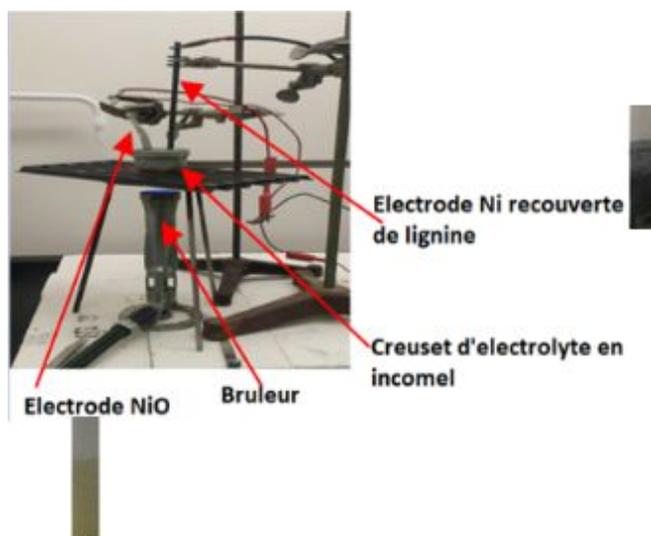


Figure 4.1 Montage du prototype d'essai MC-LFC

Mesure du Courant et de la tension avec le potentiostat

⁸ Site Web de Malvern: www.malvern.com

La mesure du courant traversant la cellule MC-LFC a été réalisée à l'aide d'un potentiostat PAR (Princeton Applied Research) modèle 273A, contrôlé par un microordinateur à travers une interface GPIB (IEEE modèle 488). Comme il s'agit d'étudier le comportement de la cellule entière ; nous avons opté pour une configuration de cellule à deux électrodes (figure 4.2), CE, et RE sont court-circuités sur l'électrode de Nickel tandis que WE et S sont court-circuités sur l'électrode NiO. Dans ce cas, la différence de potentiel est contrôlée en permanence entre les électrodes NiO et Ni ; cela correspond directement au potentiel mesuré ou à la tension appliquée à travers la cellule complète. En fonction de la tension appliquée entre We et CE, un courant circule entre la cathode (NiO) et l'anode (Ni) de la pile MC-LFC. La valeur du courant est mesurée à l'aide d'un suiveur de courant. La différence de potentiel mesurée entre le RE et le S avec l'amplificateur différentiel (Diffamp) est égale à la tension appliquée. Les résultats de mesure E_{out} et I_{out} est effectuée à l'aide du logiciel CorWare.

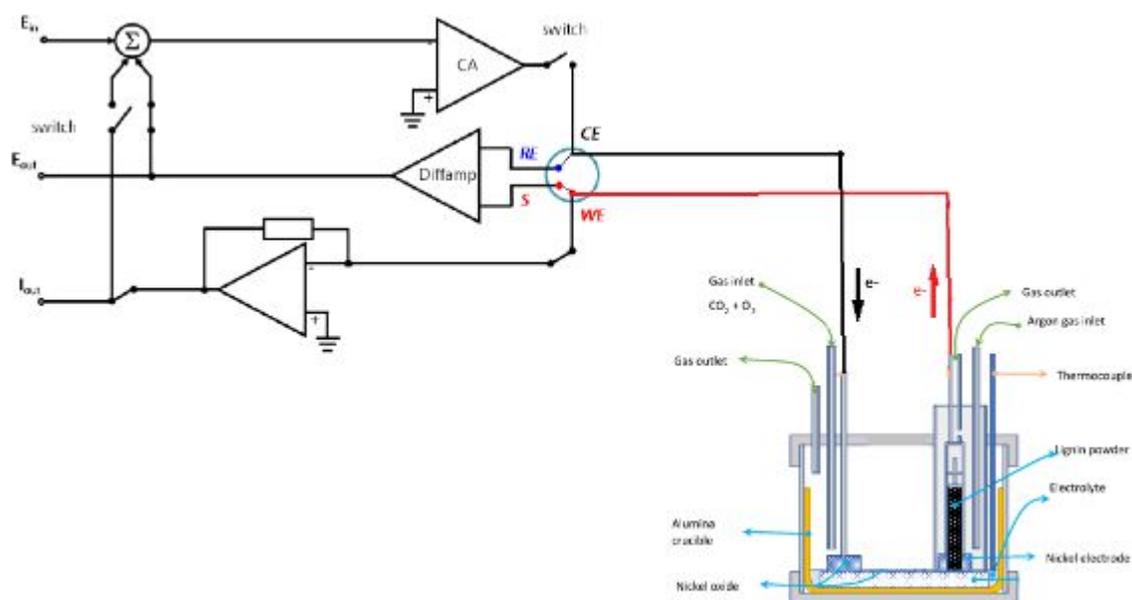


Figure 4.2 Schéma de montage de la cellule MC-LFC au Potentiostat

Un thermocouple de type K a été immergé dans l'électrolyte fondu dans le but de déterminer la température de fonctionnement de la pile MC-LFC. On note aussi qu'un multimètre a été utilisé pour mesurer directement la tension à circuit ouvert (V_{OC}) de la pile MC-LFC afin de s'assurer que la valeur de V_{OC} donnée par le potentiostat n'est pas si différente de celle du multimètre.



Figure 4.3 Test du thermocouple de type K utilisé pour mesurer la température pour le fonctionnement de la pile MC-LFC.

4.4 Résultats expérimentaux

- **Analyse élémentaire des lignines**

Les résultats de l'analyse de la composition élémentaire des lignines réalisée avec le Truspec Micro, le Micro O et le SC 632 de la compagnie Leco sont résumés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Compositions chimiques élémentaires de la lignine

Échantillons	C	H	N	O	S	PC (MJ/kg)
Lignine Organoslov	62,40 %	6,10 %	0,2 %	31,20 %	0,10 %	23,48
Lignine Kraft	63,40 %	6,30 %	0,2 %	28,40 %	1,70 %	23,84

On remarque que le carbone a plus de 50 % est l'élément chimique dominant pour ces deux types de lignine. La quantité d'hydrogène et d'azote sont assez similaires pour les deux échantillons. On observe plus de soufre dans la lignine kraft, du fait de la technique d'extraction utilisée.

Connaissant la teneur en carbone en hydrogène et en oxygène, le pouvoir calorifique de chaque échantillon de lignine peut être approximé selon la formule suivante :

$$PC = 0,3137 \times C + 0,7009 \times H + 0,0318 \times O - 1,3675 \quad (\text{Eq. 4-2})$$

À partir de l'équation 4-4, on peut affirmer que les deux échantillons de lignine ont un pouvoir calorifique inférieur à celui du graphite (32,80 MJ/kg) qui est couramment utilisé dans la pile DCFC. En revanche, il se situe selon la classification américaine (ASTM) dans la plage du charbon subbitumineux (19,3 MJ/kg à 26,7 MJ/kg) ; et cela indique que ces lignines peuvent convenir pour une utilisation en tant que biocombustible. Si on considère que la pile MC-LFC a un rendement de 85 % et en utilisant 1 kg de lignine alors on s'attend à produire une énergie de 20,26 MJ pour la lignine kraft et 19,95 MJ pour la lignine organoslov.

- **Analyse granulométrique**

L'information sur la répartition de la taille des particules est cruciale en particulier pour le fonctionnement du DCFC avec électrolyte fondu [255]. Il est connu que la taille des particules du combustible utilisé dans la pile à combustible affecte la surface des pores et la possibilité d'être complètement mouillé par l'électrolyte. On peut affirmer que la performance de la pile dépend de la distribution de taille des particules. Le tableau 4.2 présente la variation du nombre de particules des lignines selon leurs tailles obtenues avec le granulomètre laser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments).

Tableau 4.2 Taille des particules

	Taille des particules (nm)			Surface spécifique
	D10	D50	D90	
<i>Lignine Organoslov</i>	127,40	181,10	283,40	1,24

<i>Lignine Kraft</i>	131,4	136,3	167,9	1,68
----------------------	-------	-------	-------	------

Le tableau 4.2 indique les diamètres caractéristiques D10, D50 et D90, calculés à partir de la courbe des fréquences cumulées et la surface spécifique des particules de lignine. D10 est la taille (en nm) de particule en dessous de laquelle se trouve 10 % de l'échantillon, D50 la taille en nanomètre à laquelle 50 % de l'échantillon est plus petit et 50 % plus grand et D90 la taille de particule (en nm) en dessous de laquelle se trouve 90 % de l'échantillon. Les données fournies par cette analyse sont importantes puisque ces paramètres sont directement liés à la capacité de mouillage du combustible par l'électrolyte [255]. On remarque que les lignines n'ont pas une taille unique et 10 % des particules (en nombre) font un diamètre de moins de 15 μm . Les particules de lignine kraft sont en moyenne de taille inférieure à celles de la lignine organoslov. On note aussi que la lignine kraft est plus homogène, car D10, D50 et D90 sont plus proches comparativement aux valeurs obtenues avec la lignine organoslov. En effet, la taille de particule en dessous de laquelle se trouvent 90 % (D90) des lignines krafts et organoslovs sont respectivement moins de 167,9 et 283,4 nm ; largement inférieure à la taille des pores de l'électrode de nickel (soit 0,3. mm). Ainsi, les particules de lignines peuvent se loger dans les pores du nickel et augmenter la surface active de l'électrode anodique.

- **Analyses RMN**

Les concentrations d'hydroxyles aliphatiques, phénoliques et carboxyliques des deux lignines ont été déterminées par analyse ^{31}P RMN. Ces lignines se caractérisent respectivement par la présence de groupes hydroxyles phénoliques, au total 0,96 mmol/mol et 1,01 mmol/mol, en plus de groupes COOH (tableau 4.3). Étant donné que leur pH est acide (pH=3), tous les groupes phénoliques et carboxyliques sont non ioniques et donc hautement hydrophobes. On note quand se basant sur le total des groupes OH (tableau 4.3) de chacune des lignines, on peut de manière apparente affirmer que la lignine Kraft et la lignine organoslov sont presque similaires. Cependant, la proportion élevée des groupements S (syringyl) de la lignine organoslov montre qu'elle est de type feuillu (arbres à bois dur). En revanche la lignine kraft a une proportion de guaiacyl (G) plus élevée que le groupement S c'est donc une lignine résineuse (arbres à bois tendre). On note que

toutes les lignines que nous utilisons dans la pile MC-LFC proviennent du bois forestier et non agricole compte tenu de la faible proportion du groupement p-hydroxyphényl phénolique. Ce constat nous permet d'affirmer que ces lignines ne sont pas valorisables en phénoplastes (famille des polymères thermodurcissables). Une autre voie de valorisation de ces lignines pourrait être celle du stockage électrochimique à travers la pile MC-LFC.

Tableau 4.3 Quantification des groupes OH de la lignine par spectroscopie RMN du 31 P.

<i>Exchangeable proton content in lignin as measured by ³¹P NMR (mmol / mol C9 lignin unit)</i>									
<i>Combustible</i>	<i>Aliphatique hydroxyle</i>	<i>Total phénol</i>	<i>Syringyl phénolique</i>	<i>Guaiacyl phénolique</i>	<i>p-Hydroxyphenyl phénolique</i>	<i>Acide carboxylique</i>	<i>Phénol condensé</i>	<i>Total OH</i>	<i>Phénol non condensé</i>
<i>Lignine Organosolv</i>	0,51	0,40	0,22	0,14	0,02	0,04	0,18	1,5 1	0,38
<i>Lignine Kraft</i>	0,40	0,33	0,07	0,32	0,03	0,10	0,25	1,5 2	0,43

- **Morphologie des lignines au MEB**

Le microscope électronique à balayage (MEB) avec une colonne JEOL a permis d'obtenir des images de surfaces des deux types de lignine.

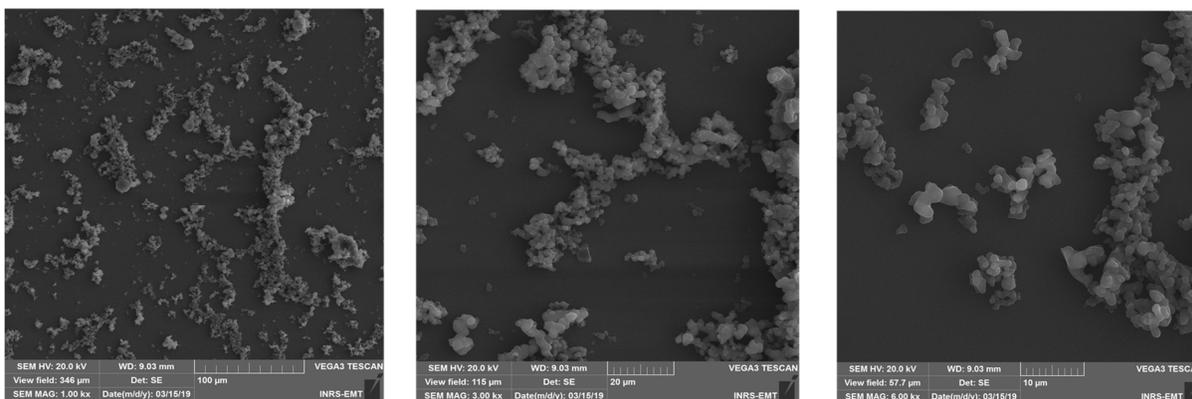


Figure 4.4 morphologies de la lignine organosolv au Microscope électronique balayage.

On remarque sur la figure 4.4 que la lignine Organoslov présente des agglomérats de particules, majoritairement petites, plus ou moins sphériques de surfaces lisses. Les agglomérats sont de différentes longueurs.

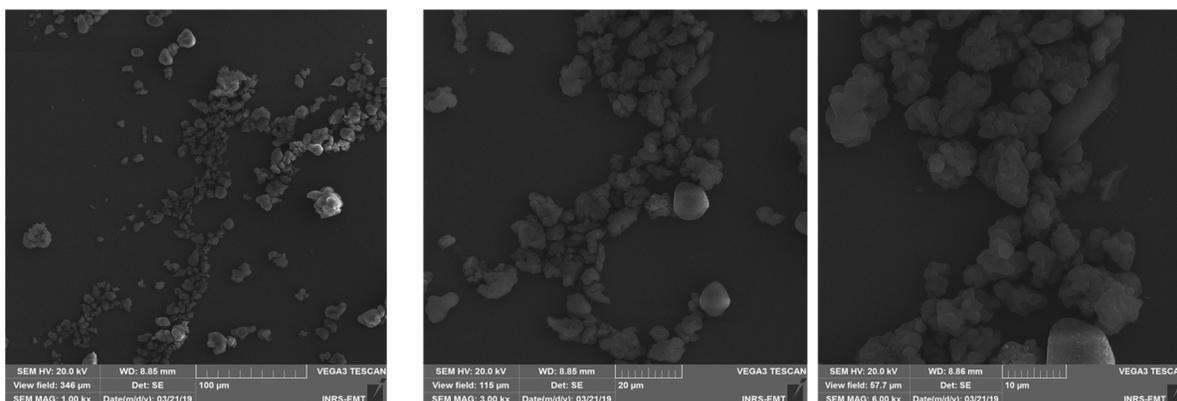


Figure 4.5 morphologies de la lignine kraft au Microscope électronique balayage

La lignine Kraft présente des particules sphériques de taille irrégulière (figure 4.5). On observe également la présence d'agglomérations courtes. Les particules de lignine kraft présentent une granulométrie hétérogène et des faces à surface lisse.

- **Analyse TG-DSC de l'électrolyte**

L'analyse thermique du carbonate fondu a permis de connaître la température de fusion et de fixer la température de fonctionnement de la pile MC-LFC. La figure 4.6 présente les résultats de cette analyse.

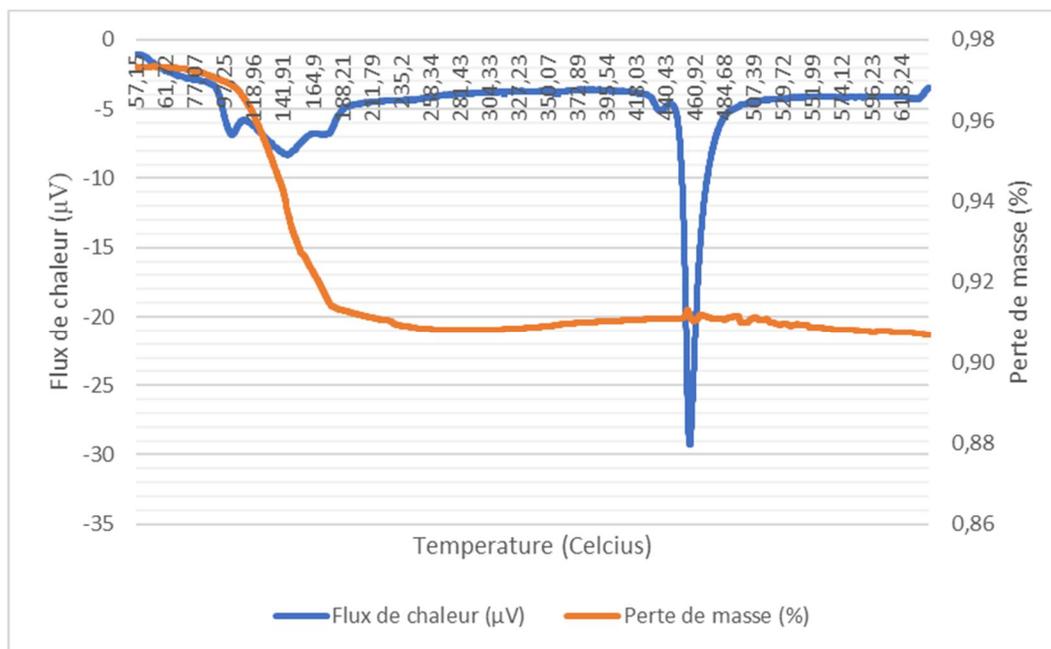


Figure 4.6 Analyse thermique de l'électrolyte Li-Na-Cs utilisée dans la pile MC-LFC à l'aide du TG-DSC.

L'échantillon est initialement chauffé sous argon jusqu'à 630 °C, ce qui provoque une transformation avec une nette perte de masse entre 57 °C et 178 °C (soit une perte supérieure à 6,5 mg). On peut attribuer cette transformation à une décomposition des hydrates par séparation de l'eau de cristallisation. Sur la courbe de montée en température (courbe flux de chaleur en bleu), on remarque deux pics endothermiques (il s'agit d'un échantillon avec des impuretés eutectique) sur la plage de 430 °C à 455 °C. Tout d'abord un pic eutectique autour de 430 °C, puis le pic principal de point de fusion à 448 °C. C'est un pic de fusion, car la perte de masse de l'échantillon pendant le pic n'est pas significative (soit une perte inférieure à 30µg) et la largeur à mi-hauteur est à 10 °C. Cette température de fusion est supérieure à celle prédite par Janz [181] qui est de 422 °C.

- **Mesure de la tension et du courant débité par la pile MC-LFC**

Ces résultats expérimentaux représentés dans la figure 4.7 ont été obtenus en utilisant séparément la lignine kraft et la lignine organoslov dans la pile MC-LFC. Le multimètre indique instantanément une tension à circuit ouvert de la pile MC-LFC de 0,5 V avec la lignine kraft et 0,4 V avec la lignine organoslov (figure 4.7). Le potentiostat avec un temps de mesure plus long in-

dique aussi les mêmes valeurs avec une incertitude de $\pm 0,1V$ et donc la différence de tension à circuit ouvert n'est pas significative.

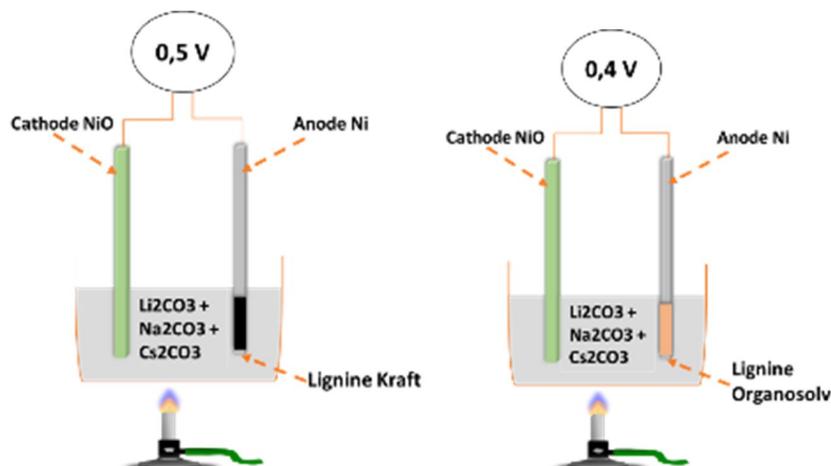


Figure 4.7 Mesure de la tension à circuit ouvert à l'aide du multimètre numérique

. On remarque que la tension à circuit ouvert V_{OC} (figure 4.8 a et b) varie entre 0,4 V et 0,5 V. Ce qui montre déjà que la tension n'est pas très affectée par la nature de ces deux lignines. Cependant du point de vue cinétique la différence de courant est de l'ordre d'une dizaine. Ainsi, on remarque qu'en utilisant la lignine organosolv (figure 4.8 a1), la pile MC-LFC indique une puissance maximale de $0,15 \text{ mW/mm}^2$ et dont le courant est d'environ 1 mA/mm^2 . Pour le cas de la lignine kraft (figure 4.8 b1), on observe une puissance maximale de $4,5 \text{ mW/mm}^2$ avec un courant de 15 mA/mm^2 malgré une quantité de soufre plus élevée (tableau 4.1). Selon Cherepy et son équipe, les DCFC utilisant des coques contenant 2,5 % à 6 % en masse de soufre ont affiché une détérioration des performances au fil du temps, et la résistance globale de la cellule est passée de $6,1$ à $9,3 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ en deux jours de test [134]. Cependant, les performances de la pile en fonction de ces biocombustibles varient considérablement. On doit donc tenir compte de plusieurs autres aspects justificatifs. En effet, la lignine organosolv présente une teneur en oxygène de plus de 30 %, et cette quantité d'oxygène semble défavoriser la réaction d'oxydation de la lignine dans la pile. Les particules de lignine kraft présentent une agglomération de longueur relativement homogène et des particules de taille en moyenne plus petite que la lignine organosolv ; on peut donc dire que la taille des particules du combustible présente un atout pour la pile MC-LFC. En revanche, on ne peut affirmer que la proportion élevée de guaiacyl (alcool coniférylique) de la lignine kraft contribue à l'amélioration de la performance de la pile MC-LFC. Par conséquent, la teneur en oxy-

gène, la taille des particules exercent aussi une influence majeure sur la réactivité de la lignine dans la pile MC-LFC.

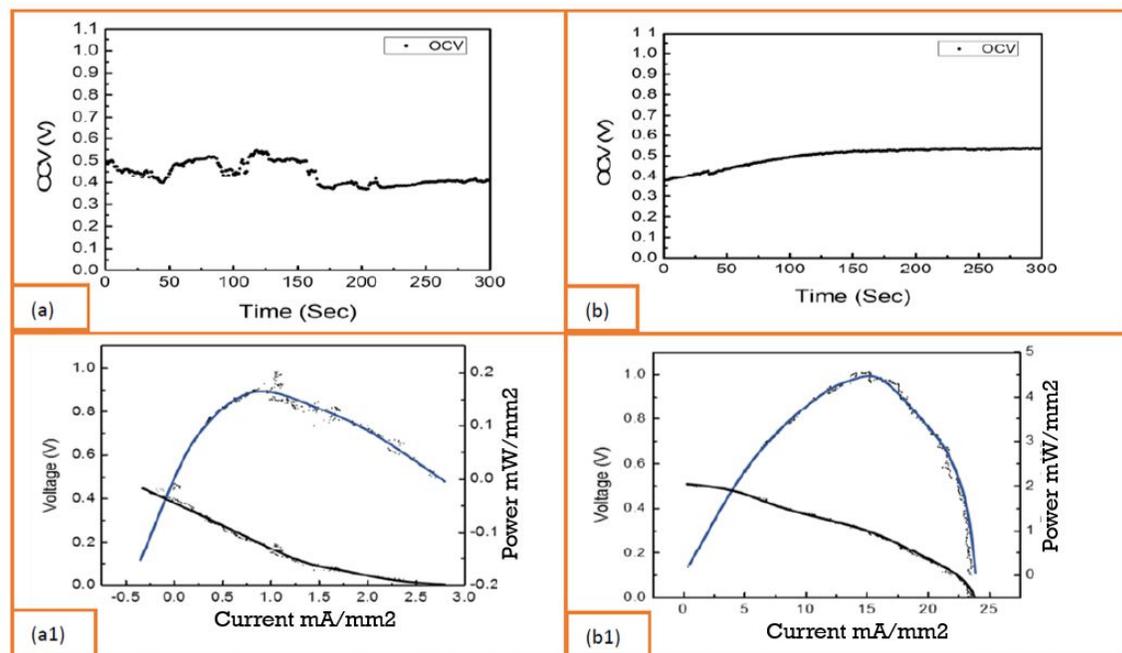


Figure 4.8 (a) Courbe montrant l'évolution de la tension a circuit ouvert en fonction du temps de fonctionnement de la cellule MC-LFC utilisant la lignine Kraft, (b) Courbe montrant l'évolution de la tension en fonction du temps de la cellule MC-LFC utilisant de la lignine organoslov. Les courbes de polarisation (a1) et (b1) indique l'allure de la puissance fournie (mW/mm²) et de la tension en fonction de la densité de courant (mA/mm²) utilisant respectivement de la lignine kraft et de la lignine organoslov.

On rappelle que dans la simulation avec le logiciel COMSOL, nous avons négligé la présence de certains éléments chimiques tel que le soufre et l'azote et les contenus inorganiques en faible teneur (Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, MgO et CaO) en considérant seulement le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. La puissance maximale obtenue par simulation avec le logiciel comsol varie de 0,4 mW/mm² à 2,4 mW/mm² contre 4,4 mW/mm² et 0,15 mW/mm² obtenu par expérimentation avec respectivement des lignines kraft et organoslov. On peut en première approximation, affirmer que les impuretés dans la lignine pourraient être des catalyseurs (cas de la lignine kraft) ou

inhibiteurs (cas de la lignine organoslov) pour les réactions dans la pile MC-LFC. Il convient donc de traiter la lignine organoslov avant son utilisation dans la pile MC-LFC. En revanche, la lignine kraft a ce potentiel d'être utilisée directement dans la pile sans un traitement préalable.

On note que dans les simulations nous avons fait varier un paramètre à la fois. Cependant, pour obtenir à partir de la simulation les mêmes performances que celle de la lignine Kraft, il faudrait avoir une densité de courant d'échange anodique de $0,75 \text{ A/m}^2$ et une conductivité de l'électrode cathodique de 3 S/m .

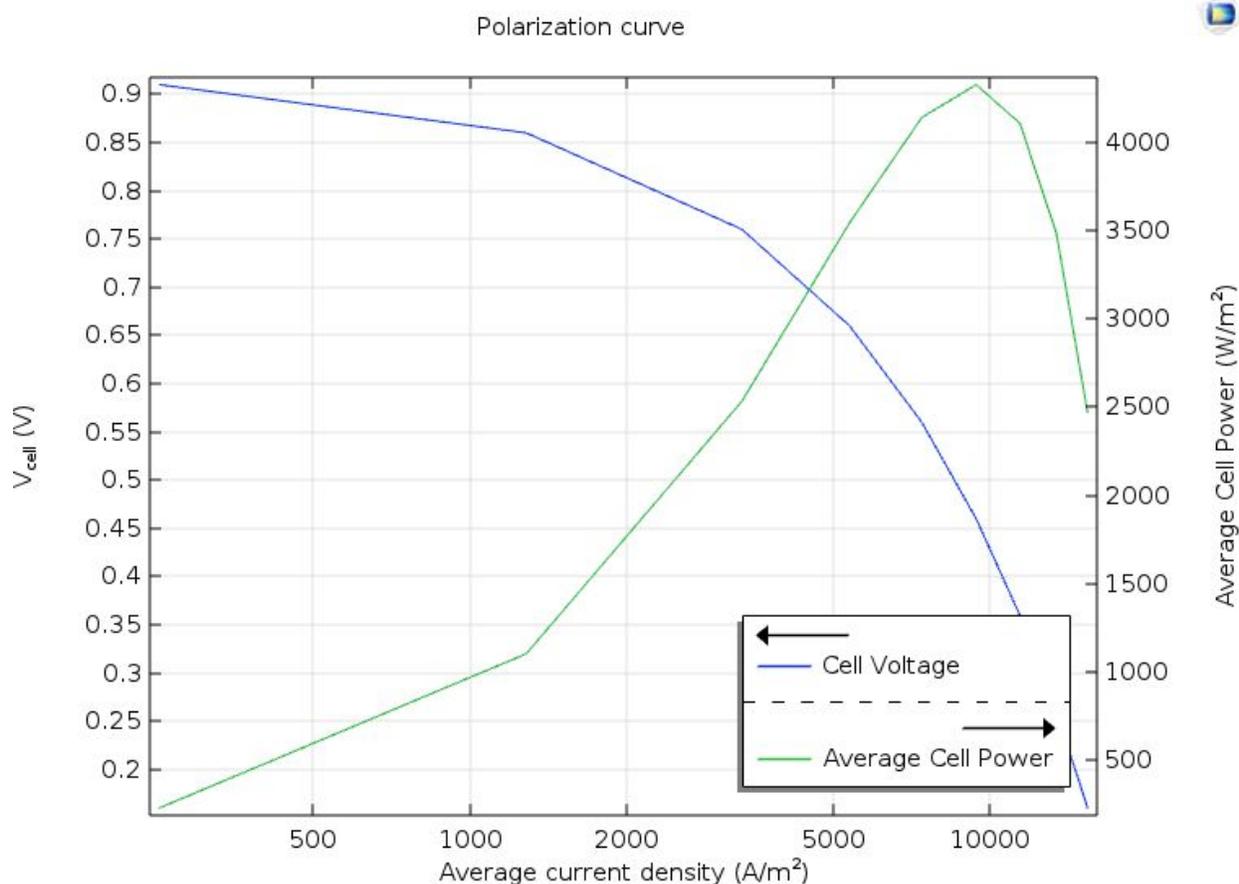


Figure 4.9 : Courbe de performance de la pile MC-LFC en considérant les mêmes paramètres de base du tableau 3.7 excepté celui de la densité de courant d'échange anodique (soit $0,75 \text{ A/m}^2$) et de la conductivité de l'électrode cathodique (soit 3 S/m).

La figure 4.9 montre qu'il est possible d'atteindre des densités de puissance de 4400 w/m^2 ($4,4 \text{ mW/mm}^2$) en augmentant la densité de courant d'échange anodique (valeur initiale de

0,0075 A/m²) et la conductivité électrique de l'électrode cathodique (valeur initiale de 1,9 S/m) de la pile MC-LFC.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Janz [181] a montré que la température de fusion du mélange Li-Na-Cs est de 422 °C ; or dans notre expérience à l'aide du calorimètre différentiel à balayage, cette température pour le même mélange est de 448 °C, il y a une incertitude dans les résultats. En tenant compte des deux valeurs, nous pouvons estimer que le mélange Li-Na-Cs présente une température de fusion de 435 ± 13 ° C. On rappelle que la température de fonctionnement de la pile MC-LFC est conditionnée par la température de fusion du conducteur ionique. Les matériaux d'électrodes pour le cas de la pile MC-LFC sont le Ni et NiO dont leur température de fusion est supérieure à 1000 ° C. On prévoit donc qu'il ni y'aura pas de déformations plastiques à court terme (fluage par exemple) pouvant mener à la formation de microfissures au niveau des électrodes de Ni ou de NiO, car la température de fonctionnement de la pile restera inférieure à 0,5 fois la température de fusion des électrodes. Cependant comme le milieu est corrosif (carbonate fondu), il y a donc intérêt à renforcer les matériaux d'électrode ou de trouver d'autres électrodes pouvant résister plus longtemps dans cet environnement. D'après les résultats avec le logiciel Comsol, le matériau cathodique NiO est le facteur limitant la performance de la pile, nous pensons que les oxydes mixtes tels que LiFeO₂-LiCoO₂-NiO [210] ou NiO-LiCoO₂ [211] sont de bons candidats pour remplacer l'électrode NiO de la pile MC-LFC. Ces oxydes mixtes permettent de combiner les bonnes propriétés de NiO au rôle protecteur de LiFeO₂ ou LiCoO₂.

Cherepy et ses collaborateurs [134] affirment que 2,5 % à 6 % en poids de soufre (élément chimique du combustible carboné) dans la pile DCFC engendrent une baisse de la résistance globale de plus de 50 % et donc une dégradation de la performance de la cellule. Dans le cas de la pile MC-LFC la teneur en soufre est faible soit de 0,1 % avec la lignine Organoslov et de 1,7 % avec la lignine kraft. Cependant, la lignine organoslov avec une faible teneur en soufre dans la pile MC-LFC a indiqué une densité de puissance beaucoup plus faible que celle de la pile MC-LFC utilisant de la lignine Kraft. Il y a donc d'autres aspects (exceptée la quantité de soufre) qui ont un impact considérable sur la performance de la pile. En effet, une quantité limitée d'oxygène serait bénéfique pour l'oxydation à haute température, mais trop d'oxygène peut provoquer une perte de carbone, ce qui réduit l'utilisation du combustible. Il semble que les matériaux avec un faible indice de cristallisation (taux de cristallinité) sont plus réactifs chimiquement [231] et

moins bon conducteur électrique. On pourrait affirmer que la lignine kraft de type résineuse qui a tendance à s'oxyder plus efficacement dans la pile MC-LFC ; a un faible indice de cristallisation par rapport à la lignine organosolv. Il est aussi indiqué que la présence d'autres impuretés telles que l'hydrogène, le méthane pourraient se former lors de la pyrolyse à haute température du carbone impur. Ces gaz sont en quelque sorte une libération supplémentaire de combustible gazeux qui peut s'oxyder, tout en générant de l'électricité. Nous constatons que pour la pile MC-LFC, les mêmes composés chimiques sont formés dans la pile à travers la décomposition de la lignine et contribuent à la réaction d'oxydation électrochimique dans le compartiment anodique en générant des électrons supplémentaires. Pour soutenir cette assertion, il a été constaté que le charbon brut avec toutes ces impuretés génère environ le double de la puissance de sortie du charbon sans cendres [241]. Certaines impuretés comme les composés organiques volatils du charbon brut en proportion limitée semblent être des accélérateurs des performances électrochimiques. Cela a été attribué à la décomposition du charbon brut sous forme de gaz de pyrolyse. C'est ainsi que Kacprzak [127] dans le même sens soutient que la nature du combustible exerce une influence non négligeable sur la performance de la pile à combustible.

Nous abondons dans le même sens que le professeur Irvine qui pense que les piles à combustible au carbone peuvent offrir de très bonnes performances par rapport à la production thermique conventionnelle. En effet, avec l'étude paramétrique que nous avons menée, on remarque effectivement que les propriétés intrinsèques des matériaux influencent fortement la densité de puissance que peut fournir une pile à combustible fonctionnant au CHO. De plus, cette densité de puissance est fonction de la conception de la pile et des matériaux utilisés, des réactions d'oxydation du combustible ou de réduction d'oxydant et du transfert d'ions et d'électrons à travers les matériaux (électrodes / électrolyte) à la température de fonctionnement de la pile à combustible.

En définitive, pour réussir à déployer la pile MC-LFC, il faudrait tenir compte de la nature et de la disponibilité de la lignine à utiliser dans la cellule, de la température de fonctionnement (soit inférieur à 600 °C), le choix des matériaux d'électrodes conciliant à la fois un rôle protecteur et une fonction catalytique pour faciliter les réactions d'oxydoréduction.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

Selon les conditions de température et de pression, le progiciel FactSage avec son module de calculs d'équilibre complexe a permis de savoir que les gaz CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂O sont susceptibles de se former à travers la réaction de décomposition de la lignine dans la solution de carbonate fondue (Li-Na-Cs). Connaissant la nature et la composition de ces différents gaz, la réaction d'oxydation de la lignine dans la pile MC-LFC a été proposée afin de permettre une modélisation numérique de la pile entière avec le logiciel comsol. La pile MC-LFC développée avec le logiciel comsol est supportée par une anode en nickel et une cathode en oxyde de nickel dont le combustible utilisé est un biopolymère précurseur de carbone vert (lignine). Cette cellule MC-LFC a été comparée avec des données expérimentales de cellules DCFC de nature différente selon des conditions de fonctionnement assez similaire sauf pour le cas de la pile SOFC fonctionnant autour de 850 ° C. D'une manière générale, la courbe de polarisation simulée donne une densité de puissance maximale de 2380 W/m² pour une densité de courant d'échange anodique de 0,75 A/m². On note que dans la littérature, la plus petite valeur de la densité de puissance maximale obtenue selon les données expérimentales est de 250 W/m² et la plus grande est de 2250 W/m², cela signifie que les résultats du modèle sont cohérents et peuvent être considérés comme étant fiables. Par la suite, il a été réalisé une étude paramétrique sur le modèle de pile MC-LFC pour connaître l'influence des paramètres d'opérations telles que la pression de service, la température de fonctionnement de la cellule, et certaines propriétés importantes du matériau : conductivité de l'électrolyte, conductivité électrique des électrodes, la porosité / perméabilité de la couche de support d'anode. L'augmentation de la température de la cellule et de la concentration de CO₂ a un effet négatif sur les performances de la cellule ; au contraire, l'augmentation de la pression, des conductivités et de la porosité / perméabilité a un effet positif. Il n'existe pas encore d'études expérimentales approfondies sur la cellule MC-LFC pour permettre une validation optimale du modèle. Cependant, des mesures de courant et de tension ont été effectuées sur un prototype de cellule MC-LFC fabriqué au laboratoire LANOMAT. Les résultats ont montré que le modèle simulé est limité par le fait que les constituants inorganiques de la lignine pouvant augmenter la performance de la cellule n'ont pas été pris en compte. Par ailleurs, les résultats peuvent se consolider, car les valeurs théoriques sont dans la plage de celles expérimentales selon que l'on utilise de la lignine organoslov ou de la lignine kraft. Cela nous permet donc de conclure en réitérant que le choix du type de lignine est primordial pour le bon fonctionnement de la pile MC-

LFC. Cependant, la fabrication de la cellule MC-LFC doit être reprise en tenant compte de tous les éléments énumérés dans la figure 3.2. Pour ce faire, le choix d'une électrode de référence est primordial afin d'élaborer un montage à trois électrodes (électrode de travail, électrode de référence et contre électrode) permettant de connaître spécifiquement les phénomènes qui se produisent à l'interface entre les électrodes et l'électrolyte à travers une analyse voltammétrique. Une étude expérimentale de l'effet des matériaux d'électrodes sur la performance de la pile MC-LFC devrait être menée pour ouvrir le champ de recherche sur la cellule MC-LFC. D'autres types de lignines telles que la lignine pyrolytique présente une forte teneur en carbone et un pouvoir calorifique intéressant. Sa valorisation énergétique dans la pile MC-LFC est une piste qu'il faudrait explorer à l'avenir.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] J. Brouwer *et al.*, "Analysis of a molten carbonate fuel cell: Numerical modeling and experimental validation," vol. 158, n° 1, p. 213-224, 2006.
- [2] S. Srinivasan, *Fuel cells: from fundamentals to applications*: Springer Science & Business media, 2006.
- [3] K. V. Kordesch et G. R. Simader, "Environmental impact of fuel cell technology," vol. 95, n° 1, p. 191-207, 1995.
- [4] R. B. Lima *et al.*, "Direct lignin fuel cell for power generation," *RSC Adv.*, vol. 3, n° 15, p. 5083-5089, 2013.
- [5] X. Zhao et J. Zhu, "Efficient conversion of lignin to electricity using a novel direct biomass fuel cell mediated by polyoxometalates at low temperatures," vol. 9, n° 2, p. 197-207, 2016.
- [6] W. Wu *et al.*, "A High-Performing Direct Carbon Fuel Cell with a 3D Architected Anode Operated Below 600 C," vol. 30, n° 4, 2018. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201704745>
- [7] D. Cao, Y. Sun et G. Wang, "Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments," vol. 167, n° 2, p. 250-257, 2007.
- [8] C. Jiang *et al.*, "Demonstration of high power, direct conversion of waste-derived carbon in a hybrid direct carbon fuel cell," vol. 5, n° 5, p. 6973-6980, 2012.
- [9] K. Al-Hamed et I. Dincer, "A novel integrated solid-oxide fuel cell powering system for clean rail applications," vol. 205, p. 112327, 2020.
- [10] H. Wu *et al.*, "A high performance direct carbon solid oxide fuel cell—A green pathway for brown coal utilization," vol. 248, p. 679-687, 2019.
- [11] N. Demirdöven et J. Deutch, "Hybrid cars now, fuel cell cars later," vol. 305, n° 5686, p. 974-976, 2004.

- [12] W. W. Jacques, 555,551, 1896.
- [13] J. F. Cooper et R. Selman, "Electrochemical oxidation of carbon for electric power generation: a review," vol. 19, n°. 14, p. 15, 2009.
- [14] S. Giddey *et al.*, "A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology," vol. 38, n°. 3, p. 360-399, 2012.
- [15] A. C. Rady *et al.*, "Review of fuels for direct carbon fuel cells," vol. 26, n°. 3, p. 1471-1488, 2012.
- [16] T. M. Gür, "Mechanistic modes for solid carbon conversion in high temperature fuel cells," vol. 157, n°. 5, p. B751, 2010.
- [17] T. M. Gür, "Critical review of carbon conversion in "carbon fuel cells"," vol. 113, n°. 8, p. 6179-6206, 2013.
- [18] W. Zhou *et al.*, "Anodes for Carbon-Fueled Solid Oxide Fuel Cells," vol. 3, n°. 2, p. 193-203, 2016.
- [19] T. Cao *et al.*, "Recent advances in high-temperature carbon–air fuel cells," vol. 10, n°. 2, p. 460-490, 2017.
- [20] S. Zecevic, E. M. Patton et P. Parhami, "Carbon–air fuel cell without a reforming process," vol. 42, n°. 10, p. 1983-1993, 2004.
- [21] C. Jiang *et al.*, "Challenges in developing direct carbon fuel cells," vol. 46, n°. 10, p. 2889-2912, 2017.
- [22] A. Fuente-Cuesta *et al.*, "Role of coal characteristics in the electrochemical behaviour of hybrid direct carbon fuel cells," vol. 9, n°. 9, p. 2868-2880, 2016.
- [23] S. Li *et al.*, "Electrochemical performance of different carbon fuels on a hybrid direct carbon fuel cell," vol. 42, n°. 25, p. 16279-16287, 2017.
- [24] L. Kouchachvili et M. Ikura, "Performance of direct carbon fuel cell," vol. 36, n°. 16, p. 10263-10268, 2011.
- [25] D. Vutetakis, D. Skidmore et H. Byker, "Electrochemical oxidation of molten carbonate-coal slurries," vol. 134, n°. 12, p. 3027, 1987.
- [26] C. Jiang et J. T. Irvine, "Catalysis and oxidation of carbon in a hybrid direct carbon fuel cell," vol. 196, n°. 17, p. 7318-7322, 2011.
- [27] M. Betancur *et al.*, "Potentiality of lignin from the Kraft pulping process for removal of trace nickel from wastewater: effect of demineralisation," vol. 100, n°. 3, p. 1130-1137, 2009.

- [28] N.-E. El Mansouri et J. Salvadó, "Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins," vol. 24, n° 1, p. 8-16, 2006.
- [29] Y. Zhao, N. Yan et M. Feng, "Characterization of phenol–formaldehyde resins derived from liquefied lodgepole pine barks," vol. 30, n° 8, p. 689-695, 2010.
- [30] N. Guigo *et al.*, "Eco-friendly composite resins based on renewable biomass resources: Polyfurfuryl alcohol/lignin thermosets," vol. 46, n° 5, p. 1016-1023, 2010.
- [31] C. A. Cateto *et al.*, "Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams," vol. 48, n° 5, p. 2583-2589, 2009.
- [32] W. Doherty *et al.*, "Studies on polymers and composites from lignin and fiber derived from sugar cane," vol. 18, n° 8, p. 673-678, 2007.
- [33] P. Alexy, B. Košíková et G. Podstránska, "The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties," vol. 41, n° 13, p. 4901-4908, 2000.
- [34] A. Payen, "Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux," vol. 7, p. 1052-1056, 1838.
- [35] E. Adler, "Lignin chemistry—past, present and future," vol. 11, n° 3, p. 169-218, 1977.
- [36] A.-R. Prevot, "Humus : biogénèse, biochimie, biologie," éd. St-Mandé.
- [37] P. Ea et F. Clark, "Soil microbiology and biochemistry," Academic Press, 1989.
- [38] K. Freudenberg, "Contributions à l'étude de la chimie et de la biogénèse de la lignine," communication présentée à Chimie et biochimie de la lignine, de la cellulose et des hémicelluloses: actes du Symposium international de Grenoble, juillet 1964, 1964, p. 39-50.
- [39] J. M. Harkin, "LIGNIN AND ITS USES," FOREST PRODUCTS LAB MADISON WIS, 1969.
- [40] B. Košíková et A. Gregorová, "Sulfur-free lignin as reinforcing component of styrene–butadiene rubber," vol. 97, n° 3, p. 924-929, 2005.
- [41] S. Laurichesse et L. Avérous, "Synthesis, thermal properties, rheological and mechanical behaviors of lignins-grafted-poly (ϵ -caprolactone)," vol. 54, n° 15, p. 3882-3890, 2013.

- [42] O. Condassamy, "Valorisation d'une lignine alcaline industrielle: vers le développement de nouveaux synthons et oligomères bio-sourcés issus de la lignine," Université de Bordeaux, 2015.
- [43] W. H. Mason, "Low-temperature explosion process of disintegrating wood and the like," éd: Google Patents, 1926.
- [44] S. J. Duff et W. D. Murray, "Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: a review," vol. 55, n°. 1, p. 1-33, 1996.
- [45] A.-S. Jääskeläinen *et al.*, "The effect of isolation method on the chemical structure of residual lignin," vol. 37, n°. 2, p. 91-102, 2003.
- [46] Z. Hu *et al.*, "Elucidation of the structure of cellulolytic enzyme lignin," 2006.
- [47] J. Zakzeski *et al.*, "The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals," vol. 110, n°. 6, p. 3552-3599, 2010.
- [48] J. L. Wertz, "La lignine," 2010.
- [49] L. Jouanin, "Biologie moléculaire de la lignification, l'art de faire des lignines à façon," 2010.
- [50] T. Liu et Q. W. Wang, "Bio-Ethanol Lignin Waste/HDPE Composites: Preparation and Mechanical Properties," communication présentée à Advanced Materials Research, 2010, p. 606-609.
- [51] J. H. Lora et W. G. Glasser, "Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials," vol. 10, n°. 1-2, p. 39-48, 2002.
- [52] P. C. Muller, S. S. Kelley et W. G. Glasser, "Engineering plastics from lignin. IX. Phenolic resin synthesis and characterization," vol. 17, n°. 3, p. 185-206, 1984.
- [53] J. Gargulak et S. Lebo, "Commercial use of lignin-based materials," ACS Publications, 2000.
- [54] S. Li *et al.*, "Preparation of concrete water reducer via fractionation and modification of lignin extracted from pine wood by formic acid," vol. 5, n°. 5, p. 4214-4222, 2017.
- [55] L. P. B. Baurhoo, C.A. Ruiz-Feria Pault, vol. 86, p. 71070-71078, 2007.
- [56] N. S. Cetin et N. Özmen, "Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins," vol. 22, n°. 6, p. 477-480, 2002.

- [57] N. S. Cetin et N. Özmen, "Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties," vol. 22, n° 6, p. 481-486, 2002.
- [58] G. Cazacu, M. Capraru et V. I. Popa, "Advances concerning lignin utilization in new materials," dans *Advances in natural polymers*: Springer, 2013, p. 255-312.
- [59] V. K. Thakur *et al.*, "Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review," vol. 2, n° 5, p. 1072-1092, 2014.
- [60] A. Salanti *et al.*, "Structural characterization and antioxidant activity evaluation of lignins from rice husk," vol. 58, n° 18, p. 10049-10055, 2010.
- [61] M. Vinardell, V. Ugartondo et M. Mitjans, "Potential applications of antioxidant lignins from different sources," vol. 27, n° 2, p. 220-223, 2008.
- [62] S. Admassie *et al.*, "Biopolymer hybrid electrodes for scalable electricity storage," vol. 3, n° 3, p. 174-185, 2016.
- [63] N. Hirai *et al.*, "Fundamental study of effect of quinone structures in the lignin preparations on negative electrode of lead-acid battery," vol. 158, n° 2, p. 846-850, 2006.
- [64] X. Zhang, J. Benavente et R. Garcia-Valls, "Lignin-based membranes for electrolyte transference," vol. 145, n° 2, p. 292-297, 2005.
- [65] M. Calábek *et al.*, "Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes," vol. 158, n° 2, p. 864-867, 2006.
- [66] D. Boden, "Comparison of methods for adding expander to lead-acid battery plates—advantages and disadvantages," vol. 133, n° 1, p. 47-51, 2004.
- [67] J. Jung, L. Zhang et J. Zhang, *Lead-acid battery technologies: fundamentals, materials, and applications* vol. 8: Crc Press, 2015.
- [68] B. O. Myrvold et D. Pavlov, "Multivariate analysis for characterization of expanders," vol. 85, n° 1, p. 92-101, 2000.
- [69] Y. Nabae, K. D. Pointon et J. T. S. Irvine, "Electrochemical oxidation of solid carbon in hybrid DCFC with solid oxide and molten carbonate binary electrolyte," vol. 1, n° 1, p. 148-155, 2008.
- [70] C. Francia, M. Maja et P. Spinelli, "Electrochemical characterisation of expander materials," vol. 95, n° 1-2, p. 119-124, 2001.

- [71] A. Ullah, A. Majid et N. Rani, "A review on first principles based studies for improvement of cathode material of lithium ion batteries," vol. 27, n° 1, p. 219-237, 2018.
- [72] T. Sasaki, Y. Ukyo et P. Novák, "Memory effect in a lithium-ion battery," vol. 12, n° 6, p. 569-575, 2013.
- [73] N. Badi *et al.*, "Low-cost carbon-silicon nanocomposite anodes for lithium ion batteries," vol. 9, n° 1, p. 1-8, 2014.
- [74] P. Carrott et M. R. Carrott, "Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review," vol. 98, n° 12, p. 2301-2312, 2007.
- [75] W. Zhang *et al.*, "Facile preparation of 3D hierarchical porous carbon from lignin for the anode material in lithium ion battery with high rate performance," vol. 176, p. 1136-1142, 2015.
- [76] D. I. Choi *et al.*, "Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes," vol. 17, n° 9, p. 2471-2475, 2013.
- [77] J. Jin *et al.*, "Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries," vol. 272, p. 800-807, 2014.
- [78] A. Du Pasquier *et al.*, "Erratum: "Differential Scanning Calorimetry Study of the Reactivity of Carbon Anodes in Plastic Li-Ion Batteries" [J. Electrochem. Soc., 145, 472 (1998)]," vol. 145, n° 4, p. 1413, 1998.
- [79] H. Maleki *et al.*, "Thermal stability studies of binder materials in anodes for Lithium-ion batteries," vol. 147, n° 12, p. 4470, 2000.
- [80] H. Lu *et al.*, "Lignin as a binder material for eco-friendly Li-ion batteries," vol. 9, n° 3, p. 127, 2016.
- [81] C. Wang, N. M. Markovic et V. R. Stamenkovic, "Advanced platinum alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction," vol. 2, n° 5, p. 891-898, 2012.
- [82] Y. Huang, J. Liang et Y. Chen, "An overview of the applications of graphene-based materials in supercapacitors," vol. 8, n° 12, p. 1805-1834, 2012.
- [83] N. Sinan et E. Unur, "Hydrothermal conversion of lignocellulosic biomass into high-value energy storage materials," vol. 26, n° 4, p. 783-789, 2017.
- [84] A. M. Navarro-Suárez *et al.*, "Nanoporous carbons from natural lignin: study of structural—textural properties and application to organic-based supercapacitors," vol. 4, n° 89, p. 48336-48343, 2014.

- [85] X. You *et al.*, "Preparation of electric double layer capacitors (EDLCs) from two types of electrospun lignin fibers," vol. 70, n° 7, p. 661-671, 2016.
- [86] C. Lai *et al.*, "Free-standing and mechanically flexible mats consisting of electrospun carbon nanofibers made from a natural product of alkali lignin as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors," vol. 247, p. 134-141, 2014.
- [87] T. Schultz, S. Zhou et K. Sundmacher, "Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell," vol. 24, n° 12, p. 1223-1233, 2001.
- [88] X. Zhang, A. Glösen et R. Garcia-Valls, "Porous lignosulfonate membranes for direct methanol fuel cells," vol. 276, n° 1-2, p. 301-307, 2006.
- [89] W. A. Shewa *et al.*, "Electricity production from lignin photocatalytic degradation byproducts," vol. 111, p. 774-784, 2016.
- [90] W. R. Grove, "LXXII. On a gaseous voltaic battery," vol. 21, n° 140, p. 417-420, 1842.
- [91] L. Mond et C. Langer, "V. A new form of gas battery," vol. 46, n° 280-285, p. 296-304, 1890.
- [92] G. Hoogers, *Fuel cell technology handbook*: CRC press, 2002.
- [93] C. R. A. Wright et C. Thompson, "XVII. Note on the development of voltaic electricity by atmospheric oxidation of combustible gases and other substances," vol. 46, n° 280-285, p. 372-376, 1890.
- [94] G. Lu *et al.*, "Development and characterization of a silicon-based micro direct methanol fuel cell," vol. 49, n° 5, p. 821-828, 2004.
- [95] D. Chen, W. Li et H. Peng, "An experimental study and model validation of a membrane humidifier for PEM fuel cell humidification control," vol. 180, n° 1, p. 461-467, 2008.
- [96] S. Acumentrics, "Direct carbon SOFC/MCFC hybrid developed at St Andrews," 2008.
- [97] E. Perthuis, *Combustion industrielle*: Editions OPHRYS, 1983.
- [98] J. Larminie, A. Dicks et M. S. McDonald, *Fuel cell systems explained* vol. 2: J. Wiley Chichester, UK, 2003.
- [99] R. Cownden, M. Nahon et M. A. Rosen, "Exergy analysis of a fuel cell power system for transportation applications," vol. 1, n° 2, p. 112-121, 2001.

- [100] A. J. deBethune, "Fuel cell thermodynamics," vol. 107, n°. 11, p. 937-939, 1960.
- [101] A. Faghri et Z. Guo, "Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling," vol. 48, n°. 19-20, p. 3891-3920, 2005.
- [102] Z. Li *et al.*, "Development of the direct borohydride fuel cell," vol. 404, p. 648-652, 2005.
- [103] H. A. Liebhafsky, "The fuel cell and the Carnot cycle," vol. 106, n°. 12, p. 1068, 1959.
- [104] F. NOVEL-CATTIN *et al.*, *Piles a Combustible*: Ed. Techniques Ingénieur, 1965.
- [105] A. J. Bard et L. R. Faulkner, "Fundamentals and applications," vol. 2, n°. 482, p. 580-632, 2001.
- [106] K. Kordesch et G. Simader, "Fuel cells and their applications," 1996.
- [107] S. Park *et al.*, "Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell: I. Methane oxidation," vol. 146, n°. 10, p. 3603, 1999.
- [108] B. Steele *et al.*, "Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors," vol. 28, p. 1547-1552, 1988.
- [109] B. C. Steele, "Running on natural gas," vol. 400, n°. 6745, p. 619-621, 1999.
- [110] S. C. Singhal et K. Kendall, *High-temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*: Elsevier, 2003.
- [111] J. B. Allen et R. F. Larry, *Electrochemical methods fundamentals and applications*: John Wiley & Sons, 2001.
- [112] J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, *Cinétique électrochimique*: Hermann, Éditeurs des Sciences et des Arts, 1996.
- [113] S. Arrhenius, "Svante August Arrhenius," p. 60.
- [114] J. P. Joule, "XXXVIII. On the heat evolved by metallic conductors of electricity, and in the cells of a battery during electrolysis," vol. 19, n°. 124, p. 260-277, 1841/10/01 1841. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1080/14786444108650416>
- [115] G. Wilemski, "Simple porous electrode models for molten carbonate fuel cells," vol. 130, p. 117-121, 1983.
- [116] G. H. Broers, "Internal Rept," Centraal Technisch
 Institut TNO Apeldoorn, Netherlands

1969.

- [117] G. Agnew *et al.*, "The components of a Rolls-Royce 1 MW SOFC system," vol. 7, n° 1, p. 105, 2007.
- [118] H. Nakatomi *et al.*, "JPOWER's Prototype 150kW-Class SOFC Cogeneration System Development (SOFIT)," vol. 7, n° 1, p. 161, 2007.
- [119] H. Aki, "The penetration of micro CHP in residential dwellings in Japan," communication présentée à 2007 IEEE Power Engineering Society General Meeting, 2007, p. 1-4.
- [120] W. Jacques, "Method of converting potential energy of carbon into electrical energy," éd: Google Patents, 1896.
- [121] A. Kacprzak, "Analysis of the current state and development of direct carbon fuel cells with an alkaline electrolyte," vol. 21, 2018.
- [122] S. Zecevic, E. M. Patton et P. Parhami, "Direct electrochemical power generation from carbon in fuel cells with molten hydroxide electrolyte," vol. 192, n° 12, p. 1655-1670, 2005.
- [123] D. Habboush, D. Kerridge et S. Tariq, "Molten lithium carbonate—sodium carbonate—potassium carbonate eutectic: The reaction of ten main group acidic oxides and oxyanions," vol. 25, n° 3, p. 357-366, 1978.
- [124] A. L. Dicks, "The role of carbon in fuel cells," vol. 156, n° 2, p. 128-141, 2006.
- [125] L. Guo *et al.*, "Development of a low temperature, molten hydroxide direct carbon fuel cell," vol. 27, n° 3, p. 1712-1719, 2013.
- [126] L. Guo *et al.*, "The anodic reaction zone and performance of different carbonaceous fuels in a batch molten hydroxide direct carbon fuel cell," vol. 129, p. 32-38, 2014.
- [127] A. Kacprzak *et al.*, "The effect of fuel type on the performance of a direct carbon fuel cell with molten alkaline electrolyte," vol. 255, p. 179-186, 2014. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.012>
- [128] G. H. J. Broers, *High temperature galvanic fuel cells*: Amsterdam., 1958.
- [129] P. Glugla et V. DeCarlo, "The specific conductance of molten carbonate fuel cell tiles," vol. 129, n° 8, p. 1745, 1982.
- [130] D. McKee et D. Chatterji, "The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions," vol. 13, n° 5, p. 381-390, 1975.

- [131] D. Chery, V. Lair et M. Cassir, "CO₂ electrochemical reduction into CO or C in molten carbonates: a thermodynamic point of view," vol. 160, p. 74-81, 2015.
- [132] D. Peeters, D. Moyaux et 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," vol. 1999, n^o. 4, p. 589-592, 1999.
- [133] R. C. Weast et M. Astle, "CRC handbook of physics and chemistry," p. 1981-1982, 1982.
- [134] N. J. Cherepy *et al.*, "Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, n^o. 1, p. A80-A87, 2005.
- [135] M. Predtechenskiĭ *et al.*, "Fuel elements with direct electrochemical oxidation of coal," communication présentée à Doklady Physics, 2009, p. 281-284.
- [136] M. Predtechenskii, Y. D. Varlamov et S. Ul'yankin, "Specific characteristics of molten carbonate fuel cell in realization of electrochemical coal oxidation," vol. 46, n^o. 8, p. 871-876, 2010.
- [137] R. H. Wolk *et al.*, "Direct carbon fuel cells: Converting waste to electricity," ENGINEER RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTER CHAMPAIGN IL CONSTRUCTION ..., 2007.
- [138] J. F. Cooper et R. Selman, "Electrochemical oxidation of carbon for electric power generation: a review," vol. 19, n^o. 14, p. 15-25, 2009.
- [139] J. Cooper et K. Berner, "The carbon/air fuel cell, conversion of coal-derived carbons," communication présentée à The Carbon fuel Cell Seminar, 2005, p. 1-16.
- [140] B. Heydorn et S. Crouch-Baker, "Direct carbon conversion: progressions of power," p. 15, 2006.
- [141] J. F. Cooper, R. Krueger et N. Cherepy, "Fuel cell apparatus and method thereof," The Regents of the University of California, Oakland, CA (United States ..., 2004.
- [142] J. F. Cooper, "Reactions of the carbon anode in molten carbonate electrolyte," communication présentée à Presentations in Direct Carbon Fuel Cell Workshop, NETL, Pittsburg, PA, 2003.
- [143] M. Predtechensky *et al.*, "Solid hydrocarbon conversion in a fuel cell with molten carbonate electrolyte," vol. 18, n^o. 2, p. 93-98, 2009.

- [144] T. Tzvetkoff et J. Kolchakov, "Mechanism of growth, composition and structure of oxide films formed on ferrous alloys in molten salt electrolytes—a review," vol. 87, n° 1, p. 201-211, 2004.
- [145] K. Tanimoto *et al.*, "Long-term operation of small-sized single molten carbonate fuel cells," vol. 72, n° 1, p. 77-82, 1998.
- [146] H. Morita *et al.*, "Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell," vol. 195, n° 20, p. 6988-6996, 2010.
- [147] W. H. A. Peelen *et al.*, "Electrochemical oxidation of carbon in a 62/38 mol % Li/K carbonate melt," vol. 30, n° 12, p. 1389-1395, December 01 2000. [En ligne]. Disponible: <https://doi.org/10.1023/A:1026586915244>
- [148] M. Chen *et al.*, "Carbon anode in direct carbon fuel cell," vol. 35, n° 7, p. 2732-2736, 2010.
- [149] R. D. Weaver *et al.*, "Direct electrochemical generation of electricity from coal," 1979.
- [150] E. K. Lee *et al.*, "Performance enhancement of molten carbonate-based direct carbon fuel cell (MC-DCFC) via adding mixed ionic-electronic conductors into Ni anode catalyst layer," vol. 386, p. 28-33, May 2018.
- [151] E. Baur et H. Preis, "Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern," vol. 43, n° 9, p. 727-732, 1937.
- [152] N. Nakagawa et M. Ishida, "Performance of an internal direct-oxidation carbon fuel cell and its evaluation by graphic exergy analysis," vol. 27, n° 7, p. 1181-1185, 1988.
- [153] T. M. Gür et R. A. Huggins, "Direct electrochemical conversion of carbon to electrical energy in a high temperature fuel cell," vol. 139, n° 10, p. L95, 1992.
- [154] T. Horita *et al.*, "An Investigation of Anodes for Direct-Oxidation of Carbon in Solid Oxide Fuel Cells," vol. 142, n° 8, p. 2621, 1995.
- [155] J. Ma *et al.*, "Highly efficient, coking-resistant SOFCs for energy conversion using biogas fuels," vol. 3, n° 37, p. 19068-19076, 2015.
- [156] T. Ishihara *et al.*, "Recent progress in LaGaO₃ based solid electrolyte for intermediate temperature SOFCs," vol. 177, n° 19-25, p. 1949-1953, 2006.
- [157] L. Zhang *et al.*, "Behavior of strontium-and magnesium-doped gallate electrolyte in direct carbon solid oxide fuel cells," vol. 608, p. 272-277, 2014.

- [158] R. Liu *et al.*, "A novel direct carbon fuel cell by approach of tubular solid oxide fuel cells," vol. 195, n° 2, p. 480-482, 2010.
- [159] M. Dudek et P. Tomczyk, "Composite fuel for direct carbon fuel cell," vol. 176, n° 1, p. 388-392, 2011.
- [160] Y. Wu *et al.*, "A new carbon fuel cell with high power output by integrating with in situ catalytic reverse Boudouard reaction," vol. 11, n° 6, p. 1265-1268, 2009.
- [161] A. Kulkarni, S. Giddey et S. Badwal, "Electrochemical performance of ceria-gadolinia electrolyte based direct carbon fuel cells," vol. 194, n° 1, p. 46-52, 2011.
- [162] B. C. Steele, "Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500° C," vol. 129, n° 1-4, p. 95-110, 2000.
- [163] J. G. Lee, J. H. Park et Y. G. Shul, "Tailoring gadolinium-doped ceria-based solid oxide fuel cells to achieve 2 W cm⁻² at 550 C," vol. 5, n° 1, p. 1-10, 2014.
- [164] A. C. Lee, R. E. Mitchell et T. M. Gür, "Thermodynamic analysis of gasification-driven direct carbon fuel cells," vol. 194, n° 2, p. 774-785, 2009.
- [165] A. C. Lee, R. E. Mitchell et T. M. Gür, "Modeling of CO₂ gasification of carbon for integration with solid oxide fuel cells," vol. 55, n° 4, p. 983-992, 2009.
- [166] T. M. Gür, M. Homel et A. V. Virkar, "High performance solid oxide fuel cell operating on dry gasified coal," vol. 195, n° 4, p. 1085-1090, 2010.
- [167] M. Homel *et al.*, "Carbon monoxide-fueled solid oxide fuel cell," vol. 195, n° 19, p. 6367-6372, 2010.
- [168] X.-Y. Zhao *et al.*, "Studies on the carbon reactions in the anode of deposited carbon fuel cells," vol. 185, n° 1, p. 104-111, 2008.
- [169] J. Liu *et al.*, "Hierarchical hollow nanofiber networks for high-performance hybrid direct carbon fuel cells," vol. 5, n° 33, p. 17216-17220, 2017. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/c7ta04616b>
- [170] A. C. Chien *et al.*, "Scaling up of the hybrid direct carbon fuel cell technology," vol. 38, n° 20, p. 8497-8502, 2013.
- [171] V. Ghetta, J. Fouletier et P. Taxil, *Sels fondus à haute température*: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2009.

- [172] K. Tanimoto *et al.*, "Cell performance of molten-carbonate fuel cell with alkali and alkaline-earth carbonate mixtures," vol. 39, n° 3, p. 285-297, 1992. [En ligne]. Disponible: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(92\)80002-S](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(92)80002-S)
- [173] M. Cassir et C. Belhomme, "Technological applications of molten salts: the case of the molten carbonate fuel cell," vol. 2, n° 1, p. 3-15, 1999.
- [174] H. Morita *et al.*, "Performance analysis of molten carbonate fuel cell using a Li/Na electrolyte," vol. 112, n° 2, p. 509-518, 2002.
- [175] M. Yoshikawa *et al.*, "The behavior of MCFCs using Li/K and Li/Na carbonates as the electrolyte at high pressure," vol. 146, n° 8, p. 2834, 1999.
- [176] S. Scaccia et S. Frangini, "Oxygen dissolution behaviour in (52/48) mol% Li₂CO₃/Na₂CO₃ electrolyte containing Ba and Ca additives," vol. 129, n° 3, p. 133-137, 2006.
- [177] K. Tanimoto *et al.*, "Optimization of the electrolyte composition in a (Li_{0.52}Na_{0.48})_{2-2x}AExCO₃ (AE= Ca and Ba) molten carbonate fuel cell," vol. 131, n° 1-2, p. 256-260, 2004.
- [178] W. Peelen, K. Hemmes et J. De Wit, "Diffusion constants and solubility values of Co²⁺ and Ni²⁺ in Li/Na and Li/K carbonate melts," vol. 42, n° 15, p. 2389-2397, 1997.
- [179] X. Y. Xu, W. Zhou et Z. H. Zhu, "Stability of YSZ and SDC in molten carbonate eutectics for hybrid direct carbon fuel cells," vol. 4, n° 5, p. 2398-2403, 2014.
- [180] C. L. Chen *et al.*, "Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Melting Point and Thermal Stability of Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ Based Salts," vol. 136, n° 3, 2014.
- [181] G. J. Janz *et al.*, "EUTECTIC DATA: safety, hazards, corrosion, melting points, compositions, and bibliography," Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, NY (USA). Cogswell Lab., 1976.
- [182] P. Glugla et V. De Carlo, "The specific conductance of molten carbonate fuel cell tiles," vol. 129, n° 8, 1982.
- [183] T. Claar *et al.*, "Fuel-cell research on second-generation molten-carbonate systems. Project 9105 quarterly technical progress report, October 1-December 31, 1977," Institute of Gas Technology, Chicago, IL (USA), 1978.
- [184] A. Appleby et C. Van Drunen, "Solubilities of oxygen and carbon monoxide in carbonate melts," vol. 127, n° 8, p. 1655, 1980.

- [185] C. Moneuse *et al.*, "Oxidative coupling of methane in molten barium hydroxide at 800 C," vol. 63, n°. 1, p. 67-76, 1990.
- [186] N. Tomimatsu *et al.*, "Phase stability of LiAlO₂ in molten carbonate," vol. 144, n°. 12, p. 4182, 1997.
- [187] V. S. Batra *et al.*, "Development of alpha lithium aluminate matrix for molten carbonate fuel cell," vol. 112, n°. 1, p. 322-325, 2002.
- [188] S. Terada *et al.*, "Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuel cells," vol. 83, n°. 1-2, p. 227-230, 1999.
- [189] K. Takizawa et A. Hagiwara, "The transformation of LiAlO₂ crystal structure in molten Li/K carbonate," vol. 109, n°. 1, p. 127-135, 2002.
- [190] S. Terada *et al.*, "Stability of LiAlO₂ as electrolyte matrix for molten carbonate fuel cells," vol. 75, n°. 2, p. 223-229, 1998.
- [191] L. Huaxin *et al.*, "A study on the dependence of the micro-pore configurations on the volatilization and the burn processes of the organic compounds in the matrix of molten carbonate fuel cells," vol. 47, n°. 9, p. 1451-1459, 2002.
- [192] T. Tagawa *et al.*, "Ceramic anode catalyst for dry methane type molten carbonate fuel cell," vol. 126, n°. 1-2, p. 1-7, 2004.
- [193] J. Li *et al.*, "Fabrication and thermal properties of a YSZ–NiCr joint with an interlayer of YSZ–NiCr functionally graded material," vol. 23, n°. 11, p. 1847-1853, 2003.
- [194] D. Lee, I. Lee et S. Chang, "On the change of a Ni₃Al phase in a Ni–12 wt.% Al MCFC anode during partial oxidation and reduction stages of sintering," vol. 50, n°. 2-3, p. 755-759, 2004.
- [195] E. Hwang *et al.*, "Effect of alloying elements on the copper-base anode for molten carbonate fuel cells," vol. 69, n°. 1-2, p. 55-60, 1997.
- [196] T. Shobha *et al.*, "Characterization of Ni–Pd alloy as anode for methanol oxidative fuel cell," vol. 80, n°. 3, p. 656-661, 2003.
- [197] F. Baizeng *et al.*, "Surface modification of a MCFC anode by electrodeposition of niobium," vol. 441, n°. 1-2, p. 1-3, 1998.
- [198] C. Zeng, P. Guo et W. Wu, "Electrochemical impedance spectra for the corrosion of two-phase Cu–15Al alloy in eutectic (Li, K) ₂CO₃ at 650 C in air," vol. 49, n°. 9-10, p. 1445-1450, 2004.
- [199] W. B. Hao, X. J. He et Y. L. Mi, "Achieving high performance in intermediate temperature direct carbon fuel cells with renewable carbon as a fuel source," *Appl. Energy*, vol. 135, p. 174-181, Dec 2014.

- [200] J.-Y. Lee *et al.*, "A performance study of hybrid direct carbon fuel cells: Impact of anode microstructure," vol. 39, n^o. 22, p. 11749-11755, 2014.
- [201] W. Hao et Y. Mi, "A direct carbon fuel cell with a CuO–ZnO–SDC composite anode," vol. 6, n^o. 55, p. 50201-50208, 2016.
- [202] Q. M. Nguyen, "Technological status of nickel oxide cathodes in molten carbonate fuel cells—a review," vol. 24, n^o. 1, p. 1-19, 1988.
- [203] B. Malinowska, M. Cassir et J. Devynck, "Alkali insertion within NiONi electrode in contact with molten $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$ at 650° C," vol. 63, n^o. 1, p. 27-32, 1996.
- [204] J. Selman, L. Marianowski et D. Lovering, "Molten Salt Technology," p. 323, 1982.
- [205] C. Yuh *et al.*, "Status of carbonate fuel cell materials," vol. 56, n^o. 1, p. 1-10, 1995.
- [206] R. Makkus, K. Hemmes et J. De Wit, "A comparative study of NiO (Li), LiFeO₂, and LiCoO₂ porous cathodes for molten carbonate fuel cells," vol. 141, n^o. 12, p. 3429, 1994.
- [207] K. Janowitz, M. Kah et H. Wendt, "Molten carbonate fuel cell research: Part I. Comparing cathodic oxygen reduction in lithium/potassium and lithium/sodium carbonate melts," vol. 45, n^o. 7, p. 1025-1037, 1999.
- [208] T. Fukui, H. Okawa et T. Tsunooka, "Solubility and deposition of LiCoO₂ in a molten carbonate," vol. 71, n^o. 1-2, p. 239-243, 1998.
- [209] K. i. Ota *et al.*, "Solubility of cobalt oxide in molten carbonate," vol. 142, n^o. 10, p. 3322, 1995.
- [210] I. Bloom *et al.*, "The Development of LiFeO₂-LiCoO₂-NiO Cathodes for Molten Carbonate Fuel Cells," vol. 146, n^o. 4, p. 1336, 1999.
- [211] T. Fukui *et al.*, "Synthesis of CoO/Ni composite powders for molten carbonate fuel cells," vol. 84, n^o. 1, p. 233-235, 2001.
- [212] K. Takizawa et A. Hagiwara, "Behavior of CoO-NiO solid solution in molten carbonate," vol. 148, n^o. 9, p. A1034, 2001.
- [213] S. T. Kuk, Y. S. Song et K. Kim, "Properties of a new type of cathode for molten carbonate fuel cells," vol. 83, n^o. 1-2, p. 50-56, 1999.
- [214] S. T. Kuk *et al.*, "The formation of LiCoO₂ on a NiO cathode for a molten carbonate fuel cell using electroplating," vol. 11, n^o. 2, p. 630-635, 2001.

- [215] A. Durairajan *et al.*, "Electrochemical characterization of cobalt-encapsulated nickel as cathodes for MCFC," vol. 104, n° 2, p. 157-168, 2002.
- [216] L. Mendoza *et al.*, "Electrochemical deposition of Co_3O_4 thin layers in order to protect the nickel-based molten carbonate fuel cell cathode," vol. 548, p. 95-107, 2003.
- [217] V. Chauvaut, M. Cassir et Y. Denos, "Behavior of titanium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ under anodic and cathodic conditions. I—Thermodynamic predictions at 550–750° C," vol. 43, n° 14-15, p. 1991-2003, 1998.
- [218] V. Chauvaut et M. Cassir, "Behaviour of titanium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{+ Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{+ K}_2\text{CO}_3$ in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells: II. Electrochemical intercalation of Li^+ in Li_2TiO_3 at 600 and 650 C," vol. 474, n° 1, p. 9-15, 1999.
- [219] V. Chauvaut *et al.*, "XPS study of titanium species exposed to molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ in the anodic conditions used in molten carbonate fuel cells," vol. 34, n° 9, p. 2015-2022, 1999.
- [220] M. Cassir *et al.*, "Study of cerium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ in the conditions used in molten carbonate fuel cells. Part II: Potentiometric and voltammetric behaviour," vol. 30, n° 12, p. 1415-1420, 2000.
- [221] V. Chauvaut *et al.*, "Study of cerium species in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ in the conditions used in molten carbonate fuel cells. Part I: Thermodynamic, chemical and surface properties," vol. 30, n° 12, p. 1405-1413, 2000.
- [222] T. Nishina, K. Takizawa et I. Uchida, "Electrochemical characterization of in situ NiO formation in a molten carbonate," vol. 263, n° 1, p. 87-96, 1989.
- [223] C. E. Baumgartner, "Metal oxide solubility in eutectic Li/K carbonate melts," vol. 67, n° 7, p. 460-462, 1984.
- [224] X. Li *et al.*, "Evaluation of raw coals as fuels for direct carbon fuel cells," vol. 195, n° 13, p. 4051-4058, 2010.
- [225] A. C. Lee *et al.*, "Conversion of solid carbonaceous fuels in a fluidized bed fuel cell," vol. 11, n° 2, p. B20, 2007.
- [226] X. Li *et al.*, "Modification of coal as a fuel for the direct carbon fuel cell," vol. 114, n° 11, p. 3855-3862, 2010.
- [227] X. Li *et al.*, "Surface modification of carbon fuels for direct carbon fuel cells," vol. 186, n° 1, p. 1-9, 2009.
- [228] J.-P. Kim *et al.*, "Performance evaluation of tubular fuel cells fuelled by pulverized graphite," vol. 195, n° 22, p. 7568-7573, 2010.

- [229] G. A. Hackett, J. W. Zondlo et R. Svensson, "Evaluation of carbon materials for use in a direct carbon fuel cell," vol. 168, n° 1, p. 111-118, 2007.
- [230] K. Kinoshita, *Carbon: electrochemical and physicochemical properties*: John Wiley Sons, New York, NY, 1988.
- [231] A. C. Chien *et al.*, "Performance of direct carbon fuel cells operated on coal and effect of operation mode," vol. 161, n° 5, p. F588, 2014.
- [232] C. Jiang *et al.*, "Hybrid direct carbon fuel cells with different types of mineral coal," vol. 57, n° 1, p. 3013, 2013.
- [233] S. Nürnberger *et al.*, "Direct carbon conversion in a SOFC-system with a non-porous anode," vol. 3, n° 1, p. 150-153, 2010.
- [234] M. Dudek, M. Sitarz et P. Tomczyk, "Effect of structural properties of carbon-based fuels on efficiency of direct carbon fuel cells," vol. 18, n° 11, p. 3023-3032, 2014.
- [235] D. Cao *et al.*, "Enhancement of electrooxidation activity of activated carbon for direct carbon fuel cell," vol. 35, n° 4, p. 1778-1782, 2010.
- [236] Y. Jiao *et al.*, "Structurally modified coal char as a fuel for solid oxide-based carbon fuel cells with improved performance," vol. 288, p. 106-114, 2015.
- [237] A. Hagen, J. F. Rasmussen et K. Thydén, "Durability of solid oxide fuel cells using sulfur containing fuels," vol. 196, n° 17, p. 7271-7276, 2011.
- [238] J. P. Trembly *et al.*, "Effects of coal syngas and H₂S on the performance of solid oxide fuel cells: Single-cell tests," vol. 158, n° 1, p. 263-273, 2006.
- [239] H. Ju *et al.*, "Durable power performance of a direct ash-free coal fuel cell," vol. 115, p. 511-517, 2014.
- [240] M. Dudek, "On the utilization of coal samples in direct carbon solid oxide fuel cell technology," vol. 271, p. 121-127, 2015.
- [241] C. Jiang *et al.*, "Comparative study of durability of hybrid direct carbon fuel cells with anthracite coal and bituminous coal," vol. 41, n° 41, p. 18797-18806, 2016.
- [242] H. Lux, "" Acids" and" bases" in molten mass. The determination of oxygen ions concentrations," vol. 45, p. 303-309, 1939.
- [243] H. Flood et T. Förland, "The acidic and basic properties of oxides," vol. 1, p. 592-604, 1947.

- [244] G. Moutiers *et al.*, "thermodynamic and voltammetric study of oxygen systems in molten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (56-44 mol-percent) eutectic at 750-degrees-c," *Electrochimica Acta*, vol. 36, n°. 5-6, p. 1063-1071, 1991.
- [245] M. Cassir, G. Moutiers et J. Devynck, "Stability and characterization of oxygen species in alkali molten carbonate: a thermodynamic and electrochemical approach," vol. 140, n°. 11, p. 3114, 1993.
- [246] A. Appleby et S. Nicholson, "Reduction of oxygen in alkali carbonate melts," vol. 83, n°. 2, p. 309-328, 1977.
- [247] P. Tomczyk et G. Mordarski, "Kinetics of the oxygen electrode reaction in molten Li^+ Na carbonate eutectic: Part 1. Linear voltammetric and chronoamperometric data for the reduction processes at Au electrodes," vol. 304, n°. 1-2, p. 85-100, 1991.
- [248] P. Tomczyk et L. Bieniasz, "Kinetics of the oxygen electrode reaction in molten Li^+ Na carbonate eutectic: Part 3. Quantitative analysis of the linear scan voltammetric curves for the first reduction process at Au electrodes," vol. 304, n°. 1-2, p. 111-121, 1991.
- [249] P. Tomczyk, "Kinetics of the oxygen electrode reaction in molten Li^+ Na carbonate eutectic part 7. Effect of CO_2 partial pressure on the linear scan voltammetric response for the reduction process at gold electrodes," vol. 379, n°. 1-2, p. 353-360, 1994.
- [250] S. H. Lu et J. R. Selman, "electrode-kinetics of oxygen reduction on gold in molten carbonate," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 333, n°. 1-2, p. 257-271, Aug 1992.
- [251] A. Appleby et S. Nicholson, "Oxygen reduction in carbonate melts: Significance of the peroxide and superoxide ions," vol. 38, n°. 2, p. A13-A18, 1972.
- [252] S. White et U. Twardoch, "The formation of menisci/films on gold electrodes immersed in molten carbonates and their effect on cyclic voltammetric measurements," vol. 135, n°. 4, p. 892-895, 1988.
- [253] S. White et U. Twardoch, "The solubility and electrochemistry of alkali metal oxides in the molten eutectic mixture of lithium carbonate-sodium carbonate-potassium carbonate," vol. 19, n°. 6, p. 901-910, 1989.
- [254] K. Hemmes et M. Cassir, "A theoretical study of the carbon/carbonate/hydroxide (electro-) chemical system in a direct carbon fuel cell," vol. 8, n°. 5, p. 051005, 2011.
- [255] S. Y. Ahn *et al.*, "Utilization of wood biomass char in a direct carbon fuel cell (DCFC) system," vol. 105, p. 207-216, 2013.

- [256] L. Deleebeck, D. Ippolito et K. K. Hansen, "Catalytic enhancement of carbon black and coal-fueled hybrid direct carbon fuel cells," vol. 162, n°. 3, p. F327, 2015.
- [257] A. Elleuch *et al.*, "Electrochemical oxidation of graphite in an intermediate temperature direct carbon fuel cell based on two-phases electrolyte," vol. 38, n°. 20, p. 8514-8523, Jul 2013.
- [258] O. D. Adeniyi *et al.*, "The Behaviour of Biomass Char in Two Direct Carbon Fuel Cell Designs 两个直接碳燃料电池设计中生物质炭的行为," vol. 1, n°. 4, p. 6, 2014.
- [259] A. Bejan, "Advanced Engineering Thermodynamics," 1997.
- [260] S. Loiseau, "Approche thermodynamique de la pile à combustible considérée comme un système ouvert," vol. 34, n°. 403-04, p. 426-436, 1995.
- [261] S. T. RO, and SOHN, J.L, "Some issues on performance analysis of fuel cells in thermodynamic point of view," vol. 167, n°. 2, p. 295-301, 2007.
- [262] M. W. Chase, "NIST-JANAF thermochemical Tables," 2000.
- [263] Y. Zhao, C. Ou et J. Chen, "A new analytical approach to model and evaluate the performance of a class of irreversible fuel cells," vol. 33, n°. 15, p. 4161-4170, 2008.
- [264] T. De Donder et P. Van Rysselberghe, *Thermodynamic theory of affinity: A book of principles* vol. 1: Stanford university press, 1936.
- [265] A. Bejan et M. Errera, "Maximum power from a hot stream," vol. 41, n°. 13, p. 2025-2035, 1998.
- [266] C. Mansilla-Pellen, "Contribution à l'optimisation technico-économique de systèmes énergétiques," Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris, 2006.
- [267] I. Prigogine, "Introduction to thermodynamics of irreversible processes," 1967.
- [268] W. Greiner, L. Neise et H. Stöcker, *Thermodynamics and statistical mechanics*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [269] A. J. Appleby, "Characteristics of fuel cell systems," dans *Fuel cell systems*: Springer, 1993, p. 157-199.
- [270] A. E. Lutz, R. S. Larson et J. O. Keller, "Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle," vol. 27, n°. 10, p. 1103-1111, 2002.

- [271] G. F. Naterer, C. Tokarz et J. Avsec, "Fuel cell entropy production with ohmic heating and diffusive polarization," vol. 49, n°. 15-16, p. 2673-2683, 2006.
- [272] S. Kjelstrup et A. Røsjorde, "Local and total entropy production and heat and water fluxes in a one-dimensional polymer electrolyte fuel cell," vol. 109, n°. 18, p. 9020-9033, 2005.
- [273] C. Bale *et al.*, "FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016. 2016," p. 35-53.
- [274] A. Elleuch, A. Boussetta et K. Halouani, "Analytical modeling of electrochemical mechanisms in CO₂ and CO/CO₂ producing direct carbon fuel cell," vol. 668, p. 99-106, 2012.
- [275] K. Hemmes et M. Cassir, "A theoretical study of the carbon/carbonate/hydroxide (electro-) chemical system in a direct carbon fuel cell," vol. 8, n°. 5, 2011.
- [276] P. Ang et A. Sammells, "Influence of electrolyte composition on electrode kinetics in the molten carbonate fuel cell," vol. 127, n°. 6, p. 1287, 1980.
- [277] J. J. Suski L., Wyrna J, "MCFC Technology," vol. 84, p. 13, 1984.
- [278] T. Nishina, M. Takahashi et I. Uchida, "Gas Electrode Reactions in Molten Carbonate Media: IV. Electrode Kinetics and Mechanism of Hydrogen Oxidation in Eutectic," vol. 137, n°. 4, p. 1112, 1990.
- [279] L. Bieniasz et L. Suski, "Simulation of cyclic voltammetry for the linked mechanism of the hydrogen electrode reaction in molten carbonates," vol. 249, n°. 1-2, p. 155-165, 1988.
- [280] B. Tu *et al.*, "High performance of direct methane-fuelled solid oxide fuel cell with samarium modified nickel-based anode," vol. 45, n°. 51, p. 27587-27596, 2020.
- [281] E. P. Murray, T. Tsai et S. A. Barnett, "A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode," vol. 400, n°. 6745, p. 649-651, 1999.
- [282] S. Lu et J. Selman, "Influence of chemical equilibria on oxygen reduction reaction in molten carbonate," vol. 137, n°. 4, p. 1125, 1990.
- [283] A. A. Kornhauser et R. Agarwal, "Modeling and Design for a Direct Carbon Fuel Cell with Entrained Fuel and Oxidizer," Virginia Polytechnic Institute and State University (US), 2005.

- [284] Q. Liu *et al.*, "Modeling and simulation of a single direct carbon fuel cell," vol. 185, n° 2, p. 1022-1029, 2008.
- [285] V. Tare et J. Wagner Jr, "Electrical conductivity in two phase nickel–nickel oxide mixtures and conductivity of nickel oxide at the nickel–nickel oxide phase boundary," vol. 54, n° 11, p. 6459-6462, 1983.
- [286] T. Kojima *et al.*, "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," vol. 155, n° 7, p. F150, 2008.
- [287] E. N. Fuller, P. D. Schettler et J. C. Giddings, "New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," vol. 58, n° 5, p. 18-27, 1966.
- [288] T. Fujii, *Theory of laminar film condensation*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [289] T. Kojima *et al.*, "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)," vol. 154, n° 12, p. F222, 2007.
- [290] T. KOJIMA *et al.*, "The surface tension and the density of molten binary alkali carbonate systems," vol. 67, n° 6, p. 593-602, 1999.
- [291] N. Subramanian *et al.*, "Analysis of molten carbonate fuel cell performance using a three-phase homogeneous model," vol. 150, n° 1, p. A46, 2002.
- [292] J.-W. Snoeck, G. Froment et M. Fowles, "Steam/ CO_2 reforming of methane. Carbon filament formation by the Boudouard reaction and gasification by CO_2 , by H_2 , and by steam: kinetic study," vol. 41, n° 17, p. 4252-4265, 2002.
- [293] A. Pramuanjaroenkij, S. Kakaç et X. Y. Zhou, "Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells," dans *Mini-Micro Fuel Cells*: Springer, 2008, p. 359-390.
- [294] F. White, "Fluid mechanics/Frank M. White," éd: McGraw-hill, 2003.
- [295] H. Zhu et R. J. Kee, "Modeling distributed charge-transfer processes in SOFC membrane electrode assemblies," vol. 155, n° 7, p. B715, 2008.
- [296] K. Daneshvar *et al.*, "Modeling and parametric study of a single solid oxide fuel cell by finite element method," vol. 14, n° 2, p. 189-199, 2014.

- [297] T. Aloui et K. Halouani, "Analytical modeling of polarizations in a solid oxide fuel cell using biomass syngas product as fuel," vol. 27, n° 4, p. 731-737, 2007.
- [298] R. B. Bird *et al.*, "Transport phenomena," vol. 108, n° 3, p. 78C, 1961.
- [299] A. Soulaïmani et M. Fortin, "Finite element solution of compressible viscous flows using conservative variables," vol. 118, n° 3-4, p. 319-350, 1994.
- [300] J. Wesselingh et R. Krishna, *Mass transfer in multicomponent mixtures*: Delft University Press Delft, 2000.
- [301] B. Tjaden *et al.*, "On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems," vol. 12, p. 44-51, 2016/05/01/ 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339816300119>
- [302] D. A. Nield et A. Bejan, *Convection in porous media* vol. 3: Springer, 2006.
- [303] M. Le Bars et M. G. Worster, "Interfacial conditions between a pure fluid and a porous medium: implications for binary alloy solidification," vol. 550, p. 149-173, 2006.
- [304] W. D. Carrier III, "Goodbye, hazen; hello, kozeny-carman," vol. 129, n° 11, p. 1054-1056, 2003.
- [305] C. Q. LaMarche, J. S. Curtis et P. T. Metzger, "Permeability of JSC-1A: A lunar soil simulant," vol. 212, n° 1, p. 383-389, 2011.
- [306] P. C. Carman, "Flow of gases through porous media," 1956.
- [307] J. Rosen *et al.*, "Molten Carbonate Fuel Cell Performance for CO2 Capture from Natural Gas Combined Cycle Flue Gas," vol. 167, n° 6, p. 064505, 2020.
- [308] P. V. Pesavento, "Carbon-air fuel cell," éd: Google Patents, 2001.

ANNEXES**ANNEXE A ARTICLE 1 : EXHAUST GAS COMPOSITION OF LIGNIN
REACTIONS IN MOLTEN CARBONATE SALT OF DIRECT CARBON
FUEL CELL (DCFC) USING FACTSAGE**

Submitted to Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage.

Submission ID : JEECS-22-1103

Date : 2022-06-02

Exhaust gas composition of lignin reactions in molten carbonate salt of Direct Carbon Fuel Cell (DCFC) using FactSage

U L Compaore
Laboratory of New Materials for
Electrochemistry and Energy
Polytechnique Montreal
QC, CANADA

O Savadogo*
Laboratory of New Materials for
Electrochemistry and Energy
Polytechnique Montreal
QC, CANADA

K Oishi
Laboratory of New Materials for
Electrochemistry and Energy
Polytechnique Montreal
QC, CANADA

Abstract

The most studied Molten Carbonate-Direct Carbon Fuel Cell (MC-LFC) or Molten Carbonate Direct Carbon Fuel Cell (MC-DCFC) prototypes are those which are fed by fossil fuel. Substituting these fossilized fuels in the MC-DCFC operation with lignin, which is a bio-based carbon, may make this system more efficient, clean, and sustainable. The manipulation module (Mixture) and the computational module (Equilib) of the Factsage package were used to simulate two systems that can represent the anodic compartment of a direct carbon fuel cell based on MC-DCFC. The first system includes lignin and a mixture of molten carbonate ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$). The second system uses the same first electrolyte system but with the addition of CO_2 gas. The results show the formation of mixed gases in the anodic compartment which are composed of H_2 , CO , CO_2 , CH_4 and H_2O . The relative concentration of each of the species of this mixed gas has an impact on the efficiency of the MC-DCFC. How the relative concentration of these gases in this electrolyte can impact the performance parameters of the MC-DCFC is systematically analysed. If the operating conditions of the fuel cell are optimized to get a gas composition of mainly of CO_2 with low amounts of H_2 , CO , CH_4 , H_2O in the anode compartment of the MC-DCFC, This will help to improve the conversion efficiency of lignin fuel in the MC-DCFC.

Keywords: DCFC, lignin fuel, molten carbonate, optimisation, performance, Factsage,

Background

The utilisation of a Direct Carbon Fuel Cell fuel cell based on molten carbonate (MC-DCFC) for electricity generation may solve the problem of the low efficiency of the electricity generation and high GHG emissions from thermal power plants based on fossil fuel consumption. The advantage of MC-DCFC is related to the reactions of oxygen with any carbon fuel or biofuel in an electrochemical cell. Indeed, the MC-DCFC is a device that allows the electrochemical oxidation of fuel without burning it. The total amount of energy released is the same from the electrochemical cell and , but it appears most directly in the form of electrical energy. Besides, the processing chain is smaller, and the production yield is higher than that of a thermal system. Carbon-converted fuel cells based on molten carbonate are not yet commercialized due to their loss of operational efficiency and short lifetime [1, 2]. Moreover, the most studied MC-DCFC prototypes to date are mostly continuously fueled by fossil fuel [3–5]. However, the risk of supplying these fossil resources leads to the search for alternative sources of energy. Biomass (bamboo and wastepaper [6], lignin [7]) is believed to be an alternative renewable energy source due to its low emission of NO_x and SO_x pollutants and its immediate availability. Lignin is one of the most viable biopolymers in the world, green carbon precursors [8], and abundant (more than 100 million tonnes per year of lignin produced worldwide). Also, it has a calorific value (26.63 MJ / kg) [9] quite interesting for use as a reagent in the Direct Carbon Fuel Cell (DCFC). Substituting the fossilized carbon (coal, hard coal, petroleum coke...) generally used in the DCFC [3, 5] by lignin (biosource carbon) will make this system efficient, clean, and sustainable. However, some researchers [10, 11] have reported low power density using lignin as fuel in a DCFC cell. Lignin is a complex molecule whose structure and molecular composition vary depending on plant species. It is defined as an amorphous and random three-dimensional polymer network, which does not have a uniform and homogeneous structure, well defined, with established repeating units. Due to this heterogeneity, it is difficult to associate a general structure of lignin although some researchers propose models of the structure of extracted lignin [12, 13]. The chemical composition of lignin is diversified by the presence of elements other than carbon such as sulfur, nitrogen, hydrogen, sodium, etc. These elements present in lignin can chemically combine to form gases depending on the variation in pressure and operating temperature. This can further affect the stability and maximum power of an MC-DCFC. Thus, in this study, Factsage software was used to simulate for the first time the decomposition of lignin in a molten carbonate solution through the variation of temperature and pressure. It is possible to identify the nature of the different gases that are produced chemically with this software. To do these two systems have been defined. The first system includes lignin and a mixture of molten carbonate (Li₂CO₃-Na₂CO₃-Cs₂CO₃). The second system uses the same reagents as the first system but with the addition of CO₂ gas. The simulation with the software package Factsage showed the formation of gases composed mainly of H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O.

*Corresponding author.

†E-mail: *oasavadogo@polymtl.ca

Methods

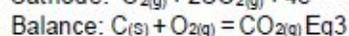
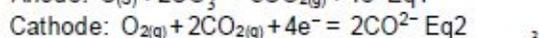
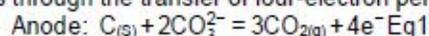
1 Brief description of the FactSage software package

It is a simulation platform composed of a database with manipulation and calculation modules allowing thermochemical calculations to generate tables, figures, or graphs (phase diagrams) that interest us. Its principle is based on the minimization of Gibbs energy [14].

It has a series of information modules on databases of electrolyte compounds and structures to use these databases to perform calculations leading to the acquisition of the thermodynamic properties of these systems. This software package is well suited because its Mixture manipulation module and its Equilib calculation module are particularly well suited for this study. The mixture module allows us in this case to specify the species that make up the lignin and the molten carbonate mixture. While the Equilib module allows analyzing the effect of the variation in pressure and temperature on the gases of the reaction products.

2 Description of the systems to be studied

In general, the direct carbon fuel cell based on molten carbonate (MC-DCFC) allows the direct conversion of chemical energy (oxidation-reduction) contained in a carbon fuel (in solid form) into electrical energy and heat with the release of gas at high temperature. It is assumed that a perfect operation of the DCFC battery with an electrolyte solution of molten carbonate requires the anodic and cathodic half-reaction balanced to produce CO₂ gas through the transfer of four-electron per unit of reaction:



By considering only the anode compartment of the cell and by replacing the pure carbon of equation 1 by lignin taken from the work of Widyawati [15] whose chemical composition of the elements is described in table 1. It is then possible to identify the reaction products which are formed chemically. Thus, we respectively define two systems in this study. A first system (or system 1) consisting of lignin and a mixture of molten carbonate according to equation 4. A second system (or system 2) uses the same reactants as the first system but with the addition of CO₂ gas (equation 5). The choice of molten carbonate is based on the studies of Janz and his team [16] who reported a melting point temperature of 422°C from a mixture of molten carbonate Li₂CO₃-Na₂CO₃-Cs₂CO₃, the molar proportions of which are respectively 43.5%, 41.5%, and 15%.

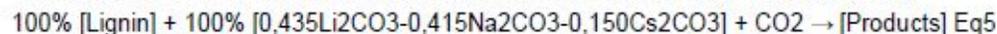
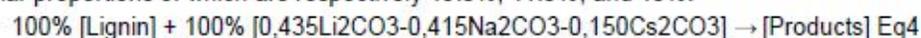


Table 1. Chemical composition of lignin

Species	C	H	N	O	S
Mole fraction	61,90%	6,20%	0,07%	31,80%	0,03%
Mole fraction	38,63%	46,44%	0,04%	14,89%	0,01%

These two systems are programmed using the FactSage software package [14]. It will be used to theoretically determine the products of the reactions that can form (equations 4 and 5). To do this, the mixture module and the Equilib module are used in this study. The mixture module allows you to specify the species that makeup lignin and the mixture of molten carbonate. The Equilib module allows us to analyze the effect of the variation in pressure and temperature on the gases formed by the chemical reactions of the two systems (equations 4 and 5).

3 Parameter setting with the FactSage software package

The basic chemical composition of lignin is summarized in Table 1. The lignin and the molten carbonate mixture were first programmed with the FactSage Mixture module (Tables 2 and 3). Since nitrogen and sulfur are very minor in terms of mass and molar (less than 0.1%), the chemical elements used for the lignin sample are carbon, oxygen, and hydrogen.

Table 2. The basic chemical composition of lignin taken into account in the Mixture module

	Quantity (mol)	species	phase	T (°C)	P (atm)	Database
	0,39	C	Solid	25	1	ELEM
+	0,46	H	Gas	25	1	FactPS
+	0,15	O	Gas	25	1	FactPS

Table 3. The chemical composition of the molten carbonate mixture considered in the Mixture module

	quantity (mol)	species	phase	T (°C)	P (atm)	Database
	0,435	Li ₂ CO ₃	Solid	25	1	FTsalt
+	0,415	Na ₂ CO ₃	Solid	25	1	FTsalt
+	0,15	Cs ₂ CO ₃	Solid	25	1	FTsalt

In a first step, the lignin (C, O, and H) and the molten carbonate mixture were imported as reactants in the Equilib module (Table 4). Subsequently, CO₂ gas is added to find out its effect on the reaction products according to equation 5.

Table 4. The different reactants considered in the Equilib module with a temperature of 25°C and a pressure of 1atm as initial condition

	Quantity (mol)	species	phase	T (°C)	P (atm)
	100%	[carbonate mixture]	[Stream]	25	1
+	100%	[Lignin]	[Stream]	25	1
+	1	CO ₂	Gas	25	1

The initial conditions are set at a temperature of 25°C and a pressure of 1atm. The temperature and pressure of the two systems are programmed respectively from 500°C to 900°C, and from 1atm to 30atm (fig.1).

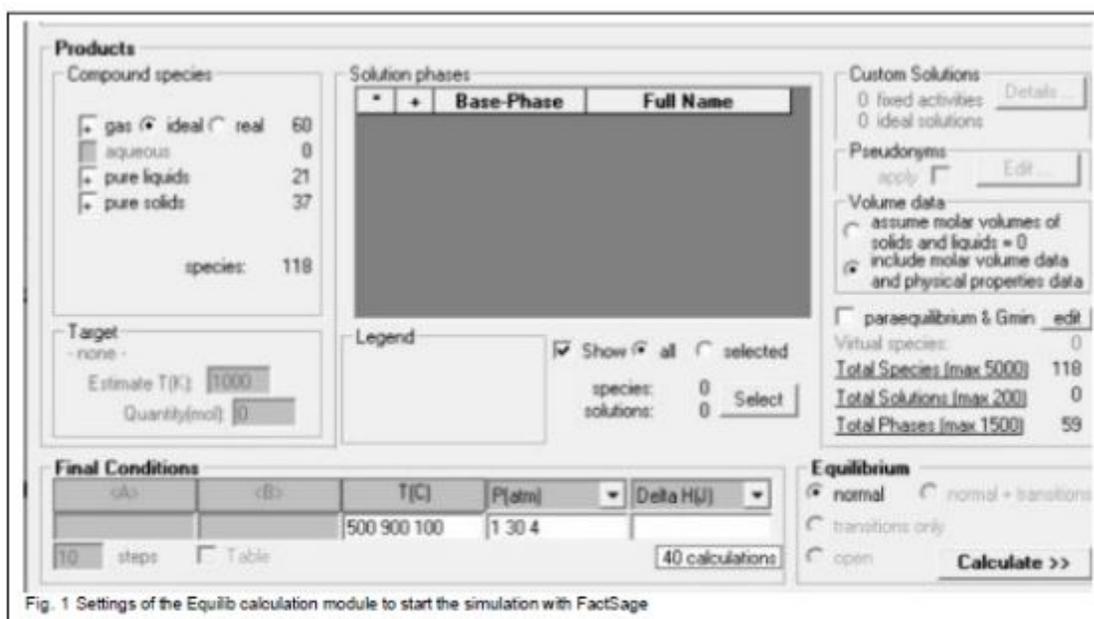
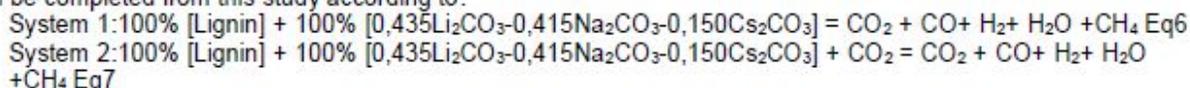


Fig. 1 Settings of the Equilib calculation module to start the simulation with FactSage

The calculation has been launched and the results are presented in the following section. Note that electron transfers are not taken into account in Factsage. Thus, it is not possible to identify the anions (CO₃²⁻) and the cations (Li⁺, Na⁺, et Cs⁺) which migrate into the molten carbonate solution.

Results

Based on the parameters of calculations of FactSage the results we obtain show that the products of reactions that are possible between lignin and molten carbonate (the melting temperature at 422°C in the case of this study) are given in reaction equations 6 which we call system 1 and in those of the reaction equations 7 which we call system 2. These reactions have been proposed to follow up on tables 2 and 3 of the results provided by FactSage according to various simulation parameters indicated above. Also, the different gases which are likely to be released in both cases are carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), dihydrogen (H₂), water vapor (H₂O), and methane (CH₄) in a very low proportion. Thus equations 4 and 5 for which the reaction products are not specified can be completed from this study according to:



If the objective is to minimize the lowest value of gas produced then tables 5 and 7 indicating the minimum quantity of material (mole) and the minimum mole fraction (-) of the different gaseous species from the reaction of systems 1 and 2 can be used as a basis for setting the operating conditions of a DCFC. We also present the limits of the measurement interval representing the probable maximum values of the quantities of gas produced that can be used for environmental impact calculations. Thus, Tables 6 and 8 indicate the maximum amount of material (in moles) and the maximum molar fraction (-) of the different gaseous species observed during the reaction of systems 1 and 2.

Without the addition of CO₂ as a reactant (system 1), the maximum fraction of CO₂ at the outlet is lower compared to system 2 (CO₂ is added as reactant). On the other hand, the maximum fraction of hydrogen, methane, and water at the outlet is higher for system 1 than for system 2. However, there does not seem to be a very significant variation of the CO mole fraction between system 1 and system 2. As these reaction products can influence the conversion efficiency of DCFC, it is important to analyze the effect of the operating conditions of pressure and temperature on their compositions.

Table 5. Minimum quantity and mole fraction of gaseous products from system 1

Species	Quantity (Mol)	Fraction (-)	T (°C)	P(atm)
H ₂	1,377E-02	6,979E-02	500	30
CO	8,854E-04	4,487E-03	500	30
H ₂ O	3,090E-03	8,192E-03	900	1
CH ₄	2,523E-03	6,688E-03	900	1
CO ₂	1,629E-03	4,317E-03	900	1

Table 6. Maximum quantity and mole fraction of gaseous products from system 1

Species	Quantity (Mol)	Fraction (-)	T (°C)	P(atm)
H ₂	0,221	0,586	900	1
CO	0,146	0,388	900	1
H ₂ O	8,941E-02	0,453	500	30
CH ₄	6,341E-02	0,321	500	30
CO ₂	3,362E-02	0,155	600	1

Table 7. Minimum quantity and mole fraction of gaseous products from system 2

Species	Quantity (Mol)	Fraction (-)	T (°C)	P(atm)
CO ₂	0,641	0,395	900	1
CO	1,246E-02	1,036E-02	500	30
H ₂ O	8,394E-02	5,188E-02	700	1
H ₂	1,319E-02	1,097E-02	500	30
CH ₄	2,271E-06	1,400E-06	900	1

Table 8. Maximum quantity and mole fraction of gaseous products from system 2

Species	Quantity (Mol)	Fraction (-)	T (°C)	P(atm)
CO ₂	0,970	0,806	500	30
CO	0,750	0,462	900	1
H ₂ O	0,198	0,164	500	30
H ₂	0,144	8,925E-02	700	1
CH ₄	9,895E-03	8,020E-03	600	30

1 Formation of carbon monoxide (CO)

Figures 2-a and 2-b respectively show the formation of CO gas for system 1 and system 2 defined above. The molar fraction of CO is lower for system 1 compared to that of system 2. By raising the pressure, the quantity of CO resulting from the chemical reaction decreases. However, by varying the temperature, the opposite effect is observed. The increase in temperature causes an increase in the amount of CO. Pressure and temperature therefore have an influence on the production of CO under certain conditions. Figure 2-b shows that from 900°C the pressure no longer has any effect on the production of CO; the amount of CO remains unchanged even with the change in pressure. This assertion is different for system 1 (figure 2-a) because the pressure always influences the production of CO at 900°C. At atmospheric pressure, the molar fraction of CO begins to reach a maximum of 0.44 mol% at 700°C and remains relatively constant up to 900°C (figure 2-b). This peak is also observed for pressures of 5atm, 9atm, and 13atm around 800°C. This means that to produce enough CO, the operating temperature must be above or equal to 700°C at a pressure of 1atm in the presence of CO₂, lignin, and molten carbonate. This assertion is still by Boudouard's reaction (equation 5) and the temperature-programmed desorption experiments (TPD) carried out by Elleuch and al [17]. These latter used a mixture of graphite with molten carbonate (0.67Li₂CO₃ / 0.33Na₂CO₃ in molar proportion) in their study. However, for a DCFC cell, the carbon gasification process to CO probably decreases the energy conversion efficiency in DCFC cells [18, 19]. There is therefore an interest in minimizing the production of CO in the cell by controlling the temperature, the pressure, and the amount of CO₂. In conclusion, the presence of carbon and CO₂ gas in the molten carbonate solution (Li₂CO₃-Na₂CO₃-Cs₂CO₃), augments the production of CO with increasing temperature. As the presence of CO could cause a drop in the energy efficiency of the direct carbon consumption cell, it would be advisable to develop operating conditions for the cell while minimizing production. of CO. However, if the objective is to produce CO (for industrial needs in the field of chemicals) from lignin, it would be appropriate to operate at more than 700°C and high pressures.

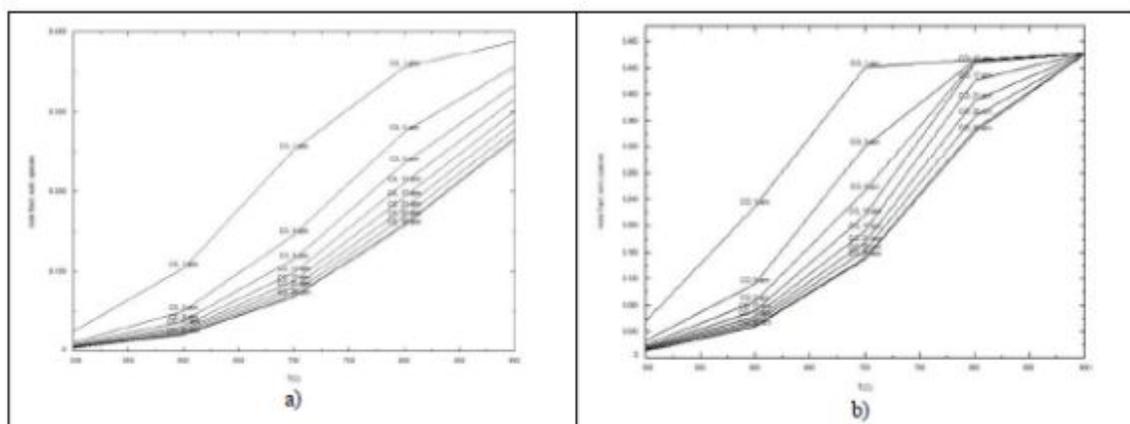


Fig.2 Formation of CO gas at variable pressure and temperature. a) for system 1 et b) for system 2

2 Formation of water vapor (H₂O)

For a given temperature, water vapor increases with increasing pressure (Figures 3-a and 3-b). This vapor is formed due to the presence of hydrogen and oxygen in lignin (Table 1), which combine to form water vapor

(Equation 9). The Gibbs free enthalpy change of the reaction according to Equation 9 is negative between 500°C and 900°C (i.e. -410kJ to 366kJ); the reaction is therefore spontaneous. The mole fraction of hydrogen produced by system 2 is lower (i.e. 16 mol% at 30 atm and 500°C) than the reaction of system 1 (i.e. 45 mol% at 30 atm and 500°C). Thus, it can be said that the presence of CO₂ as a reagent (system 2) influences the kinetics of water vapor formation.

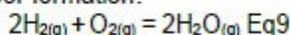
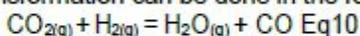


Figure 3-b indicates that from 800 °C, the molar fraction of water vapor tends to stabilize to reach a limit value of 7 mol% at 900 °C regardless of the pressure. It can be said that at this temperature there is enough carbon dioxide and dihydrogen to form water vapor and carbon monoxide (Equation 10). The Gibbs free enthalpy variation of the reaction (equation 10) is negative at 900 °C (i.e. -2,21kJ) and therefore the transformation can be done in the forward direction (spontaneous).



No actual experiments have been reported on the effect of water vapor on the performance of a DCFC cell using solid carbon as fuel and molten carbonate as the electrolyte. However, it would be convenient to control this water vapor, because there is a risk of passivation of the anode electrode which could result in loss of cell efficiency. Indeed, if the operating temperature of the fuel cell is fixed at 500°C then it is necessary to operate the MC-DCFC under atmospheric pressure and to supply CO₂ in the anode compartment to reduce the formation of water vapor. Otherwise (without CO₂ input) the operating temperature must be at least 700°C under 1atm.

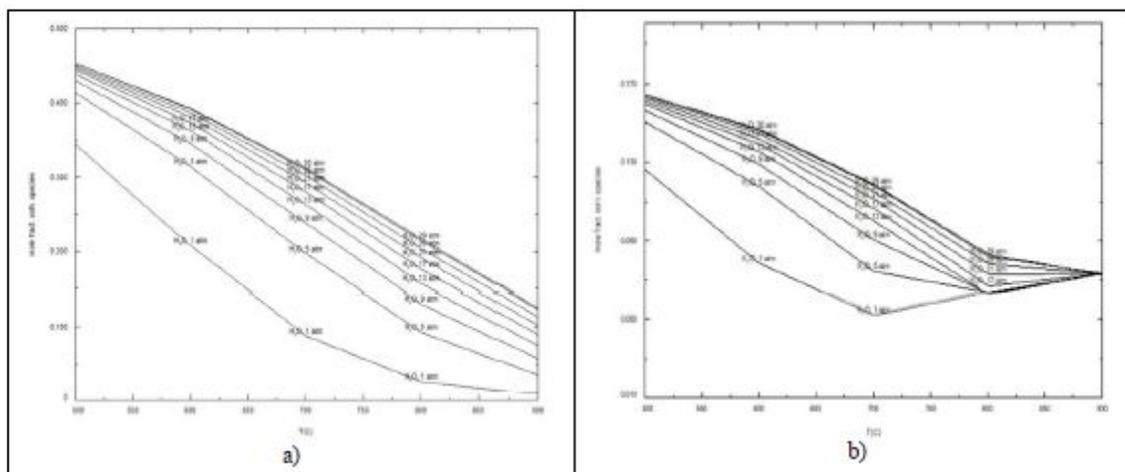


Fig.3 Formation of H₂O vapor at variable pressure and temperature. a) for system 1 et b) for system 2

3 Formation of carbon dioxide (CO₂)

It can be seen in Figure 4-a and 4-b that the amount of CO₂ resulting from the chemical reaction increases with the increase in pressure and decreases with the increase in temperature. This is therefore the reverse behavior of the CO formation described above. Figure 4-a shows that system 1 emits CO₂ at a low molar proportion (less than 16%). Thus, without the addition of reagent CO₂, the amount of CO₂ produced by the reaction (equation 4) remains relatively low. This could be interesting for a DCFC because if there is less CO₂ then less carbon monoxide will be produced (equation 8) and the conversion efficiency of the cell will be higher. Figure 4-b indicates that considering a pressure of 1atm and a temperature of at least 700°C, the addition of a mole of CO₂ as a reagent in system 1 (equation 6) produces approximately 0.4 moles of CO₂. Thus 0.6 moles of CO₂ can be consumed to produce water vapor and CO according to equation 10.

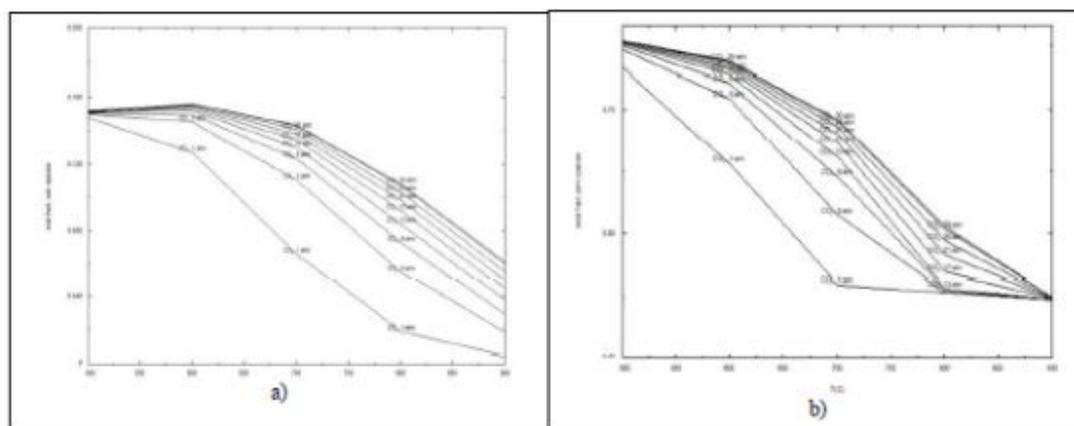


Fig.4 Formation of CO₂ gas at variable pressure and temperature. a) for system 1 et b) for system 2

Two spontaneous transformations are possible to produce CO₂ (equations 11 and 12). However, the chemical reaction according to equation 11 seems probable because with the increase of the temperature the variation of enthalpy of this reaction only decreases towards a state more in more spontaneous (figure 5-a). On the other hand, figure 5-b shows that the enthalpy variation of the chemical reaction according to equation 12 increases to reach a positive value from 850°C, this transformation evolves towards a state not spontaneous. Moreover, for a given temperature, the enthalpy variation of reaction 11 is always more negative than that of equation 12.

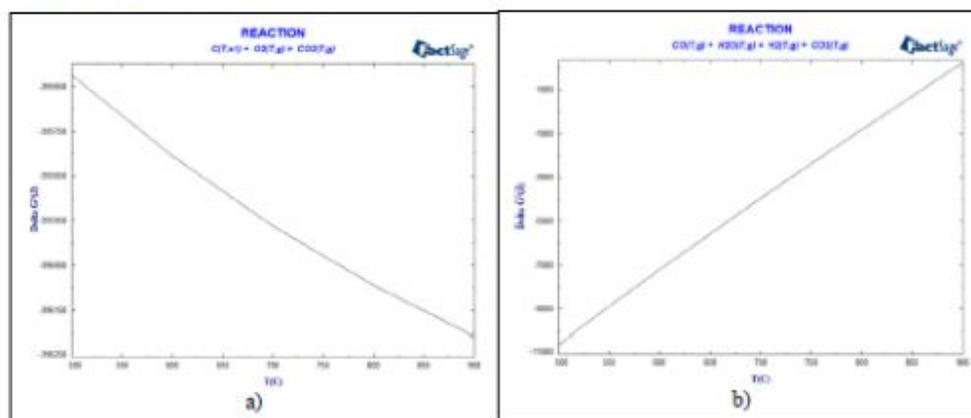
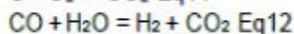
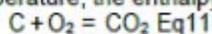


Fig.5 Gibbs free enthalpy change as a function of temperature. a) is for the reaction $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ et b) corresponds to the reaction $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

4 Formation of dihydrogen (H₂)

Note that hydrogen is produced with or without the addition of CO₂. The mole fraction of hydrogen in the mixture decreases with increasing pressure. Figures 6-a and 6-b show a peak of hydrogen production at 700°C under 1atm, the values of which are respectively 176mmol of H₂ (55% of the gas mixture) and 89 mmol of H₂ (9% of gas mixture). By comparing the two systems (figures 6-a and 6-b), we see that the addition of CO₂ has the effect of reducing the production of hydrogen. We have seen previously that the production of CO gas becomes significant from 700°C. Thus, the hydrogen and carbon monoxide produced can subsequently be electrochemically

consumed in a cell and form the water vapor in the anode chamber. This water vapor can help the steam reforming reaction to occur [19] and increase the performance of the DCFC.

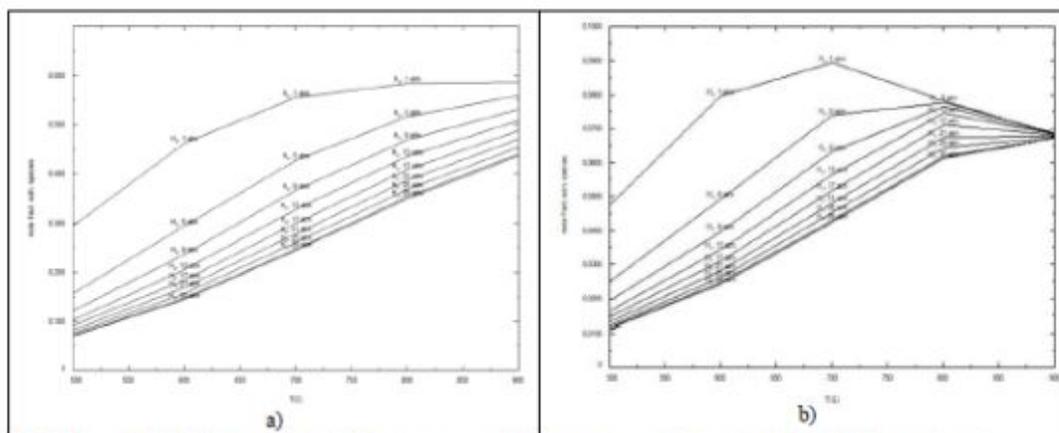


Fig.6 Formation of H₂ gas at variable pressure and temperature. a) for system 1 et b) for system 2

However, no actual experiments have been reported on the effect of the water vapor produced in the anode chamber on the performance of a DCFC cell. A study should be carried out to understand on the one hand whether the decrease in direct carbon fuel cell efficiency is linked to the presence of water vapor (deactivation of the anode) and on the other hand if the presence of water vapor is more beneficial by reacting with CO to produce hydrogen and carbon dioxide.

5 Formation of methane (CH₄)

It can be seen in Figure 7-a and 7-b that the amount of CH₄ resulting from the chemical reaction increases with the increase in pressure and decreases with the increase in temperature. We can assume that carbon and hydrogen react spontaneously between 500°C ($\Delta G = -5\text{kJ}$) and 525°C ($\Delta G = -2.4\text{kJ}$) to form methane (equation 13). It is also possible that hydrogen reacts with carbon monoxide to form methane according to equation 14. In figure 7-b the quantity of methane (CH₄) produced is low (0.9 mol% at 600°C under 30atm) since the addition of CO₂ has the effect of reducing the production of hydrogen then the quantity of methane is also reduced.

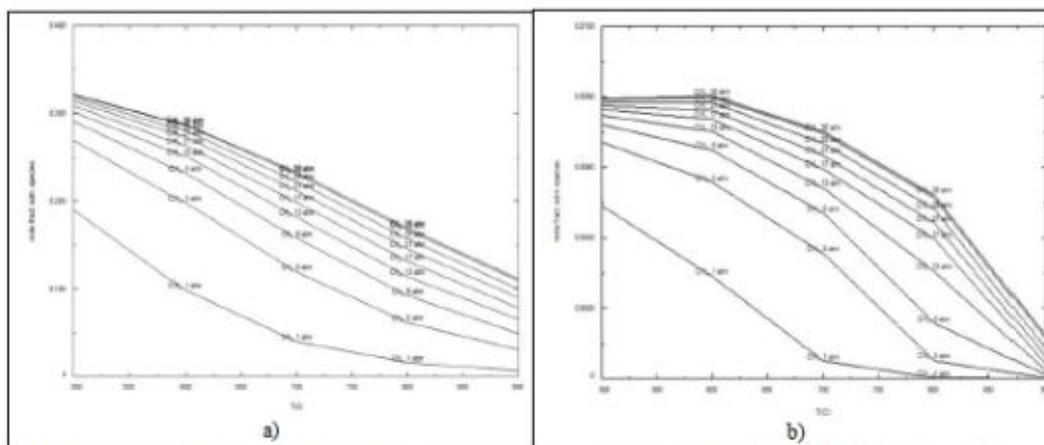
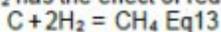
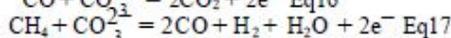
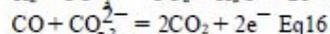
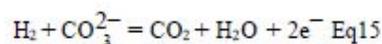


Fig.7 Formation of CH₄ gas at variable pressure and temperature. a) for system 1 et b) for system 2

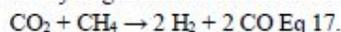
Discussions

2 Some criteria for the development of an MC-LFC or DCFC stack

Previous studies [20, 21] have indicated that the additional gases (CO , H_2 , and CH_4) which are formed in the anode compartment of a cell can electrochemically oxidize at the anode of the cell and thus produce additional electrons through the following reactions:



The methane present in the anode compartment and meeting the carbon dioxide produced at the anode at high temperature, could undergo an internal reforming reaction (conversion of the hydrocarbon into hydrogen at the anode of the MC-LFC (Molten Carbonate - Lignin Fuel Cell ou DCFC). Internal reforming is generally performed using nickel-based anodes to catalyze endothermic reforming reactions. According to several authors [22, 23,24, 25, 26] the reforming of methane by CO_2 produces hydrogen and carbon monoxide through the following reaction:



However, Eom et al [5] also carried out a study on a DCFC fuel cell (62:38 mixture of Li_2CO_3 and K_2CO_3) powered by three coal-based fuels (Shenhua coal, Adaro coal, and Openblue coal) which differ according to their chemical composition (C, H, O, N and S). They noticed that volatile gases negatively affect the performance of DCFC as their concentration increases. By comparing the performance of the DCFC cell for these three types of fuel, we can observe that the cell (with the Openblue coal fuel) which gave off the most volatile gas (CO , CH_4 , and H_2) had the lowest power density. We estimate a decrease of 20 mW/cm^2 compared to the cell which had a reduced gas volume (Adaro coal).

In fact, for the anodic reaction (equation 1) to be favorable, it would be necessary to minimize the chemical reactions which generate the formation of gases (H_2 , CO , H_2O , and CH_4); which can cause a drop in the power of the MC-DCFC during operation. Thus, it is necessary to introduce CO_2 into the anode chamber to reduce the formation of water vapor, hydrogen, and methane. Paradoxically, this water vapor also promotes steam reforming (equation 14). The pressure can be fixed at 1atm if the operating temperature is below 600°C . Under these operating conditions, CO production would be reduced. We note that System 2 will be more suitable for developing a DCFC molten carbonate cell (MC-DCFC). In fact, in the design of such a cell, one must consider the configuration of the anode compartment where lignin (fuel) is continuously supplied and where carbon dioxide (CO_2) is formed. If the operating conditions of the cell are optimized, the gas in the anode compartment of the MC-DCFC cell will then be composed of CO_2 with traces of H_2 , CO , CH_4 , H_2O . CO_2 gas is less soluble in molten carbonates [27, 28], it will direct through the electrolyte to the cathode where it can be reduced in the presence of oxygen to ensure the cathodic reaction of equation 2.

In addition, we also observe that the minimum quantity of water in system 1 is reported at 900°C while for system 2 it is reported at 700°C . Indeed, the minimum amount of water vapor produced is influenced by the presence of H_2 and CO_2 . If the amount of H_2 increases and that of CO_2 decreases, then less water vapor is produced. At 700°C , the production of H_2 is greater and that of CO_2 is lower for system 2, therefore, the amount of water vapor becomes lower. The amount of water vapor in System 1 decreases with increasing temperature; it reaches a minimum at 900°C . At this same temperature the quantity of H_2 is greater and that of H_2O lower.

The addition of CO_2 in system 1 to obtain system 2 changes the equilibria thus causing the minimum quantity of H_2O to shift from 900°C (system 1) to 700°C (system 2). If the effect of water vapor on the performance of the DCFC battery is very negative, then it would be necessary to minimize its production by opting for an operating temperature that does not exceed 700°C .

1 Nature of the chemical transformation of system 2 and system 1

System 2 under constant pressure (1atm) seems to respond favorably to an MC-DCFC so it is also important to know the nature of the chemical transformation of this system. Since the transformation of system 2 takes place at constant pressure without any exchange of work with the exterior, the change in enthalpy Δ_rH of this system is equal to the amount of heat exchanged with the exterior. Thus, Table 9 indicates the change in enthalpy of this transformation (or quantity of heat exchanged), the change in free enthalpy and the change in entropy of system 2 as a function of the reaction temperature under the constant pressure of 1atm.

The enthalpy change of the reaction is either positive or negative (Table 9). Indeed, the transformation which occurs for this system 2 (equation 8) can provide the heat (exothermic transformation) between 500°C and 600°C or can absorb thermal energy from 700°C (endothermic transformation). In other words, it is possible to simultaneously produce heat and electricity using the elements of System 2 in a fuel cell with a temperature of operation below 700°C at a pressure of 1atm. Table 9 indicates that the change in free enthalpy is always negative. At 500°C and 600°C, the change in the enthalpy of transformation Δ_rH is negative and the change in entropy Δ_rS is positive, so these two terms contribute to reducing the free enthalpy G. This means that in this condition, system 2 evolves spontaneously in the direct direction of the reaction in favor of the gases formed (CO, CO₂, CH₄, H₂O, H₂). However, between 700°C and 900°C the two terms Δ_rH and Δ_rS are greater than zero, enthalpy contributes to increasing G and entropy contributes to decreasing G. In the latter case, the temperature has a very important impact on the direction of the process. We, therefore, find that the direct sense of the spontaneous process of system 2 is that in which the lignin is oxidized and corresponds to the anode compartment of the MC-DCFC cell under a temperature below or equal to 600 °C and a pressure of 1atm.

If we consider the system 1 then the quantity of heat produced per mole (negative sign) and the quantity absorbed (positive sign) per mole as a function of the reaction temperature under a constant pressure of 1 atm are shown in Table 10. It is observed as well as the variation of Gibbs enthalpy is always negative (the reaction is spontaneous and proceeds in the direct direction). However, the enthalpy variation of the reaction is negative between 500°C and 800°C and positive at 900°C. We can then say that the transformation that occurs for this system 1 (equation 8) supplies thermal energy (Exothermic) and then absorbs energy at 900 °C.

Since the Gibbs free enthalpy change of system 2 is greater than that of system 1 then the amount of recoverable energy for System 2 will be greater. Indeed, if we assume that the DCFC is reversible then the electrical work provided by the Fuel cell to the external environment will be more abundant for system 2 compared to that of system 1. In summary, the electrical work provided by the MC battery -LFC is more important if the battery approaches an operation integrating the system 2.

Table 9. The changes in enthalpy of transformation (Δ_rH), free enthalpy (Δ_rG) and entropy (Δ_rS) of system 2 as a function of the reaction temperature

T (°C)	Δ_rH (kJ/mol)	Δ_rG (kJ/mol)	Δ_rS (J/mol.K)
500	-73,15	-399,28	163,50
600	-26,00	-460,30	220,50
700	33,45	-528,20	285,51
800	79,20	-601,46	330,63
900	118,26	-678,23	365,34

Table 10. The changes in enthalpy of transformation (Δ_rH), free enthalpy (Δ_rG) and entropy (Δ_rS) of system 1 as a function of the reaction temperature

T (°C)	Δ_rH (kJ/mol)	Δ_rG (kJ/mol)	Δ_rS (J/mol.K)
500	-98.97	-282.76	110.75
600	-76.73	-315.83	137.74
700	-50.41	-351.70	166.25
800	-5.10	-391.66	210.96
900	30.67	-434.95	242.76

Conclusion

The FactSage software package has made it possible to determine the composition and the nature of the reaction products which are likely to form chemically by introducing lignin into a molten carbonate electrolyte. We have noticed through System 2 that the addition of CO₂ has the effect of reducing the production of dihydrogen, water vapor, and methane. Temperature and pressure contribute enormously to the formation of these different gases. At 500°C, the amount of CO produced is relatively low (less than 10 mol%) regardless of the pressure variation. Thus, for the development of an MC-DCFC stack, whose excessive production of CO, H₂, and H₂O can lead to a loss of efficiency of the direct conversion of lignin to electricity, then it is advisable to operate the stack at temperatures below 550°C under pressure varying from 1atm to 30atm and consider entry of CO₂ gas into the anode chamber. The need to decrease the temperature may reduce the formation of some gases but could also increase the anodic and cathodic overvoltage on most electrode materials. Hence the idea of developing new anode and cathode materials to compensate for these drops in performance and to optimize the operating conditions of pressure and temperature. Thus, an electrochemical analysis is more than necessary to consolidate the parameters of operation and functioning of MC-DCFC. This is the next step in this work.

Abbreviations

DCFC, Direct carbon fuel cell; MC-DCFC, molten carbonate and lignin fuel cell; FTsalt, Fact salt database; FactPS, Fact pure substances database; ELEM, FactSage elements database.

Acknowledgements

None.

Funding

This research was funded by the Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry Polytechnique Montréal.

Availability of material

software used for this article are available from the public at the website of http://www.factsage.com/FSDL_FactSage72.htm

Authors' contributions OS conceived of the study, coordinated this research. ULC carried out data analysis and drafted the manuscript. KO participated in research coordination. The authors read and approved the final manuscript.

Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

Consent for publication

Not applicable.

Ethics approval and consent to participate

Not applicable.

Author details

1 Laboratoire de Nouveaux matériaux pour l'énergie et l'électrochimie Département de Génie Chimique, Polytechnique Montréal.

References

- [1] E. K. Lee et al., "Performance enhancement of molten carbonate-based direct carbon fuel cell (MC-DCFC) via adding mixed ionic-electronic conductors into Ni anode catalyst layer," *J. Power Sources*, vol. 386, p. 28-33, May 2018.
- [2] Chen, M., Wang, C., Niu, X., Zhao, S., Tang, J., & Zhu, B. (2010). Carbon anode in direct carbon fuel cell. *International journal of hydrogen energy*, 35(7), 2732-2736.
- [3] Kouchachvili, L., & Ikura, M. (2011). Performance of direct carbon fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, 36(16), 10263-10268.
- [4] Jiang, C., & Irvine, J. T. (2011). Catalysis and oxidation of carbon in a hybrid direct carbon fuel cell. *Journal of Power Sources*, 196(17), 7318-7322.
- [5] Eom, S., Ahn, S., Rhie, Y., Kang, K., Sung, Y., Moon, C., ... & Kim, D. (2014). Influence of devolatilized gases composition from raw coal fuel in the lab scale DCFC (direct carbon fuel cell) system. *Energy*, 74, 734-740.
- [6] Hao, W., He, X., & Mi, Y. (2014). Achieving high performance in intermediate temperature direct carbon fuel cells with renewable carbon as a fuel source. *Applied energy*, 135, 174-181.
- [7] Lima, R. B., Raza, R., Qin, H., Li, J., Lindström, M. E., & Zhu, B. (2013). Direct lignin fuel cell for power generation. *RSC advances*, 3(15), 5083-5089.
- [8] Thakur, V. K., Thakur, M. K., Raghavan, P., & Kessler, M. R. (2014). Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1072-1092.
- [9] G. Sarlos, P.-A. Haldi et P. Verstraete, *Systèmes énergétiques: Offre et demande d'énergie: méthodes d'analyse* vol. 21: PPUR presses polytechniques, 2003.
- [10] Zhao, X., & Zhu, J. (2016). Efficient Conversion of Lignin to Electricity Using a Novel Direct Biomass Fuel Cell Mediated by Polyoxometalates at Low Temperatures. *ChemSusChem* 2016, 9, 197-207; 13 p., 197-207.
- [11] Adler, E. (1977). Lignin chemistry—past, present and future. *Wood science and technology*, 11(3), 169-218.
- [12] Faulon, J. L., & Hatcher, P. G. (1994). Is there any order in the structure of lignin? *Energy & Fuels*, 8(2), 402-407.
- [13] Bale, C. W., Béliste, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., ... & Van Ende, M. A. (2016). Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad*, 55, 1-19.

- [14] Widyawati, M., Church, T. L., Florin, N. H., & Harris, A. T. (2011). Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis within situ carbon dioxide capture using calcium oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4800-4813.
- [15] G. J. Janz et al., "EUTECTIC DATA: safety, hazards, corrosion, melting points, compositions, and bibliography," Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, NY (USA). Cogswell Lab., 1976.
- [16] Elleuch, A., Yu, J., Boussetta, A., Halouani, K., & Li, Y. (2013). Electrochemical oxidation of graphite in an intermediate temperature direct carbon fuel cell based on two-phases electrolyte. *international journal of hydrogen energy*, 38(20), 8514-8523.
- [17] Wu, W., Zhang, Y., Ding, D., & He, T. (2018). A high-performing direct carbon fuel cell with a 3D architected anode operated below 600 C. *Advanced Materials*, 30(4), 1704745.
- [18] Giddey, S., Badwal, S. P. S., Kulkarni, A., & Munnings, C. (2012). A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(3), 360-399.
- [19] Elleuch, A., Halouani, K., & Li, Y. (2015). Investigation of chemical and electrochemical reactions mechanisms in a direct carbon fuel cell using olive wood charcoal as sustainable fuel. *Journal of Power Sources*, 281, 350-361.
- [20] Siengchum, T., Guzman, F., & Chuang, S. S. (2012). Analysis of gas products from direct utilization of carbon in a solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 213, 375-381.
- [21] Hemmes, K., & Cassir, M. (2011). A theoretical study of the carbon/carbonate/hydroxide (electro-) chemical system in a direct carbon fuel cell. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 8(5).
- [22] Fuente-Cuesta, A., Jiang, C., Arenillas, A., & Irvine, J. T. (2016). Role of coal characteristics in the electrochemical behaviour of hybrid direct carbon fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 9(9), 2868-2880.
- [23] Tu, B., Yin, Y., Zhang, F., Su, X., Lyu, X., & Cheng, M. (2020). High performance of direct methane-fuelled solid oxide fuel cell with samarium modified nickel-based anode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(51), 27587-27596.
- [24] Murray, E. P., Tsai, T., & Barnett, S. A. (1999). A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. *Nature*, 400(6745), 649-651.
- [25] Appleby, A. J., & Van Druen, C. (1980). Solubilities of oxygen and carbon monoxide in carbonate melts. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(8), 1655.

**ANNEXE B ARTICLE 2 : DEVELOPMENT OF MOLTEN CARBONATE
FUEL CELL BASED ON LIGNIN FUEL CONSUMPTION (MC-LFC):
CORRELATION BETWEEN MODELING AND EXPERIMENTAL RE-
SULTS.**

Submitted to Journal of New Materials for Electrochemical Systems.

Submission ID: 16519

Date : 2022-07-29

Development of molten carbonate fuel cell based on lignin fuel consumption (MC-LFC): Correlation between modeling and experimental results.

UL Compaore ⁺, O. Savadogo ^{+*}, and ML Doumbia ⁺⁺

⁺Laboratory of New Materials for Energy and Electrochemistry-Chemical Engineering
Department, Polytechnique Montréal

⁺⁺ Department of Electrical Engineering and Computer Engineering, the University of
Quebec at Trois-Rivières

*oumarou.asavadogo@polymtl.ca

I. → Summary¶

In this work, a 3D model of a single cell MC-LFC (molten carbonate fuel cell with lignin consumption) supported by an anode (Ni) and a cathode (NiO) was developed and compared against experimental data obtained on different DCFC cells. COMSOL Multiphysics 4.3a software was used for the generic modeling of the MC-LFC stack, as it is a flexible tool, able to handle different physical approaches. The model developed includes the following processes: electronic and ionic charge balance (Ohm's law), Butler-Volmer charge transfer kinetics, diffusion gas flow in porous electrodes (Brinkman's equations), gas-phase mass balances in fuel and oxygen distribution channels, and porous electrodes (Maxwell-Stefan diffusion and convection). A parametric analysis was performed to evaluate the effect of some important parameters, such as material properties, geometric characteristics, pressure, and temperature, on cell performance. This is one of the biggest advantages of simulation over experimental methods, where changing specific parameters and geometry would require a greater investment of cost and time. The results show that for a better performance of the MC-LFC cell, the exchange current density in the anode and cathode compartment must be respected in the interval $[0.075 \text{ A/m}^2, 0.75 \text{ A/m}^2]$ and $[1.58 \text{ A/m}^2, 15.8 \text{ A/m}^2]$. The electrical conductivity of the electrolyte, anodic and cathodic materials can be respectively in the interval $[26 \text{ S/m}, 265 \text{ S/m}]$, $[25 \text{ S/m}, 250 \text{ S/m}]$ and $[19 \text{ S/m}, 60 \text{ S/m}]$.¶

It is also noted that the increase in temperature from 700K to 1000K generates a drop in the maximum power density of the battery (approximately 1500 mW/cm^2 to 1260

mW/cm²). It is in every interest to operate the battery MC-LFC under a temperature of 500°C. It is also noted that the molar concentration of CO₂ and O₂ in the cathode compartment must be controlled (i.e., respectively less than 5 mol/m³ and 10 mol/m³). A porosity of 0.2 with a permeability of 10⁻¹² m² or porosity of 0.4 with a permeability of 10⁻⁹ m² is suitable for the MC-LFC pile because the variation of these parameters does not lead to considerable change on the polarization curve. Current and voltage measurements of a typical MC-LFC cell using two types of lignin (kraft and organosolv) were made using the potentiostat. The results show that kraft lignin is more suitable for the MC-LFC stack compared to organosolv lignin. Therefore, the composition, functional units, and structure of lignin exert a major influence on the reactivity of lignin in the MC-LFC stack.

I. Introduction

Nowadays, the availability of resources, the efficiency of production sources, and environmental impacts are essential factors for the development of any energy system [1]. Fuel cells have the advantage of efficiently converting chemical energy into electrical energy without being limited by the theoretical efficiency of Carnot [2]. They also have the merit of less polluting the environment [3]. Since the fuel cell was discovered by William Grove in 1839, a variety of fuel cells have been developed over time using gas (hydrogen, methane), liquid (methanol, ethanol), and solid (carbon) as fuel [4-10]. Hydrogen fuel cells have the particularity of being technically mature and are beginning to integrate more into the field of the human activities transport [11]. Nevertheless, researchers are increasingly focusing their attention on the carbon consumption fuel cell (DCFC) which has a theoretical energy efficiency of 100% and whose prototype was established by Jacques [12] more than 100 years ago—~~a hundred years~~. In 2007, Cao et al. [7] summarized the fundamental development of DCFC technology. In 2009, a review article by Cooper and Selman [13] explained the possible reaction mechanisms of carbon oxidation in molten carbonate fuel cells. In 2012, Giddey [14] summarized recent advances and technical challenges in DCFC technology, and discussed the future of this technology. After this article, Rady and his team [15] introduce different types of DCFC systems along with a discussion of the reaction mechanism. They focused on the properties of carbonaceous fuels and the analytical techniques of analysis for the application of a DCFC cell. Gür [16]

provided a mechanistic insight into the different modes of solid fuel and oxygen delivery to the electrochemical reaction site using several DCFC system approaches. He also demonstrated the mechanism of carbon conversion to achieve efficient oxidation using a variety of DCFC systems on a fundamental basis [17]. Zhou and Al. [18] summarized anode materials for DCFCs with the major challenge of fundamental understanding of materials science and engineering for the development of anodes. Cao and Al [19] gave a good overview of the evolution of DCFCs in recent years by discussing the fundamental understanding of the mechanisms and steps limiting the rate of carbon conversion. Despite these multiple efforts, the development of this technology remains relatively slow, with DCFCs facing difficulties in practical implementation and also in the choice of materials. It should be noted that the high resistance of the cell and the products formed during the reaction process with their structural and morphological changes are major drawbacks, resulting in unstable electrochemical power.

On the other hand, DCFCs are classified into three types according to the electrolyte used: molten hydroxide DCFC, molten carbonate DCFC, and solid oxide DCFC. The first type of DCFC cell had success through demonstration by Scientific Applications and Research Associates Inc (SARA) operating the cell in a humid atmosphere. However, it is still necessary to improve the stability of hydroxide caused by the high water concentration [20] for practical applications. Compared to hydroxides, molten carbonates offer higher conductivity, a suitable melting temperature range (the operating temperature range), and a good degree of stability in atmospheres containing CO_2 . Nevertheless, the oxidation of carbon at the anode is complex and constitutes a set of independent elementary reactions according to Cooper and Al [13]. The third type of DCFC uses a solid electrolyte (YSZ, GDC) and is suitable for temperature operating conditions generally between 700°C and 1000°C [21]. Carbon oxidation is assumed to be the main reaction at the anode in a solid oxide DCFC but the addition of catalyst causes other reactions to become more dominant causing a drop in performance [21]. A recent DCFC cell design combining solid oxide and molten carbonate has been developed under the name hybrid direct carbon fuel cell (HDCFC). The authors reported higher power density than conventional DCFC batteries [22, 23]. However, the most experimentally studied DCFC prototypes to date are mostly powered continuously by fossil fuel [24-26]. More effort needs to be made to make DCFC

batteries operate efficiently at low temperatures and consume bio-based carbon to limit environmental impacts. To consider the requirements related to the environment and the drop in operating temperature, we propose to develop a new concept a of cell which fits into the category of DCFCs named MC-LFC (molten carbonate fuel cell). with lignin consumption).

The study and development of the MC-LFC battery must begin with an analytical study which consists of determining the variation in voltage and the predicted output power of the battery as a function of the current (or current density). The voltage-current relationship can be the subject of a predictive study based on the theoretical characteristics of electrochemical processes (charge transfer and matter transport). The purpose of this article is to use COMSOL software capabilities to study effect of various potential experimental parameters to predict the behavior of the power-current and voltage-current characteristics, considering the dependence of these on various physicochemical parameters (conductivity, porosity, diffusion coefficient) and operating conditions (temperature and pressure). For a such complex system, modelling is very useful and may help to identify key experimental conditions for experimentations. However, any modeling suffers from very important limits and ignoring them exposes us to potentially non relevant results. The Comsol's ability to predict stack performance is related to the necessity to simplify the complexity of the real energy unit. Accordingly approximation must be made in order to facilitate calculations. Thus, to be certain that the modelling results fit well the real behavior of the system, we may make experimental results an correlate them to results predicted from simulation.

II. Methods

1) Choice of MC-LFC stack components

We call MC-LFC (in English Molten Carbonate Lignin Fuel Cell) and not DCFC (in English Direct Carbon Fuel Cell) because it is the molten lignin and carbonate which are used respectively as fuel and electrolyte for this cell concept. Thus, from the acronym MC-LFC the cell is directly classified according to the type of ionic conductor and the fuel used. Each component of the MC-LFC stack plays a very specific role and contributes in one way or another to the proper functioning of the stack.

The electrolyte must have a high ionic conductivity. Molten salts in general exhibit this essential property; their composition and their nature can greatly contribute to reducing the parasitic effects affecting the performance of the cell such as the dissolution of the cathode material [27]. Studies [28, 29] have demonstrated that a eutectic mixture of molten carbonates allows increased fluidity of the carbon inside the anode chamber and its transfer into the active electrochemical zone; where electro-oxidation reactions take place. Chunlin and his team [30] affirm experimentally that the addition of 5% by mass of Rb_2CO_3 or 5% by mass of Cs_2CO_3 lowers the melting point of carbonates (Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3) of 30°C . Kushashvili [24] used a ternary carbonate mixture with a composition of 43.4 mol% Li_2CO_3 , 31.2 mol% Na_2CO_3 and 25.4 mol% K_2CO_3 with 20% additional Cs_2CO_3 and the cell performed well under an operating temperature of 700°C . Vutetakis [25] used a 32.1 Li_2CO_3 / 34.5 K_2CO_3 / 33.4 Na_2CO_3 ternary carbonate in a carbon-fired DCFC and was able to operate the cell at a temperature as low as 500°C . All these studies are interesting because they show that the composition of the molten carbonate electrolyte is the important factor which makes it possible to reduce the operating temperature and to increase the stability of the battery. For decades, Janz and his team [31] reported a melting point temperature of 422°C of a molten carbonate mixture Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Cs_2CO_3 whose molar proportions are respectively 43.5%, 41.5% and 15%. In our analysis, the Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Cs_2CO_3 mixture is used as an ionic conductor in the same proportions as those of Janz. In short, the use of molten carbonate has a number of advantages; it has

good long-term stability with CO_2 gas [32], it can catalyze the oxidation of carbon [33] and it has an interesting ionic conductivity [34].

The anode material must mainly act as a catalyst to facilitate rapid oxidation of the carbonaceous fuel. Nickel metal is generally used as the anode in the DCFC cell because of its high electrical conductivity ($\sim 10^6$ S/m), its ability to promote carbon oxidation and probably its relatively lower cost than platinum or vanadium. However, some researchers have looked into adding a nickel additive to improve cell performance. Thus, by adding lanthanum strontium cobaltite ferrite (mixed ionic and electronic conductor: LSCF) to the nickel anode, Eun-kyung and Sin - Ae [35] were able to obtain a power density of 111 mW/cm^2 and therefore twice as high as nickel alone. W.Hao [36] and his team were able to obtain a power density of 156 mW/cm^2 by developing a DCFC cell with NiO - SDC as the anode. Other researchers have studied the performance of a DCFC cell under a temperature above 600°C using as anode materials NiO -YSZ [37], CuO - ZnO - SDC [38], CMF- NiO [39]. In this study, porous nickel is selected as material anodic.

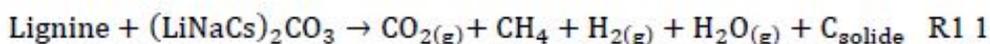
The cathodic materials used must have high electronic conductivity, high mechanical strength and less soluble in molten salt. Nickel oxide is generally used because species (Li, Na...) from the molten salt electrolyte can be incorporated into the NiO crystal structure and create positive holes. It will thus be said that the conductivity of NiO depends strongly on the existence of defects in the crystal; it increases with the incorporation of species such as lithium in the nickel oxide [40]. Note, however, that some authors have used LSCF [61], Ni-CeO₂ [41], GDC/LSCF [42] as the cathode in the DCFC stack operating at temperatures above 600°C . Since nickel oxide is stable (low dissolution) in DCFC cell, then it is considered as cathode material for MC-LFC cell.

Various carbonaceous fuels have previously been used in the DCFC cell. These are graphite, carbon black, coal, petroleum coke, biomass (bamboo and waste paper [36], lignin [43], apple, sunflower, pine and willow). Lignin in particular is considered one of the most viable biopolymers in the world, green carbon precursors [44] and abundant (about 50 million tons per year of lignin produced worldwide). In addition, it has a calorific value (i.e. 26.63 MJ/kg) [45] interesting for use as a reagent in the fuel cell (DLFC). Substituting

fossilized carbon (coal, hard coal, petroleum coke, etc.) generally used in the DCFC fuel cell with lignin (biosourced carbon) describes the choice of fuel in this work.

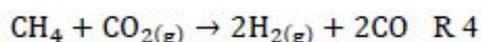
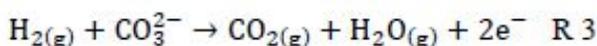
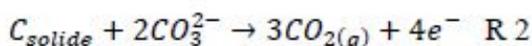
2) Proposal of a reaction mechanism for the MC-LFC stack

We demonstrated in a previous study that the use of lignin as fuel in a DCFC fuel cell can generate several types of gas (mainly CO_2 , CO , H_2 , H_2O) depending on the temperature (773K-1273K) and operating pressure (1atm-30atm). Considering a pressure and an operating temperature of the MC-LFC stack of 1 atm and 800K, the gases likely to be released by chemical transformation are mainly H_2 , H_2O , CH_4 and CO_2 . Thus lignin can decompose in the presence of molten carbonate according to the following reaction:

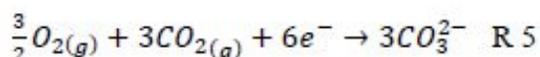


From reaction R1, the following electrochemical reactions are proposed for the MC-LFC cell:

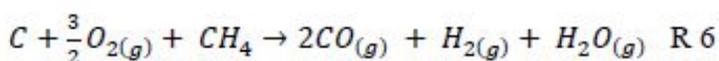
Anode reaction



Cathode reaction



Assuming that the CO_2 emitted in the anode compartment is totally consumed at the cathode then the overall reaction is written:



The equilibrium potential of the overall reaction noted E_T^0 (i.e. 0.96V) can be deduced according to the expression:

$$E_T^0 = -\Delta G_T^0 / (6F) \quad (1)$$

where ΔG_T^0 is the Gibbs free energy at the temperature of 800K and the pressure of 1atm whose value is equal to -560kJ .

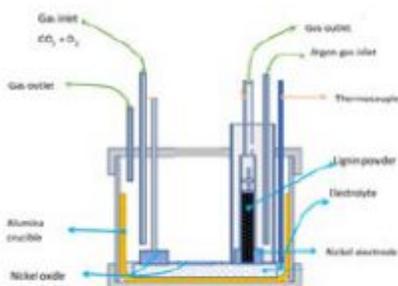


Figure 1: Simplified diagram of the MC-LFC stack.

Figure 1 shows a simplified diagram of an MC-LFC fuel cell consisting of an ionic conductor based on molten carbonate Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - Cs_2CO_3 which can ionize under the effect of temperature and conduct the anions CO_3^{2-} from the cathode to the anode. At the anode, the lignin is first decomposed in the presence of molten carbonate to release gases (R1). Thereafter, an electro-chemical oxidation takes place, the carbon and the hydrogen react with the carbonate ions CO_3^{2-} to produce electrons which will circulate through the external circuit and this is accompanied by a release of water vapor and of CO_2 gas at the anode (R2 and R3). Finally, an endothermic chemical reaction ($\Delta H=75$ kJ/mol) is observed which produces synthesis gases such as hydrogen and carbon monoxide thanks to the presence of methane and carbon dioxide (R4). At the cathode oxygen reduction takes place, the oxygen molecules capture the oxidant CO_2 produced at the anode and the electrons arriving from the external circuit to regenerate the anions CO_3^{2-} . The reaction produces heat and the excess non-recoverable CO_2 is released into the environment. Energy is then available at the terminals of the battery and can be used to supply a load.

3) Configuration of the MC-LFC model with the Comsol software

a) Description of model and parameters

To model the MC-LFC cell with COMSOL, we made two porous electrodes (Ni and NiO) and an electrolyte ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Cs}_2\text{CO}_3$) sandwiched in the middle of these electrodes (figure 2).

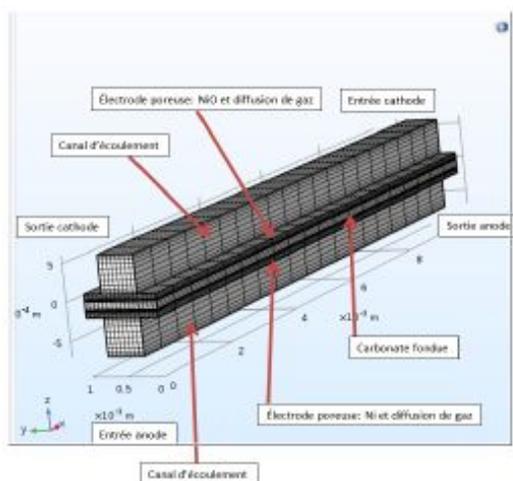


Figure 2: Geometry of the MC-LFC elementary cell, with the anode at the bottom and the cathode at the top.

Fuel is fed into the anode via a gas distribution channel produced according to reaction R1. Oxygen and CO_2 are also distributed through a channel on the cathode side. The circulation of the gases at the inlet of the anode and at the inlet of the cathode takes place against the current. The different variables that are considered to control the parameterization of the model are summarized in Table 1.

Table 1: Adjustment parameters used in the simulation

Symbol	Settings	Values	Sources
T	Operating temperature [degC]	525	-
p_atm	Atmospheric pressure [atm]	1	-
R	gas constant [J/ mol.K]	8,314	-
$\rho_{\text{electrolyte}}$	Density of the molten carbonate mixture (LiNaCs) 2 CO_3 [g/m ³]	2.80x10 ⁶	-
K_B	Back-reaction pre-exponential factor [A/m ²]	5.8x10 ⁹	[46]
E_B	Back reaction activation temperature [K ⁻¹]	22175	[46]
i_{oc}^0	Concentration-independent exchange current density [A/m ²]	500	[47]
R_1	Power of CO ₂ partial pressure in the cathode exchange current density	-1.25	[47]
R_2	Power of O ₂ partial pressure in the cathode exchange current density	0.375	[47]
Sa,a	Specific surface area, anode [1/m]	1e8	-
Sa,a	Specific surface area, cathode [1/m]	1e8	-
perm_a	Anode permeability [m ²]	1e-10	-
perm_c	Cathode permeability [m ²]	1e-10	-
kseff_a	Solid effective conductivity, anode [S/m]	2499	-
kseff_c	Solid effective conductivity, cathode [S/m]	1.9	[48]
kl	Electrolyte conductivity [S/m]	265	[49]
V_pol	Initial cell polarization [V]	0.05	-
w_h2ref	Inlet weight fraction, H2 at anode	0.03	-
w_ch4ref	Inlet weight fraction, CH4 at anode	0.18	-
w_co2ref	Inlet weight fraction, CO2a at anode	0.38	-
w_coref	Inlet weight fraction, CO at anode	0.04	-
w_h2oref	Inlet weight fraction, H2O at anode	0.36	-
w_cref	Inlet weight fraction, C at anode	0.26	-
w_o2ref	Inlet weight fraction, O2 at cathode	0.69	-
w_co2ref	Inlet weight fraction, CO2 at cathode	0.31	-

vco ₂	Kinetic volume, CO ₂	26.9e-6	[50]
vco	Kinetic volume, CO	18.9e-6	[50]
vh ₂	Kinetic volume, H ₂	6e-6	[50]
vo ₂	Kinetic volume, O ₂	16.6e-6	[50]
vch ₄	Kinetic volume, N ₂	24.42e-6	[50]
vh ₂ o	Kinetic volume, H ₂ O	12.7e-6	[50]
cv	Kinetic volume, C	16.5e-6	[50]
W_channel	Gas flow channel width [m]	0.5e-3	-
W_rib	Rib width [m]	0.5e-3	-
H_gde	Gas diffusion electrode thickness [m]	1e-4	-
H_electrolyte	Electrolyte thickness [m]	1e-4	-
H_channel	Gas flow channel height [m]	0.5e-3	-
L	Flow channel length [m]	10e-3	-
i _{0,a}	Exchange current density, anode [A/m ²]	0.0075	-
i _{0,c}	Exchange current density, cathode [A/m ²]	1580	-
ρ _{electrolyte}	Density of the molten carbonate mixture (LiNaCs) CO ₂ (g/m ³)	2.80x10 ⁶	[51]

Some parameters are set in accordance with the literature [52, 53] such as dynamic viscosity (μ) of gases, permeability and porosity (Shenzhen LS Tape Products Co., Ltd). The dimensions (length, width and thickness) of the flow channel and the electrodes are arbitrarily chosen parameters. The conductivity, the molar fraction, the exchange current densities, the mass fractions, the concentrations of the chemical species and the effective diffusion coefficient of the species were the subject of calculation.

The mass fractions (w_k) of the chemical species involved in the oxidation-reduction reaction of the MC-LFC fuel cell are deduced from the formulation of equation 2 [51].

$$x_k = w_k \times \frac{M_{sum}}{M_k} \quad (2)$$

With M_k the molar mass of each of the components. The molar mass of the mixture M_{sum} is defined according to [25] by the following expression:

$$\frac{1}{M_{sum}} = \sum_{k=1}^4 \frac{w_k}{M_k} \quad (3)$$

The molar fraction of each gaseous species (x_k) in the anode compartment was determined in a previous study using the equilib module of the factsage software .

Table 2: mass fractions of gases generated by decomposition of lignin in the anode compartment

Anode				
Species	T(C)	P(atm)	$x_k(\%)$	$w_k(\%)$
H₂	500	1	29%	3%
CO	500	1	2%	4%
H₂O	500	1	34%	36%
CH₄	500	1	19%	18%
CO₂	500	1	15%	38%

The molar fractions of O₂ and CO₂ on the cathode side were determined by applying the law of definite proportions. Thus reaction 3.28 indicates that: 3/2 mol of O₂ reacts with 3 mol of CO₂. The ratio between the molar quantity of O₂ and the molar quantity of CO₂ entering into the composition of the carbonate ions is 1 to 2. The molar fractions (x_{O_2} and x_{CO_2}) can therefore be determined By solving the following system of equations:

$$\begin{cases} x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{CO_2}} \\ x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{O_2} + n_{CO_2}} \\ \frac{n_{O_2}}{n_{CO_2}} = \frac{1}{2} \end{cases} \quad (4)$$

The mass and molar fractions of the reactants (O₂ and CO₂) of the cathode compartment are displayed in table 3.

Table 3: mass fractions of gases at the entrance to the cathode compartment

Cathode				
Species	T(C)	P(atm)	$x_k(\%)$	$w_k(\%)$
O₂	500	1	34%	27%
CO₂	500	1	66%	73%

The active specific surface (S_a) of the nickel anode and nickel oxide represents the small fraction of the structure of the electrodes, which is accessible to the reactive species and this term is very important in the morphology of the electrodes and also influences strongly the resistance of the electrodes [54]. For the determination of the active surface, we considered the following approximation:

$$S_a = S_{a,a} = S_{a,c} = \rho_{electrode} \times A_s \quad (5)$$

With $\rho_{electrode}$ the density of porous nickel which is between 0.45~5 g/cm³ and A_s the specific surface area given by the manufacturer which is approximately 18 m²/g.

Dynamic viscosity

Frank M. White [55] published the dynamic viscosity of some fluids whose main gases present in the MC-LFC stack are shown in Table 3.10

Table 4: Dynamic viscosity of gases at 20°C and 1 atm

Gas	Dynamic viscosity [Pa.s]
H ₂	9.05 x 10 ⁻⁶
H ₂ O	1.02x10 ⁻⁵
CO ₂	1.48x10 ⁻⁵
CO	1.82 x 10 ⁻⁵
CH ₄	1.34 x 10 ⁻⁵
O ₂	2x10 ⁻⁵
air	1.8x10 ⁻⁵

Given that there is not a large variation in the dynamic viscosity of the gases according to Table 3.10, we make the assumption that the dynamic viscosity of the fluids in the two compartments is of the order of 10⁻⁵. It is known that the air of the terrestrial environment

in the vicinity of the ground is a homogeneous gaseous mixture. It is approximately composed of nitrogen, oxygen, carbon dioxide, water vapor and traces of hydrogen. Given that these gas mixtures are found in the MC-LFC stack, we have considered that the viscosity of the air is approximately equal to the viscosity of the gas mixture in the two compartments in order to simplify the calculation of the fluid flow rates for solve Brinkman's equation. According to tables published by Frank M. White [55] on the thermo-physical properties of fluids, the dynamic viscosity of air (μ in Pa.s) can be expressed as a function of temperature by the following expression:

$$\mu = 8,8848 \times 10^{-15} T^3 - 3,2398 \times 10^{-11} T^2 + 6,2657 \times 10^{-8} T + 2,3543 \times 10^{-6} \quad (6)$$

With T the temperature in Kelvin.

Applying the formula of Equation 3-67, we find the value of μ shown in Table 1.

b) Secondary Current Distribution Interface Setting

Volmer charge transfer kinetics describe the charge transfer current density. Expression 6 describes a charge transfer reaction according to the complete Butler- Volmer equation, where the anodic and cathodic terms of the current density expression depend on the local concentrations of the electro-active species at the surface of the electrode [56, 57]:

$$i_{loc} = i_{0,a} C_R e^{(\alpha_a F \eta_{act})/RT} - i_{0,c} C_O e^{(-\alpha_c F \eta_{act})/RT} = i_{0,a} \frac{c_R}{c_{R-ref}} e^{(\alpha_a F \eta_{act})/RT} - i_{0,c} \frac{c_O}{c_{O-ref}} e^{(-\alpha_c F \eta_{act})/RT} \quad (7)$$

With C_R and C_O dimensionless terms, describing the dependence on reduced and oxidized species in the reaction. The reference concentration of reductant R and oxidant O is calculated from equation 8.

$$c_{k-ref} = \frac{c_{tot} \times (w_k/M_k)}{(\sum_{j=1}^n w_j/M_j)} \quad (8)$$

Where w_k and M_k are respectively the mass fraction and the molar mass of species k. Note that c_{tot} is the total molar concentration whose expression is established according to equation 9.

$$c_{\text{tot}} = \frac{P_{\text{atm}}}{R \times T} \quad (9)$$

It is assumed that the charge transfer kinetics equation leading to the calculation of the local anode current density in the case of the MC-LFC cell is the following [56, 57]:

$$i_a = i_{0,a} \left(\left(\frac{c_{\text{CH}_4}}{c_{\text{CH}_4,\text{ref}}} + \frac{c_{\text{C}}}{c_{\text{C},\text{ref}}} \right) e^{(0,5F\eta)/RT} - \left(\frac{c_{\text{CO}}}{c_{\text{CO},\text{ref}}} + \frac{c_{\text{H}_2}}{c_{\text{H}_2,\text{ref}}} + \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{H}_2\text{O},\text{ref}}} + \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_2,\text{ref}}} \right) e^{(-1,5F\eta)/RT} \right) \quad (10)$$

Here $i_{0,a}$ is the anodic exchange current density (A/m^2), c_{CH_4} , c_{C} , c_{CO} , c_{H_2} , $c_{\text{H}_2\text{O}}$ and c_{CO_2} are respectively the molar concentration of methane, carbon, carbon monoxide, hydrogen and carbon dioxide (mol/m^3). $c_{\text{CH}_4,\text{ref}}$, $c_{\text{C},\text{ref}}$, $c_{\text{CO},\text{ref}}$, $c_{\text{H}_2,\text{ref}}$, $c_{\text{H}_2\text{O},\text{ref}}$ and c_{CO_2} are the reference concentrations (mol/m^3). Moreover, F is the Faraday constant (C/mol), R the gas constant ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$), T the temperature (K) and η the overvoltage (V). Thus, the current density (per unit volume) on the anode side is [57]:

$$j_a = S_{a,a} \times i_a \quad (11)$$

where $S_{a,a}$ is the active specific surface of the anode in m^{-1} . The active specific surface represents the small fraction of the structure of the electrodes, which is accessible to the reactive species and this term is one of the most important in the morphology of the electrodes and also strongly influences the resistance of the electrodes [54].

The exchange current density at the anode ($i_{0,a}$) is expressed according to the Arrhenius law [58] and can be written for the case of the MC-LFC cell as follows:

$$i_{0,a} = k_B e^{(-E_B/T)} = 6Fk_f(\rho_C^S) e^{(-E_f/RT)} = 6Fk_b(c_{\text{CO}}^S + c_{\text{H}_2}^S + c_{\text{H}_2\text{O}}^S) e^{(-E_b/RT)} - 6Fk_f(c_{\text{CH}_4}) e^{(-E_f/RT)} \quad (12)$$

To approximate the value of $i_{0,a}$ we use the expression of the exchange current density noted $i_{0,a1}$ from the work of Elleuch [58] expressed according to equation 13.

$$i_{0,a1} = k_B e^{(-E_B/T)} = 4Fk_f(\rho_C^S) e^{(-E_f/RT)} = 4Fk_b(c_{\text{CO}_2}^S) e^{(-E_b/RT)} \quad (13)$$

Where k_B and E_B (table 1) are taken from work by [46] using pure carbon as fuel, Ni as anode material and a Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 mixture as electrolyte.

By relating $i_{0,a}$ and $i_{0,a1}$ we get the following relationship:

$$\frac{i_{0,a}}{i_{0,a1}} = \frac{6Fk_f(\rho_C^S)e^{(-E_f/RT)}}{4Fk_f(\rho_C^S)e^{(-E_f/RT)}} = \frac{3}{2} \quad (14)$$

The value of $i_{0,a1}$ according to Elleuch [58] is equal to 0.005A/m^2 , it is by applying relation 9 that the value of $i_{0,a}$ for the case of the MC-LFC battery is indicated in table 1.

The charge transfer kinetics equation leading to calculate the local cathodic current density is the following [56, 57]:

$$i_c = i_{0,c} \left(e^{(3,5F\eta)/RT} - \left(\frac{c_{\text{O}_2}}{c_{\text{O}_2,\text{ref}}} + \frac{c_{\text{CO}_2}}{c_{\text{CO}_2,\text{ref}}} \right) e^{(-0,5F\eta)/RT} \right) \quad (15)$$

Where $i_{0,c}$ is the cathodic exchange current density (A/m^2).

Thus, the current density (per unit volume) on the cathode side is equal to:

$$j_c = S_{a,c} \times i_c \quad (16)$$

where $S_{a,c}$ represents the active specific surface of the cathode in m^{-1} .

To determine the exchange current density at the cathode, we based ourselves on the peroxide mechanism [47, 59]:

$$i_{0,c} = i_{0c}^0 \times (P_{\text{CO}_2,c})^{R_1} \times (P_{\text{O}_2,c})^{R_2} \quad (17)$$

The values i_{0c}^0 , R_1 and R_2 are in table 1 taken from [47]. Note that $P_{\text{CO}_2,c}$, $P_{\text{O}_2,c}$ are the partial pressures of the gases on the cathode side. Assuming that the total pressure at the entrance to the cathode compartment is equal to 1, then the relation linking the partial pressures of the gases can be summed up in equation 18:

$$P_{\text{CO}_2,c} + P_{\text{O}_2,c} = P_{\text{cathode}} = 1 \quad (18)$$

The partial pressures of CO_2 and O_2 are determined by solving equations 19 and 20 formulated from the Boudouard reaction [60] and equation 18.

$$(P_{CO_2,c})^2 - 2P_{CO_2,c} - k_{Boudouard} \times P_{CO_2,c} + 1 = 0 \quad (19)$$

$$(P_{O_2,c})^2 - (2 + k_{Boudouard}) \times P_{O_2,c} + k_{Boudouard} = 0 \quad (20)$$

$k_{Boudouard}$ is Boudouard's equilibrium constant previously defined by Hemme and Cassir [61]. This constant being a function of the temperature T can be established according to equation 21.

$$k_{Boudouard} = \frac{A}{T} + B = 2,7 \quad (21)$$

Where A (i.e. -15.279) and B (i.e. 16.61) are constants obtained using the table of values from [61, 62] under a temperature range of 800K to 1275K. From equations (19) and (20), the partial pressures of O₂ and CO₂ at the inlet of the cathode are calculated and the values are respectively 0.65 atm and 0.35 atm.

The reactions that occur in the MC-LFC battery can cause overvoltages (activation, ohmic and concentration) that must be evaluated. These losses decrease the battery voltage (V) with respect to its equilibrium potential (E) [63] according to the following expressions:

$$V_{cell} = \Delta E_{eq} - \eta_T = \Delta E_{eq,c} - \Delta E_{eq,a} - V_{pol} \quad (22)$$

$$\eta_T = \eta_{act,a} + \eta_{act,c} + \eta_{conc,a} + \eta_{conc,c} + \eta_{ohm} = V_{pol} \quad (23)$$

Where V_{pol} is the polarization, $\eta_{act,a}$, $\eta_{act,c}$ the anodic and cathodic activation η_{conc} overvoltages are the overvoltages due to mass transport and η_{ohm} the ohmic overvoltage.

The equilibrium or ideal potential is given according to the NERNST equation as a function of the partial pressure of the gases present in the MC-LFC system:

$$\Delta E_{eq} = E_T^0 + \frac{RT}{6F} \ln \left(\frac{P_C \times (P_{O_2,c})^{3/2} \times P_{CH_4,a} \times (P_{CO_2,c})^8}{(P_{CO,a})^2 \times P_{H_2O,a} \times P_{H_2,a} \times (P_{CO_2,a})^8} \right) \quad (24)$$

with $P_C = 1$ and $P_{CO_2,c} = P_{CO_2,a}$

With all these data, the secondary current distribution interface of the COMSOL software was used for the generic modeling of the MC-LFC cell assuming that the electrolyte

conducts current according to Ohm's law with constant conductivity. . This distribution interface takes into account activation overvoltages, transfer of charged ions in the electrolyte (balance of charges in combination with Ohm's law), current conduction in the electrodes (Ohm's law). Additionally, it can be combined with the concentration-dependent current distribution (mass transport) interface in the COMSOL software . The potential at the anode input boundary is set to a reference potential of zero. At the cathode input boundary, the potential is set to the value of the cell voltage, V_{cell} (equation 22). Thus, in this model, $\Delta E_{eq,a} = 0$ and $\Delta E_{eq,c} = 0,96V$. The simulation of the MC-LFC stack is performed over the range $0.16V < V_{cell} < 0.91$ using V_{pol} in the range $0.05 V$ to $0.8 V$ as the parameter for the parametric solver. Table 4 indicates the equations that govern the domains and boundaries of the cell model under study. A domain represents a component of the cell taken as a whole, for example the nickel anode. Each domain is made up of a boundary representing a part or a limit surface of the component; for example the fluid inlet surface of the cathode compartment.

Table 5: Equations governing each domain and boundary of the MC-LFC stack

Domains and borders	Equations
Domain 2: electrolyte	$\nabla \cdot i_l = Q_l, \quad i_l = -k_l \nabla \phi_l$ <p>ϕ_l est le Chemical potential of the electrolyte, k_l is the conductivity of the electrolyte</p> <p>Q_l is the general source in A/m^3</p>
Domain 1: Ni anode Domain 3: NiO cathode	$\nabla \cdot i_s = Q_s - i_{v,total}, \quad i_s = -\sigma_s \nabla \phi_s$ <p>ϕ_s est le Electrode potential, σ_s is the conductivity of nickel electrode or nickel oxide</p> $i_{v,total} = \sum_m i_{v,m}$
Boundary : Electric potential on the cathode side	$\phi_{s,c} = V_{cell}$

Boundary: Electric potential on the anode side (ground)	$\phi_{s,a} = 0$
Border insulation conditions	$-n \cdot i_l = 0, -n \cdot i_s = 0$

c) Transport of concentrated species

The MC-LFC fuel cell model describes a unit operating on lignin and an O_2/CO_2 mixture. At the anode, the lignin supplied as fuel decomposes into carbon and several gases (H_2 , CH_4 , CO , H_2O and CO_2). In the cathode, the oxidants supplied are composed of: oxygen, and carbon dioxide (coming from the anode). In the model we assume that diffusion dominates over electromigration then mass transport is described in COMSOL software by the Maxwell-Stefan diffusion and convection equations [64, 65], solved using a transport interface d concentrated species for each electrode flow compartment. Thus, the relative mass flux vector is defined as follows:

$$j_i = -\rho w_i \sum_{k=1}^Q \bar{D}_{ik} d_k - \frac{D_i^T}{T} \nabla T \quad (25)$$

Where \bar{D}_{ik} (m^2/s) is the effective diffusion coefficient of species i and k , d_k ($1/m$) is the diffusion driving force, D_i^T (kg/ms) is the thermal diffusion coefficient of species i .

The diffusion driving force [64, 65] is equal to:

$$d_k = \nabla x_k + \frac{1}{p} [(x_k - w_k) \nabla P] \quad (26)$$

The molar fraction (x_k) of each diffusing species is a function of the mass fraction (w) and the molar mass (M) of each of the components [51].

$$x_k = w_k \times \frac{M_{sum}}{M_k} \quad (27)$$

The molar mass of the mixture M_{sum} is defined according to [25] by the following expression:

$$\frac{1}{M_{sum}} = \sum_{k=1}^4 \frac{w_k}{M_k} \quad (28)$$

The boundary conditions at the walls of the gas distribution channel and the electrodes are a zero mass flux (insulation condition) expressed according to equation 29.

$$-nN_i = -n \cdot (\rho w_i u + j_i) = 0 \quad (29)$$

n is the normal unit pointing to the fluid domain.

At the entrance, the mass composition of the chemical species (O_2 , CH_4 , CO , H_2 , H_2O , CO_2) is specified, while the exit condition is the convective flow. This assumption means that the convective term dominates the transport perpendicular to this boundary. Thus we can write the condition of the outgoing flow as follows:

$$-n \cdot \rho w_i \sum_{k=1}^Q \bar{D}_{ik} d_k = 0 \quad (30)$$

The overall diffusivity of binaries is evaluated using an empirical equation based on kinetic gas theory [66]:

$$D_{ik} = \frac{3,16 \cdot 10^{-8} \times (T^{1,75}) \times \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_k} \right)}{p \times (V_i^{1/3} + V_k^{1/3})} \quad (31)$$

where M_i and M_k in kg/mol are the molar masses of the species, V_i and V_k in m^3/mol are the diffusion volumes of the gases.

We consider that the species transport occurs in a porous medium such as the nickel or porous nickel oxide electrode, this diffusivity matrix D_{ik} must be corrected by a factor F_e which is a function of the porosity and the tortuosity factor .

$$\begin{cases} F_e = \frac{\epsilon_p}{\tau_F} \\ \tau_F = \epsilon_p^{1/2} \end{cases} \quad (32)$$

Where

ϵ_p and τ_F are respectively the porosity and the tortuosity of the porous electrode. The porosity of the porous layer is defined in Table 1 as e_{por} .

It is noted that the tortuosity factor explains the reduced diffusivity due to the fact that the solid grains prevent the Brownian motion and is determined according to the Bruggeman model [67](equation 32).

d) Fluid flow in distribution channels and porous electrodes

In general, the flow in the distribution channels is governed by the Navier-Stokes equations using the steady-state form of continuity and conservation of momentum [68, 69]:

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (33)$$

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left[-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3}(\nabla \cdot u)I \right] \quad (34)$$

where u is the gas velocity in m/s, ρ is the gas density in kg/m³, p is the pressure in Pa and μ is the dynamic viscosity of the gas in kg/ms

However, the Ni and NiO electrodes of the MC-LFC cell are porous layers, the equations (3-93 and 3-94) change according to [68, 69] and become in the following form:

$$\nabla \cdot (\rho u) = Q \quad (35)$$

$$\left(\frac{\mu}{\kappa} + Q \right) u = \nabla \cdot \left[-pI + \frac{\mu}{\epsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\epsilon_p} (\nabla \cdot u) I \right] \quad (36)$$

Where κ is its permeability in m² (defined in Table 3.7 as perm_a or perm_c). Equation (3-96) is also known as Brinkman's equation¹(Appendix C). Additionally, the permeability can be calculated using the Kozeny-Carman formula [70-72]:

$$\kappa = \frac{0.2(\epsilon^3)}{S_a(1-\epsilon)^2} \quad (37)$$

With S_a the specific surface of the anodic or cathodic particles (table 3.7).

¹The Brinkman equation interface in Comsol is used to calculate the fluid velocity and pressure fields of single-phase flow in porous media in laminar flow. This physical interface extends Darcy's law to describe the dissipation of kinetic energy by viscous shear, similar to the Navier-Stokes equations.

e) Determination of the ionic and electrical conductivity of cell components

This section involves determining the ionic conductivity of the electrolyte and the electrical conductivity of the electrodes.

- *Electrolyte conductivity*

The conductivity of the electrolyte is an essential property for the performance of fuel cells. This property has been measured at ambient pressure by many authors [49, 73, 74] particularly for calcium compositions [75, 76]. All are unanimous that the ionic conductivity of a ternary mixture of molten carbonate σ_{abc} is a function of temperature and obeys Arrhenius' law:

$$kl = \sigma_{abc} = \sigma_{abc}^0 e^{(-E_a/T)} \quad (38)$$

In the case of binary or ternary mixtures, the melting temperatures are lowered and the stability domain of the liquid is wider. A quadratic activation law may then be more suitable to reproduce the experimental values [49, 73]. In this study, we estimated the electrical conductivity σ_{abc} (S/cm) of the molten carbonate mixture (with $a=Li_2CO_3$, $b=Na_2CO_3$ and $c=Cs_2CO_3$) from the equivalent electrical conductivity Λ_{abc} ($S\ cm^2\ equiv^{-1}$) and the molar volume of the mixture noted V_{abc} ($cm^3\ .mol^{-1}$) according to the following formulation:

$$\sigma_{abc} = \frac{\Lambda_{abc}}{V_{abc}} = kl \quad (39)$$

The molar volume (V_{abc}) of the ternary mixture (43.5:41.5:15 mol% of Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and Cs_2CO_3) is expressed according to the following relationship:

$$V_{abc} = \sum_{i=a}^c x_i V_i = \frac{\sum_{i=a}^c x_i M_i}{\rho_{electrolyte}} \quad (40)$$

Where M_i and X_i are respectively the molar mass and the molar fraction of the pure components (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and Cs_2CO_3). $\rho_{electrolyte}$ is the density of the ternary mixture ($g.cm^{-3}$) expressed according to [51] and indicated in table 1. According to Kojima [49], the equivalent conductivity can be written as:

$$\Lambda_{abc} = \frac{1}{3}(\Lambda_{a-bc} + \Lambda_{b-ca} + \Lambda_{c-ab}) \quad (41)$$

It is admitted that the expressions of Λ_{a-bc} , Λ_{b-ca} and Λ_{c-ab} of equation 41 can be established on the basis of the general formula of the equivalent conductivity of the bits.

$$\Lambda_{a-bc} = x_a\Lambda_a + x_{bc}\Lambda_{b-c} - x_ax_{bc}k_{\text{carbonate}}|r_{bc} - r_a| \times \left(\frac{x_a\Lambda_a}{r_a} + \frac{x_{bc}\Lambda_{b-c}}{r_{bc}} \right) \quad (42)$$

$$\Lambda_{b-ca} = x_b\Lambda_b + x_{ca}\Lambda_{c-a} - x_bx_{ca}k_{\text{carbonate}}|r_{ca} - r_b| \times \left(\frac{x_b\Lambda_b}{r_b} + \frac{x_{ca}\Lambda_{c-a}}{r_{ca}} \right) \quad (43)$$

$$\Lambda_{c-ab} = x_c\Lambda_c + x_{ab}\Lambda_{a-b} - x_cx_{ab}k_{\text{carbonate}}|r_{ab} - r_c| \times \left(\frac{x_c\Lambda_c}{r_c} + \frac{x_{ab}\Lambda_{a-b}}{r_{ab}} \right) \quad (44)$$

Where

x_a , x_b and x_c are the molar fractions of the pure components Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and Cs_2CO_3 ; Λ_a , Λ_b , Λ_c , are the equivalent conductivities of the pure components Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and Cs_2CO_3 ; Λ_{b-c} , Λ_{c-a} and Λ_{a-b} are respectively the equivalent conductivities of the binary mixture of Na_2CO_3 - Cs_2CO_3 , Cs_2CO_3 - Li_2CO_3 and Li_2CO_3 - Na_2CO_3 ; r_a , r_b and r_c are ionic radii (\AA) respectively Li_2CO_3 , Na_2CO_3 and Cs_2CO_3 ; $k_{\text{carbonate}}$ is a constant at a given temperature obtained by adjustment from the work of [77] whose expression is described in equation 45.

$$k_{\text{carbonate}} = 4,381 - 2,099 \times 10^{-3} T \quad (45)$$

$$r_{bc} = (1 - x_c)r_b + x_cr_c \quad (46)$$

For a binary mixture of molten carbonate Kojima et al [78] demonstrated that the equivalent conductivity of the binaries can be written as follows:

$$\Lambda_{b-c} = x_a\Lambda_a + x_b\Lambda_b - x_ax_bk_{\text{carbonate}}|r_b - r_a| \times \left(\frac{x_a\Lambda_a}{r_a} + \frac{x_b\Lambda_b}{r_b} \right) \quad (47)$$

Knowing the equivalent conductivity and the molar volume of the ternary mixture, the value of the conductivity of the electrolyte used in the MC-LFC cell is calculated and reported in table 1.

- *Conductivity of Electrodes*

The electrical conductivity of NiO has been measured in air and formulated by Tare and Wagner [48] according to Expression 48:

$$\log(\sigma_{\text{NiO}}) = 2,774 \pm 0,07 - \frac{3460 \pm 80}{T} = \text{kseff_c} \quad (48)$$

The electrical conductivity of Ni is determined from Equation 49.

$$\sigma_{\text{Ni}} = \frac{1}{\rho_{\text{Ni}}} = \text{kseff_a} \quad (49)$$

Where ρ_{Ni} represents the resistivity of nickel. In the case of metallic crystals, resistivity increases linearly with temperature; this is due to the interaction between electrons and phonons. Since the operating temperature of the battery does not vary too much, the resistivity of nickel at a temperature T can be expressed by linear approximation: according to equation 50.

$$\rho_{\text{Ni}} = \rho_0(1 + \alpha_0(T - T_0)) \quad (50)$$

with T_0 the reference temperature in ($^{\circ}\text{C}$), ρ_0 the resistivity at temperature T_0 ($\Omega \cdot \text{m}$); α_0 the temperature coefficient at the temperature T_0 ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) and T the temperature in ($^{\circ}\text{C}$).

The electrical conductivities of NiO (kseff_c), Ni (kseff_a) used in the simulation are shown in Table 1.

4) Experimentation

a) Physico-chemical characterization of lignins

Two types of lignin (Kraft and Organoslov) from CanmetENERGY (Natural Resources Canada) are the fuels used in the MC-LFC fuel cell prototype. The analysis of the elemental composition of lignins was carried out using the Leco SC632 analyzer and Leco TruSpec. The SC632 series was used to determine the sulfur and carbon content of each of the lignins. The LECO company's Truspec Micro analyzer made it possible to determine the quantity of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen contained in the two lignins. The Micro

O add-on (pyrolysis process at a temperature of 1300°C) was used to determine the amount of oxygen independently.

Other additional analyzes were carried out on the two lignin samples. Thus, using the scanning electron microscope (SEM) from the manufacturer JEOL maintained under an acceleration voltage of 20 kV, it was possible to obtain the morphology of these two biofuels as a function of magnification (1000x, 3000kx and 6000x). Using the Mastersizer 3000 laser particle sizer from the company Malvern ², it was possible to obtain the specific surface (Sa) and the size of the lignin particles. The first step in this analysis is to choose the state at which the sample should be analyzed. We opted for an analysis in the dry state because the two types of lignins reacted (dissolution) with the wet dispersants (water, ethanol, Acetone etc.) used for the analyzer. Thus, the lignin samples were first dried in an oven at a temperature of 50C, then introduced into the particle size analyzer. The last method used is the quantitative study of hydroxyl groups and acid groups by phosphorus NMR [79, 80] Varian 500 MHz NMR device . We were able to obtain the quantity of aliphatic, phenolic hydroxyls of the different lignin units. To quantify the different hydroxyls present in lignin, it was necessary to phosphorylate these lignins and to perform a phosphorus NMR. The phosphorylating agent used is 2-chloro-4,4,5,5 tetramethyl-dioxaphospholane [79]. The internal standard chosen for the experiment was N-hydroxy-5-norbornene-2,3-dicarboximide (peak at 151.9 ppm) [81]. The parameters of the device were as follows: a pulse of 90°, an acquisition time of 1.22 seconds, a relaxation time of 5 seconds and 512 repeated scans.

b) Thermal analysis of Electrolyte using TG-DSC

In general, it is the melting temperature of the electrolyte which determines the operating temperature of the battery. In this article, Li_2CO_3 (99.99%), Na_2CO_3 (>99.95%) and K_2CO_3 (99.95%) carbonates from Sigma Aldrich were mixed together in a mass proportion of 26:35:39 respectively in order to obtain a total mass of 40 mg. Thus, to know the melting temperature and the variation in mass according to the thermal stress applied, the molten

²Malvern website: www.malvern.com

carbonate was subjected to thermal analysis tests using the DSC-TG apparatus. Two platinum crucibles are used: the first empty crucible is placed as a reference in the DSC-TG apparatus and the second crucible contained the carbonate mixture. The heating temperature was programmed from 55 C to 630 C with a scanning speed of 10 C/min. The calibration of the device was carried out with a standard sample of indium. The analysis chamber was constantly purged with ultra high purity (UHP) grade argon at a rate of 150 ml/minute at least 15 minutes before placing the sample and throughout the experiment to provide an inert atmosphere during pyrolysis.

c) Electrode Preparations and Cell Assembly

- Anode

We have a porous nickel sheet purchased with the supplier Shenzhen LS Tape Products Co, the details of which are as follows: density 5g/cm^3 , porosity 40%, purity 99.99%, pore size 0.3mm and thickness of 2mm. We cut the porous nickel according to the following dimensions: Length 10 cm and width 2 cm. Then 10g of lignin powder of each type was mixed in pure ethanol to obtain paste. This paste was loaded onto the porous Ni anode electrode. And the Ni + lignin anode assembly was preheated in the oven at 50C for 10 min.

- Cathode

The preparation of the cathode material consists in oxidizing the pure nickel in order to obtain nickel oxide (NiO). To do this, the same porous nickel was cut to the following dimensions: length 10 cm and width 2 cm. Then, it was placed in the open air under a flame using a gas burner until obtaining of a greenish discoloration of the material. This color change confirms that the Ni has been oxidized.

d) Current and voltage measurement with the potentiostat

The current flowing through the MC-LFC cell was measured using a PAR potentiostat (Princeton Applied Research) model 273A, controlled by a microcomputer via a GPIB

interface (IEEE model 488). As it is a question of studying the behavior of the whole cell so we opted for a cell configuration with two electrodes (see Figure 4), CE and RE are short-circuited on the Ni electrode while WE and S are shorted to the NiO electrode. In this case, the potential difference is constantly monitored between the NiO and Ni electrodes; this corresponds directly to the measured potential or applied voltage across the complete cell. Depending on the voltage applied between We and CE, a current flows between the cathode (NiO) and the anode (Ni) of the MC-LFC stack. The current value is measured using a current follower. The potential difference measured between the RE and the S with the differential amplifier (Diffamp) is equal to the applied voltage. The evaluation of the measurement results E_{out} and I_{out} is then carried out using the CorWare software.

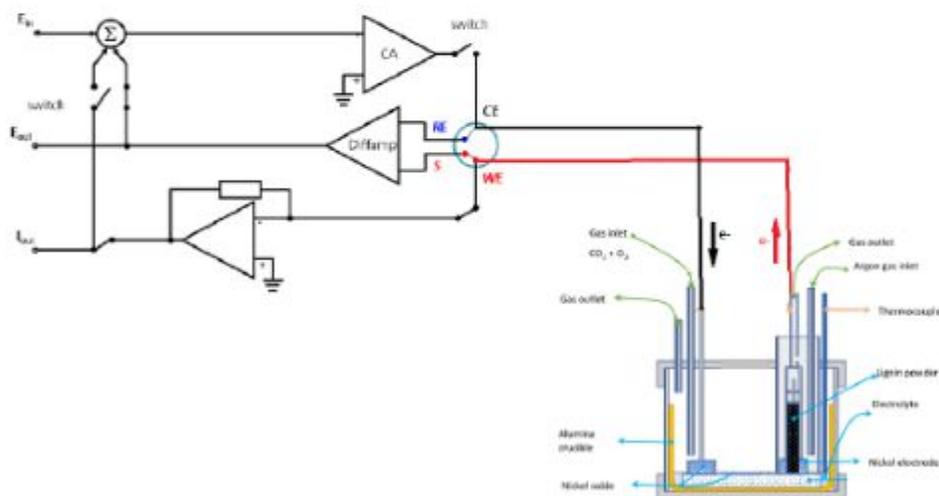


Figure 3: Assembly diagram of the MC-LFC cell to the Potentiostat

A type K thermocouple was immersed in the molten electrolyte to determine the operating temperature of the MC-LFC cell. We also note that we used a multimeter to directly measure the open circuit voltage (V_{OC}) of the MC-LFC battery in order to ensure that the value of V_{OC} given by the potentiostat is not so different from that of the multimeter.

III Results and discussion

1) Theoretical results

a) MC-LFC Stack Performance Curve with COMSOL

Depending on the conditions of temperature (approximately 800 K) and pressure (i.e. 1 atm), the maximum power of the battery obtained by modeling is 1390 W/m^2 for a current density of 2482 A/m^2 and a voltage of the 0.56 V battery (Figure 4). If this voltage is kept constant during battery operation then the overall overvoltage is 0.4 V; which is high compared to the equilibrium voltage of 0.96 V. To minimize the overall overvoltage, it would be necessary to increase the value of the anodic exchange current density ($i_{0,a}$) by increasing the roughness of Nickel and adopting a practical design that will minimize contact resistance at the interconnects.

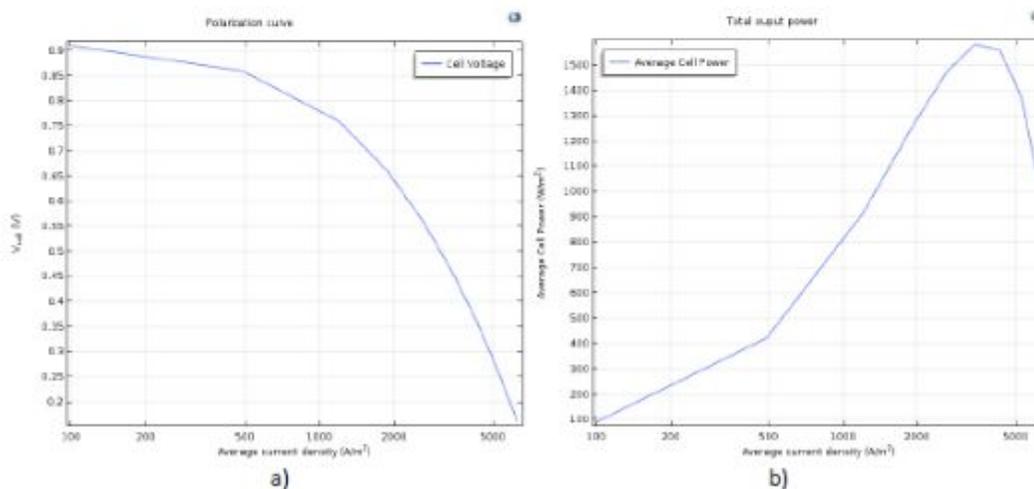


Figure 4: Curve of voltage (a) and power density (b) as a function of current density of the MC-LFC stack under an operating temperature of 800K.

According to table 5, it can be seen that the performance of a DCFC cell depends on several factors such as the temperature, the nature of the fuel and the type of materials used for the electronic and ionic conductors.

Table 6: Comparison of the performance of different DCFC cells obtained experimentally compared to the MC-LFC cell modeled with COMSOL software.

Anode	Cathode	Electrolyte	Combustible	Temperature (°C)	Maximum power density W/ m ²	System	Ref
lignosulphonate + Charcoal activated	CuCO ₃ - Cu(OH) ₂ , NiCO ₃ - 2Ni(OH) ₂ -4H ₂ O, Zn(NO ₃) ₂ -6H ₂ O) and (Li ₂ CO ₃)	SDC- (Li/Na) ₂ CO ₃ composite	lignosulphonate + Charcoal activated	560	250	HDCFC	[4]
NiO - SDC 0.8mm	LSCF	CDS	carbon black Bamboo waste paper	650	680 1560 2250	DCFC	[36]
3D NiO -GDC	Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃ (SSC)	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.95} (GDC)- carbonate composite	graphitic carbon composite	500	1430	HDCFC	[6]

Neither	NiO	Molten carbonate	Lignin powder	525	1390	MC-LFC	Our Work
Neither	NiO	Li_2CO_3 / Na_2CO_3	72% H_2 , 18% CO_2 , and 10% H_2O	650	1000	MCFC	[82]
Ag-GDC	Ag-GDC	YSZ + 1wt% Al_2O_3	brown coal tank	850	2210	SOFC	[10]

By comparing the performance curve of the MC-LFC cell modeled on the COMSOL software with the experimental studies of Raquel and her team [4], there is a large variation in the power density. Indeed, these authors used for the first time two types of lignin (Lignosulfonate (LS) and Kraft lignin (KL) each mixed with activated carbon in a DCFC pile. These two lignins served both as fuel and as material. anode whose electrolyte is a composite material ($\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$) and the cathode is a mixture of catalytic compounds (CuCO_3 - $\text{Cu}(\text{OH})_2$, NiCO_3 - $2\text{Ni}(\text{OH})_2$ - $4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ - $6\text{H}_2\text{O}$) and molten salt (Li_2CO_3) Finally, they were able to obtain a maximum power density of approximately $25 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (i.e. a current density of $80 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and a voltage of 0.31 V) under a temperature of 833 K. There is indeed a considerable drop in the operating voltage. This shows that the overall overvoltage of the battery is very high (i.e. 0.65 V) and is probably due to the choice of materials which exert an influence on the transport speed of the electro-active species of the cell. Then, by comparing the performance of the c MC-LFC cell obtained with COMSOL to the SOFC cell obtained experimentally by H. Wu et al [10], it is found that the latter has a much better power density (ie $2210 \text{ W}/\text{m}^2$ against $1390 \text{ W}/\text{m}^2$). However, the operating temperature is higher (850°C compared to 525°C) and the materials used are expensive (according to the London Metals Exchange, the price of silver was 60 times higher than that of nickel in December 2020) . The direct [6]demonstrates that it is possible to have good performance for DCFC systems operating at a temperature of 500°C using catalytic materials ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, GDC, etc. to

facilitate the oxidation of carbon and the reduction of oxygen. They were able to obtain a power density of 1430W/m^2 slightly higher than that of the MC-LFC cell. J. Rosen et al [82] developed a molten carbonate fuel cell (MCFC) using the same electrode materials as the MC-LFC cell but has a lower maximum power density than the cell modeled in this study. Note that the difference in performance is related to the fuel and the composition of the molten salt used. Overall, the performance of the cell depends on the temperature, the operating pressure, the physico-chemical properties of the electrode materials, the electrolyte and the fuel used. This is why it is necessary to carry out a parametric analysis of the different elements that can affect the performance of the MC-LFC stack; this makes it possible to better understand the limits of such a system.

b) Parametric studies

Parametric studies were carried out by modifying certain variables according to the best adjustment conditions of the modeling compared to the experimental data. The operating properties of the MC-LFC stack were chosen because this study showed that they have a strong effect on cell performance. With regard to the properties of the materials, the influences of several parameters were evaluated: the ionic conductivity of the electrolyte, the electrical conductivity of the anodic and cathodic layers, porosity/permeability of the anode and cathode supports (Figures 5, 6, 7, 8). Additionally, the effect of temperature, cell pressure, and exchange current density on the bias and performance curves are shown in Figures 9, 10, 11, and 12.

In Figure 5a and 5b, the simulated polarization and power density curves with different values of ionic conductivity of the electrolyte are shown. The decrease in ionic conductivity (from 265 S/m to 0.265 S/m), leads to poorer performance of the MC-LFC cell; in particular, the lowering of the ionic conductivity of the electrolyte has the effect of increasing the ohmic resistance of the cell (poor current conduction in the electrolyte), greatly influencing the slope of the polarization curve from an ionic conductivity of 2.65 S/m . It is also noted that the drop in performance of the cell is not significant when the conductivity of the electrolyte decreases from 265 S/m to 26.5 S/m . Figure 6 shows the effect of Ni electrical conductivity on cell performance. Thus, by decreasing the electrical

conductivity from 2500 S/m to 2.5 S/m (3 orders of magnitude), a drop in performance of the cell is observed. Nevertheless, Figure 6b shows that the power density curves as a function of the current for a conductivity of nickel which varies between 2500 S/m and 250 S/m are almost identical and the decrease in performance of the cell is not significant between 250 S/m and 25 S/m. This indicates that for a material having a conductivity of 25 S/m the MC-LFC stack would still offer good performance. The increase in the electrical conductivity of the cathode layer from 1.9 S/m to 60 S/m has a very significant positive effect on the performance of the cell (FIG. 7). One might think that the cathode material is the limiting factor of the MC-LFC cell. However, the electrical conductivity of the materials cannot be the only parameter to be considered. Admittedly, a greater conductivity of the electrodes and of the electrolyte favors the conduction of the current ; which reduces the ohmic losses and significantly increases the performance of the battery. The decrease in porosity from 0.4 to 0.2 (and permeability, because they are interconnected) of the anode material (Figure 8) negatively affects the diffusion of species to the active layer, hence a drop in performance. This parameter should affect the bias curve in the high current density range, where the fuel utilization factor is higher. However, we note that this drop in performance is not very significant. A porosity of 0.2 and 0.4 is well suited for the anode material. By increasing the temperature (figure 9), the ionic conductivity and the species diffusion coefficient increase but the performance of the MC-LFC cell decreases, due to the decrease in current densities (equation 9 and 14) probably caused by parasitic reactions. Indeed, the direction of variation of the work produced by the MC-LFC fuel cell with respect to the operating temperature is of the sign of the molar entropy of reaction. This means that at a constant reaction rate, the more parasitic reactions there are with the increase in temperature, the more this entropy increases and the production of electrical power will decrease. Contrary to the temperature, the increase in the operating pressure (figure 10) leads to an increase in the chemical potentials (molar free enthalpies) of the various reagents of the MC-LFC cell, and therefore the power (or the electrical energy) produced increases. Going from an operating pressure of 1 atm to 10 atm, a significant difference of approximately 500 W/m^2 is observed . It is quite normal to observe that a high exchange current density on the anode or cathode side generates an increase in the power density of the MC-LFC stack (figure 11b and figure 12b). For better performance of the

MC-LFC cell, the density of the cathodic exchange current can be between 1.58 A/m^2 and 15.8 A/m^2 without the performance of the cell being altered. On the other hand, the density of the anodic exchange current should be increased by at least a factor of 10 compared to the initial value of 0.0075 A/m^2 (it can be between 0.075 A/m^2 at 0.75 A/m^2). It is noted that the exchange current density depends not only on the oxidizing/reducing pair, but also on the nature and surface state of the electrode. Thus, to improve its value, it is necessary to change the nickel and nickel oxide electrodes or to increase their active surface.

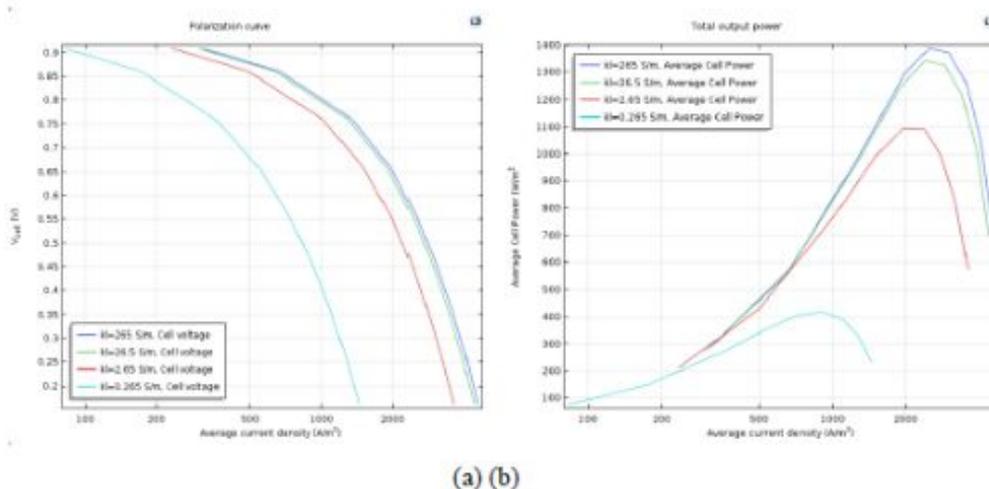


Figure 5: Influence of electrolyte conductivity on the polarization curve (a); and on the output power density of the MC-LFC stack (b)

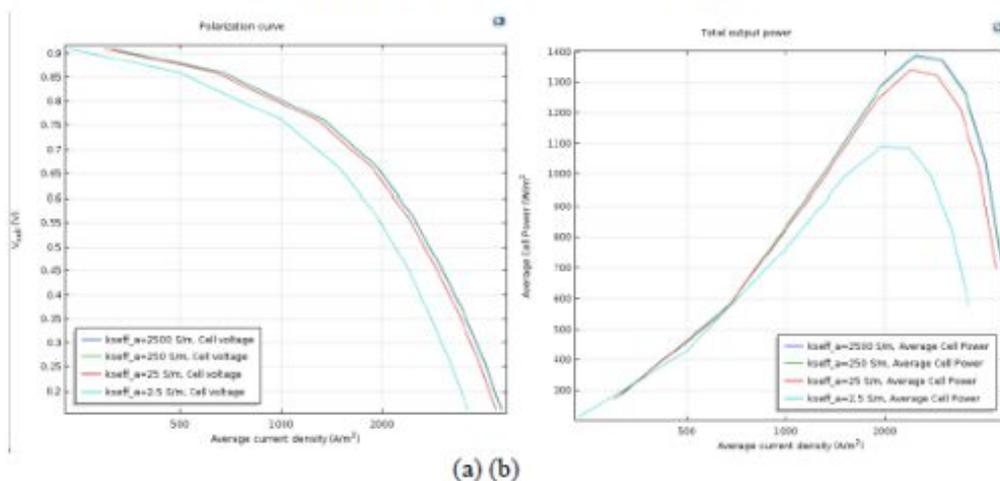
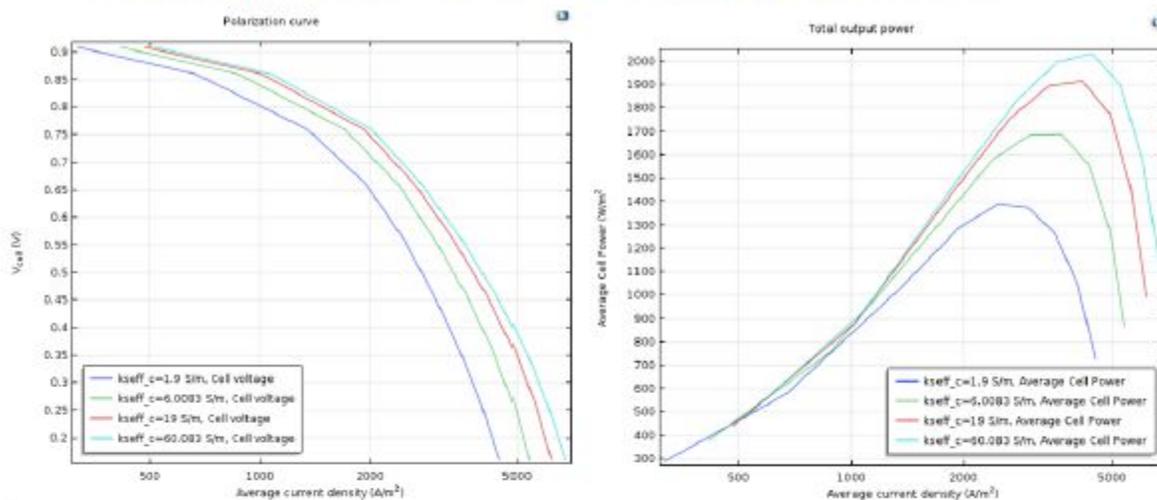
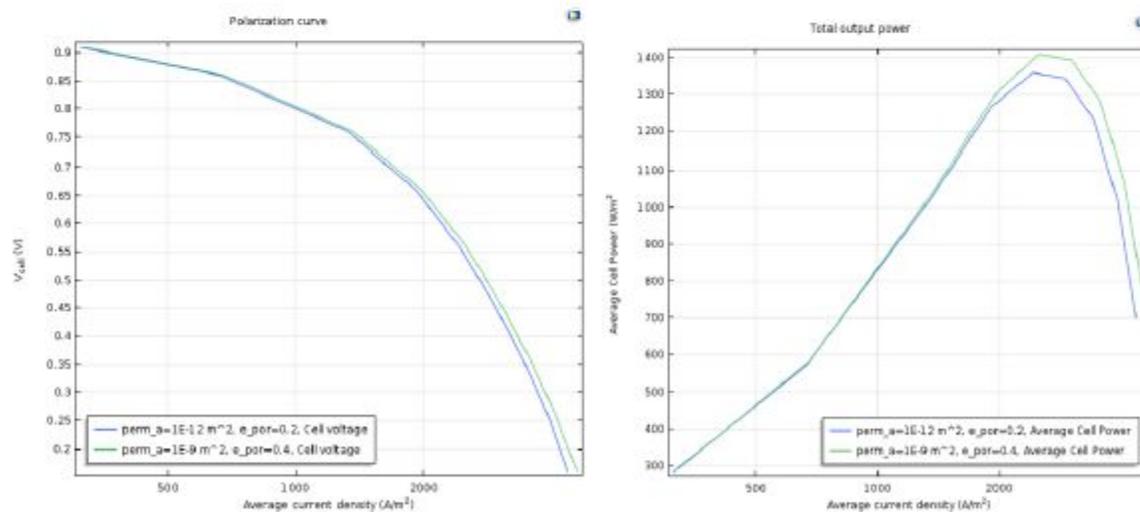


Figure 6: Influence of the electrical conductivity of the anode material (Ni) on the curve polarization (a); and on the output power density of the MC-LFC stack (b).



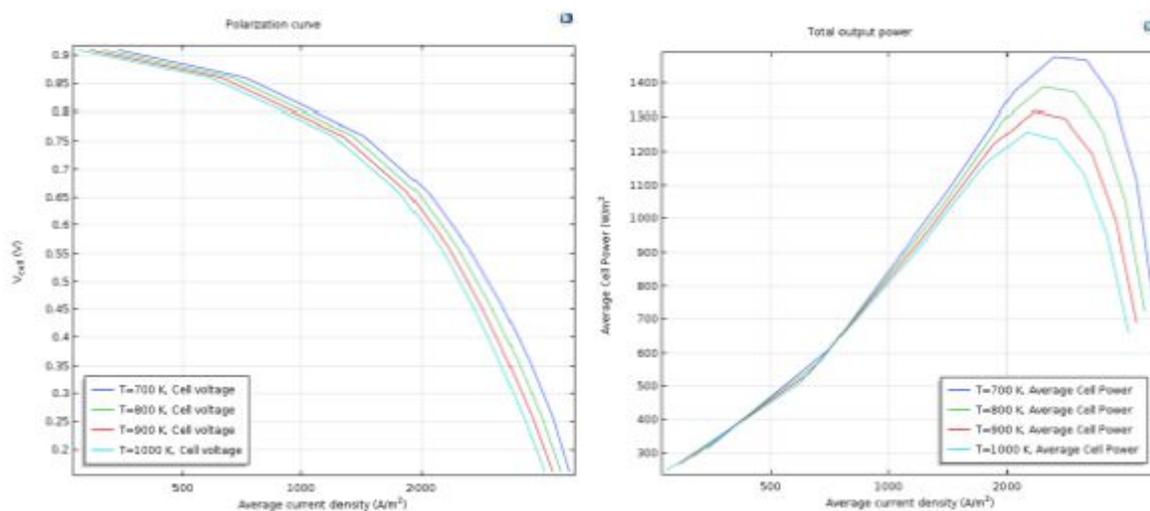
(a) (b)

Figure 7: Influence of the electrical conductivity of the cathode material (NiO) on the polarization curve (a); and on the output power density of the MC-LFC stack (b).



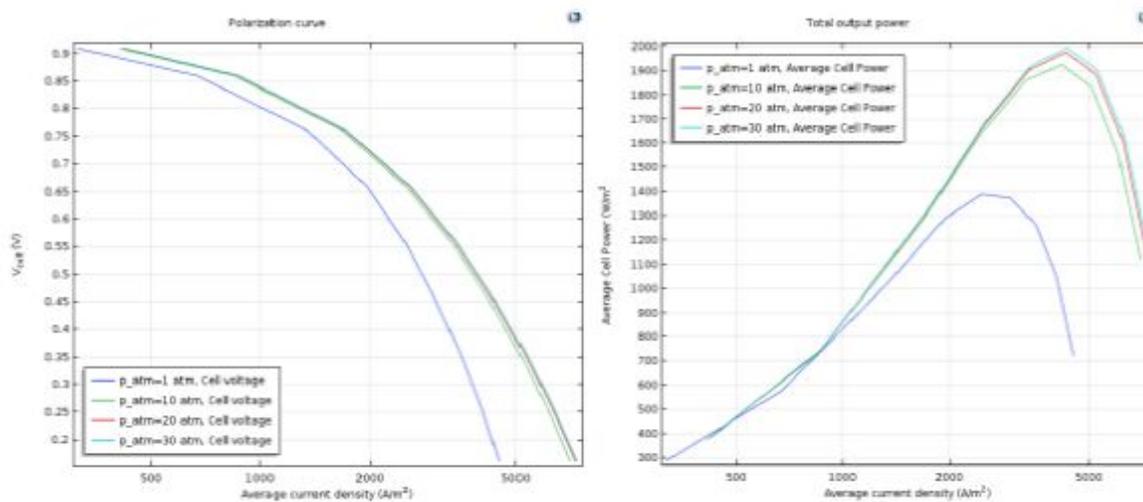
(a) (b)

Figure 8: Influence of the porosity/permeability of the anode material on the polarization curve (a); and on the output power density of the MC-LFC stack (b).



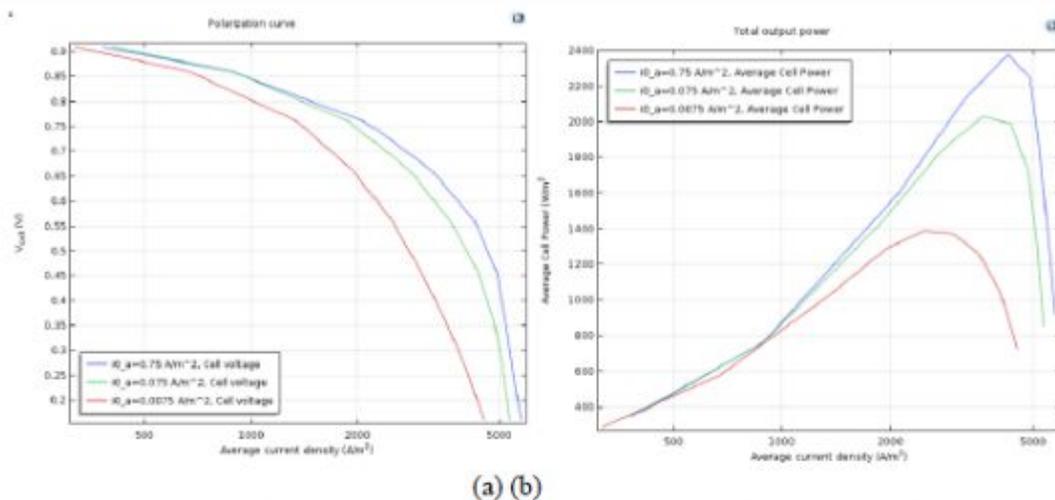
(a) (b)

Figure 9: Influence of the operating temperature on the polarization curve (a); and on the output power density of the MC-LFC stack (b)

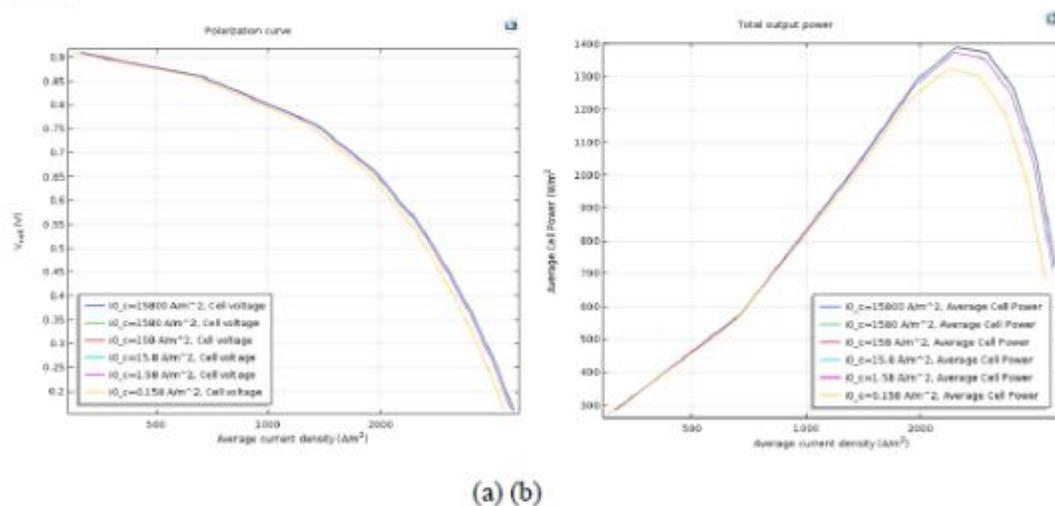


(a) (b)

Figure 10: Influence of the operating pressure on the polarization curve (a); and on the output power density of the MC-LFC stack (b)



(a) (b)
 Figure 11: Influence of the anodic exchange current density on the polarization curve (a);
 and on the output power density of the MC-LFC stack (b)



(a) (b)
 Figure 12: Influence of the cathodic exchange current density on the polarization curve
 (a); and on the output power density of the MC-LFC stack (b)

It is said above that the conductivity of the electrodes alone cannot be the only factor to be considered when it comes to determining which of the compartments is limiting for the MC-LFC cell. It is therefore necessary to vary the concentration of oxygen and carbon dioxide in order to understand the reason for this limitation. FIG. 13 shows the effect of

the variation of the molar concentrations of O_2 and CO_2 on the performance of the cell. The variation in the concentration of dioxygen does not strongly influence the voltage of the cell (figure 13a). By increasing the concentration of O_2 , a reduction in the power density of the cell is observed from $2000 A/m^2$ (FIG. 13b) due to the reduction in the mass diffusion flux of O_2 . This drop in performance is not excessive, but care must be taken that the quantity of O_2 is not greater than $10 mol/m^3$. Furthermore, increasing the molar concentration of CO_2 from $1 mol/m^3$ to $5 mol/m^3$ influences the cell voltage (Figure 13c) and decreases the maximum power density of the cell by more than $50 W/m^2$ (FIG. 13d). For the cell to deliver maximum output power (above $1400 W/m^2$), the concentration of O_2 and CO_2 in the cathode compartment must be controlled (i.e. respectively less than $10 mol/m^3$ and $5 mol/m^3$).

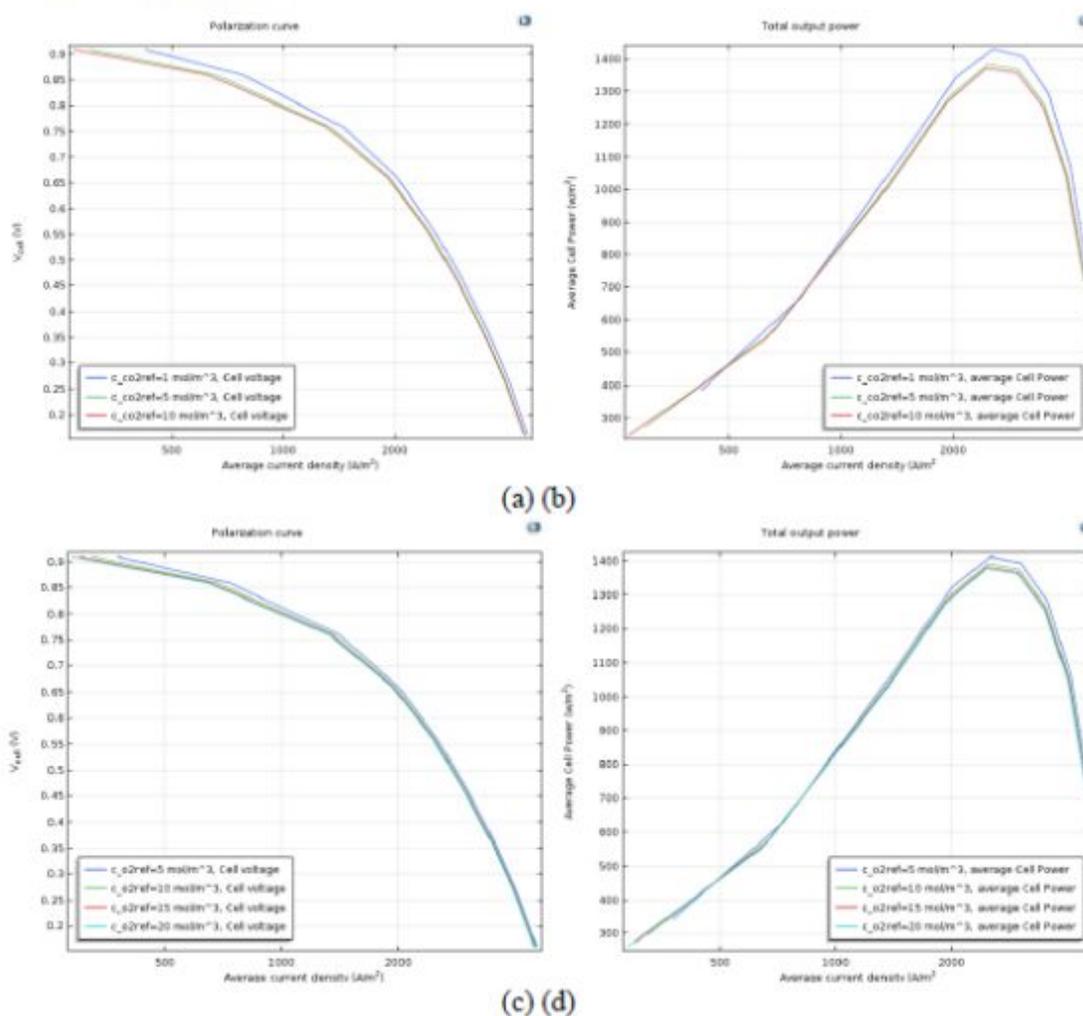


Figure 13: Influence of the molar concentration of the cathode inlet gases on the polarization curve (Fig.13a for O_2 and Fig.13c for CO_2); and on the output power density of the MC-LFC stack (Fig.11b for O_2 and Fig.13d for CO_2).

It is true that the increase in the concentration of CO_2 decreases the performance of the cell. However, the low electrical conductivity of the cathode material (NiO) is the most limiting parameter. It is then crucial to choose cathode materials having a higher and stable conductivity in the molten carbonate ($LiNaCs$)₂ CO_3 to further improve the performance of the MC-LFC cell. decreases the rate at which the gases formed can reach the electrode/electrolyte interface so that the R2, R3 and R4 reactions can occur.

- c) Transport of electro-active species from the MC-LFC cell into the anode compartment

Figure 11 shows the distribution of methane, hydrogen, carbon monoxide and water vapor along the anode compartment of the cell. The depletion of methane and water vapor in this compartment is pronounced (Figure 11a and Figure 11d). Methane is consumed during the chemical reaction (see R4). The molar fraction of methane at the outlet of the anode compartment is low (less than 2%), that of water vapor is high (about 22%). Figures 11b and 11c show, on the other hand, that the molar fractions of H_2 and of CO on the anode side increase along the channel. There is therefore a production of hydrogen and carbon monoxide which can be recovered at the outlet of the anode compartment, the molar fractions of which represent respectively 25% and 18% of the total of the gases formed.

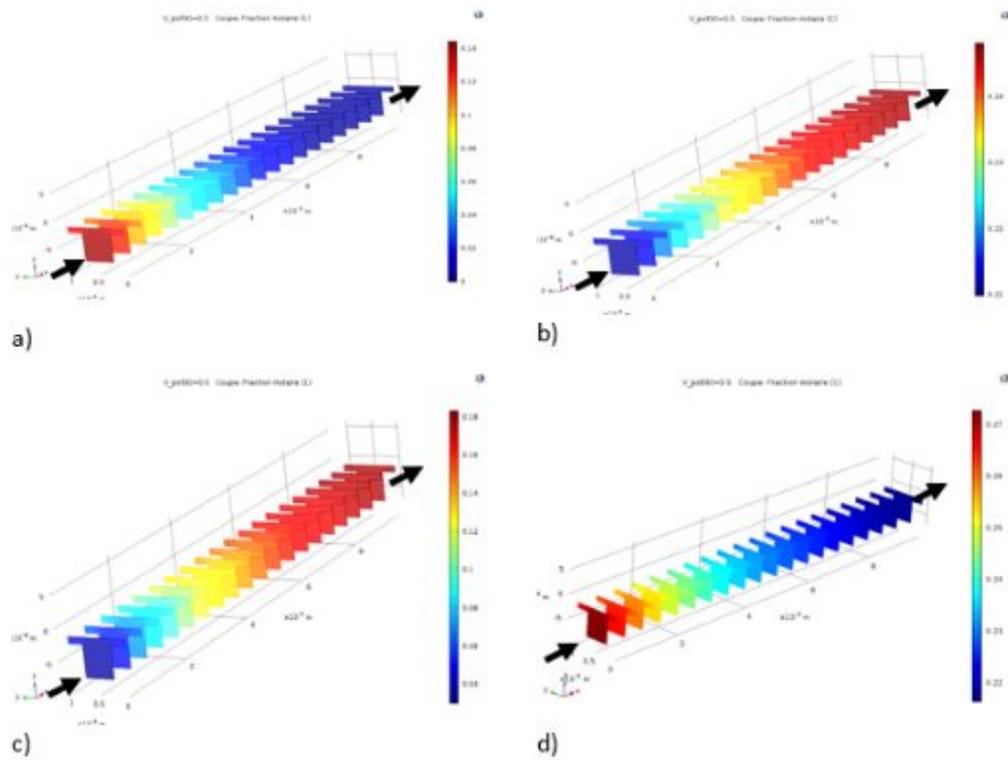
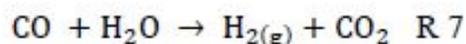


Figure 14 : Fraction molaire des gaz dans le compartiment anodique sous une tension de cellule de 0,46 V a) CH₄, b) H₂, c) CO et d) H₂O. Le sens des flèches montre l'entrée et la sortie du fluide.

The presence of carbon monoxide and water vapor can cause additional production of dihydrogen through the reduction of water and the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide, from 130°C:



This oxidation is exothermic and releases 40.4 kJ/mol to sustain the reaction. Essentially, the oxygen atom (O) is extracted from water vapor to oxidize CO to CO₂. **The CH₄ and H₂O mole fractions decrease while the H₂ and CO mole fraction increases along the channel.**

2) Experimental results

a) *Elemental analysis of lignins*

The results of the analysis of the elemental composition of lignins carried out with Truspec Micro, Micro O and SC 632 from the company Leco are summarized in Table 6.

Table 7: Elemental chemical composition of lignin

Samples	C	H	N	O	S	ΔH (MJ/kg)
Lignin Organoslov	62.40%	6.10%	0.2%	31.20%	0.10%	23.48
Lignin 38 kraft	63.40%	6.30%	0.2%	28.40%	1.70%	23.84

It is noted that carbon has more than 50% is the dominant chemical element for these two types of lignin. The amount of hydrogen and nitrogen are quite similar for both samples. More sulfur is observed in kraft lignin, due to the extraction technique used.

Knowing the carbon, hydrogen and oxygen content, the caloric value of each lignin sample can be approximated according to the following formula:

$$\Delta H = 0,3137 \times C + 0,7009 \times H + 0,0318 \times O - 1,3675 \quad (51)$$

From Equation 44, it can be stated that both lignin samples have a lower calorific value than graphite (32.80 MJ/kg) which is commonly used in the DCFC cell. On the other hand, it is located according to the American classification (ASTM) in the range of sub-bituminous coal (19.3 MJ/kg to 26.7 MJ/kg); and this indicates that these lignins may be suitable for use as biofuel. If we consider that the MC-LFC cell has a yield of 85% and using 1 kg of lignin then we expect to produce an energy of 20.26 MJ for kraft lignin and 19.95 MJ for organosolv lignin.

b) Particle size analysis

Information on the particle size distribution is crucial especially for the operation of DCFC with molten electrolyte [17]. It is known that the particle size of the fuel used in the fuel cell affects the surface area of the pores and the possibility of being completely wetted by the electrolyte. It can be said that the performance of the cell depends on the particle size distribution. Thus, table 7 presents the variation in the number of lignin particles according to their sizes obtained with the laser particle sizer (Mastersizer 2000, Malvern Instruments).

Table 8: Particle size

Particle size (nm)			Specific surface
D10	D50	D90	

<i>Lignin Organoslov</i>	127.40	181.10	283.40	1.24
<i>Lignin Kraft</i>	131.4	136.3	167.9	1.68

Table 7 indicates the characteristic diameters D10, D50 and D90, calculated from the curve of the cumulative frequencies and the specific surface area of the lignin particles. D10 is the particle size (in nm) below which 10% of the sample is, D50 the size in nanometers at which 50% of the sample is smaller and 50% larger and D90 the particle size (in nm) below which is 90% of the sample. The data provided by this analysis are important since these parameters are directly related to the wetting capacity of the fuel by the electrolyte [17]. Note that the lignins do not have a single size and 10% of the particles (by number) have a diameter of less than 15 μm . The particles of kraft lignin are on average smaller in size than those of organoslov lignin. It is also noted that kraft lignin is more homogeneous because D10, D50 and D90 are closer compared to the values obtained with organoslov lignin. Indeed, the particle size below which 90% (D90) of the kraft and organoslov lignins are found are respectively less than 167.9 and 283.4 nm; much smaller than the pore size of the nickel electrode (ie 0.3.mm). Thus, the lignin particles can become lodged in the pores of the nickel and increase the active surface of the anode electrode.

c) NMR analyzes

The aliphatic, phenolic and carboxylic hydroxyl concentrations of the two lignins were determined by ^{31}P NMR analysis. These lignins are characterized respectively by the presence of phenolic hydroxyl groups, in total 0.96 mmol /mol and 1.01 mmol /mol, in addition to COOH groups (Table 8). Since their pH is acidic (pH=3), all phenolic and carboxylic groups are non-ionic and therefore highly hydrophobic. It is noted when based on the total of the OH groups (Table 8) of each of the lignins, it can be apparently affirmed that the Kraft lignin and the organoslov lignin are almost similar. However, the high proportion of S (syringyl) groups of the organoslov lignin shows that it is of the deciduous type (hardwood trees). On the other hand, kraft lignin has a higher proportion of guaiacyl

(G) than the S group, so it is a resinous lignin (softwood trees). It is noted that all the lignins that we use in the MC-LFC stack come from forest and non-agricultural wood, given the low proportion of the p- hydroxyphenyl group phenolic . The small percentage of the p- hydroxyphenyl group phenolic allows us to affirm that these lignins cannot be recovered in phenoplasts (family of thermosetting polymers). Thus another way of valuing these lignins could be that of electrochemical storage through the MC-LFC cell.

Table 9: Quantification of lignin OH groups by ^{31}P NMR spectroscopy.

<i>Exchangeable proton content in lignin as measured by ^{31}P NMR (mmol / mol C9 lignin unit)</i>									
<i>Combustible</i>	<i>Aliphatic hydroxyl</i>	<i>Total phenol</i>	<i>Syringyl phenolic</i>	<i>Guaiacyl phenolic</i>	<i>p - Hydroxyphenyl phenolic</i>	<i>carboxylic acid</i>	<i>Condensed phenol</i>	<i>Total OH</i>	<i>Uncondensed phenol</i>
<i>Lignin Organosolv</i>	0.51	0.40	0.22	0.14	0.02	0.04	0.18	1.51	0.38
<i>Lignin Kraft</i>	0.40	0.33	0.07	0.32	0.03	0.10	0.25	1.52	0.43

d) *Lignin morphology at SEM*

The scanning electron microscope (SEM) with a JEOL column made it possible to obtain surface images of the two types of lignin.

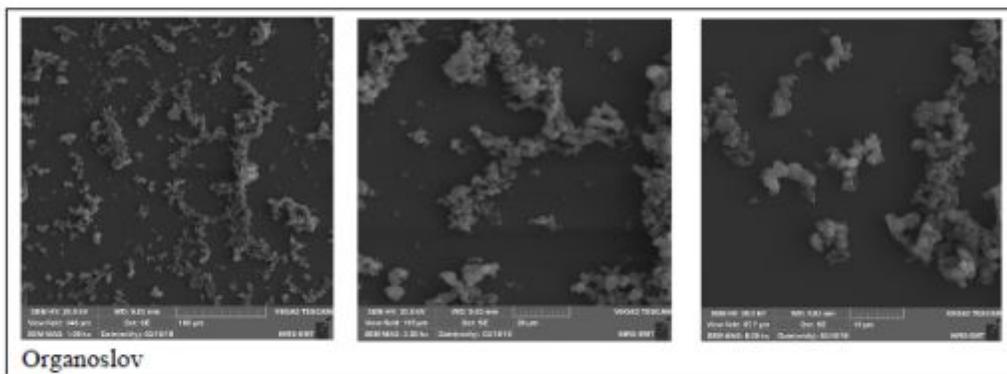


Figure 15: Morphology of lignin organoslov under Scanning Electron Microscope.

It can be seen in FIG. 12 that the Organoslov lignin presents agglomerates of particles, mostly small, more or less spherical with smooth surfaces. The agglomerates are of different lengths.

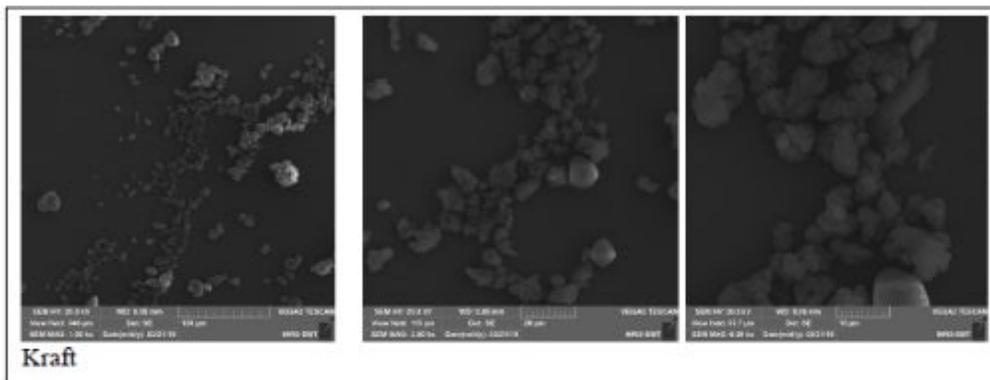


Figure 16: Morphology of kraft lignin under the Scanning Electron Microscope

Kraft lignin has spherical particles of irregular size (Figure 13). We also observe the presence of short agglomerations. Kraft lignin particles exhibit relatively homogeneous agglomerates and smooth surface faces.

e) TG-DSC analysis of electrolyte

The thermal analysis of the molten carbonate will make it possible to know the melting temperature and to set the operating temperature of the MC-LFC cell. Figure 14 presents the results of this analysis.

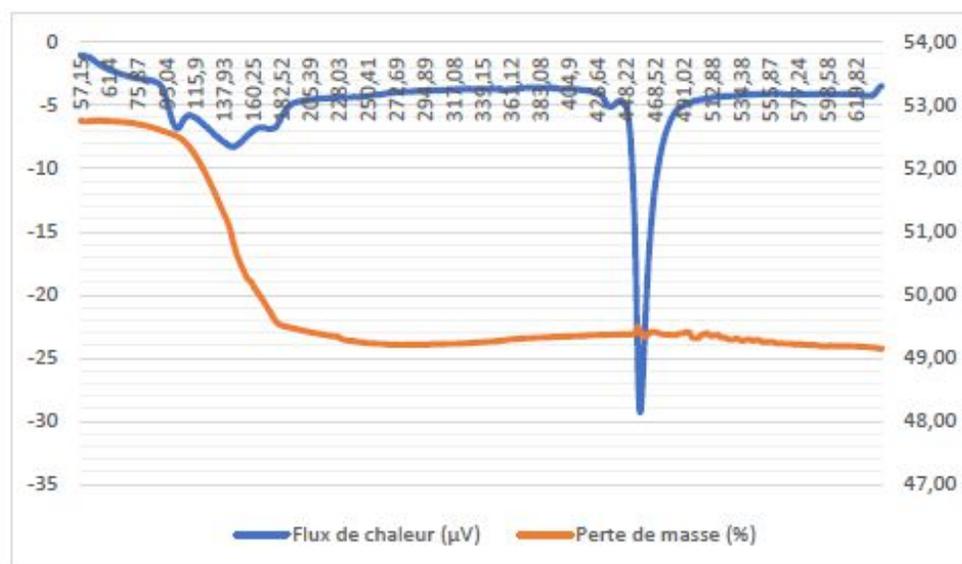


Figure 17: Thermal analysis of the Li-Na-Cs electrolyte used in the MC-LFC cell using TG-DSC.

The sample is initially heated under argon up to 630°C, which causes a transformation with a clear loss of mass between 57°C and 178°C (ie a loss greater than 6.5 mg). This transformation can be attributed to a decomposition of the hydrates by separation of the water of crystallization. On the temperature rise curve (heat flux curve in blue) we notice two endothermic peaks (this is a sample with eutectic impurities) in the range from 430°C to 455°C. First a eutectic peak around 430°C, then the main melting point peak at 450°C. It is a melting peak because the mass loss of the sample during the peak is not significant (ie a loss of less than 30ug) and the width at half height is at 10°C.

f) Measurement of the voltage and current delivered by the MC-LFC battery

These experimental results shown in Figure 15 and Figure 16 were obtained by separately using kraft lignin and organosolv lignin in the MC-LFC stack. The multimeter instantly indicates an open circuit voltage of the MC-LFC stack of 0.5 V with kraft lignin and 0.4 V with organosolv lignin (Figure 15). The potentiostat with a longer measurement time also indicates the same values with an uncertainty of $\pm 0.1\text{V}$ and therefore the open circuit voltage difference is not significant.

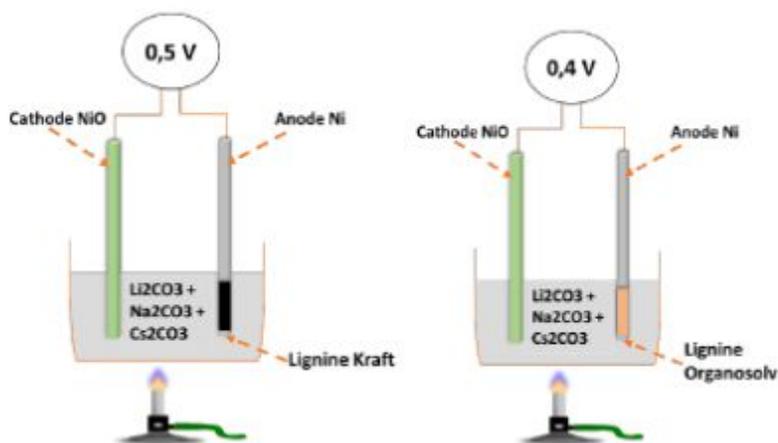


Figure 18: Measuring open circuit voltage using the digital multimeter

Note that the open circuit voltage V_{OC} (Curve a and b) varies between 0.4 V and 0.5 V. This already shows that the voltage is not very affected by the nature of these two lignins. However, from the kinetic point of view, the current difference is of the order of ten. Thus, it is noted that by using organosolv lignin (curve a1), the MC-LFC stack indicates a maximum power of 0.15 mW and whose current is approximately 1 mA. However, the use of kraft lignin (curve b1) positively affects cell performance. A maximum power of 4.5 mW is observed with a current of 15 mA. According to Cherepy and his team, DCFCs using cokes containing 2.5% to 6% by mass of sulfur showed a deterioration in performance over time, and the overall resistance of the cell increased from 6.1 to 9.3 Ω/cm^2 in two days of testing [83]. The kraft lignin and the organosolv lignin which are used in this study have a sulfur mass proportion of less than 2.5%. However, cell performance against these biofuels varies considerably. Several other supporting aspects must therefore be taken into account. Indeed, organosolv lignin has an oxygen content of more than 30%,

and this amount of oxygen seems to disadvantage the oxidation reaction of lignin in the cell. Kraft lignin particles exhibit relatively homogeneous length agglomeration and smaller average particle size than organosolv lignin; it can therefore be said that the size of the fuel particles presents an advantage for the MC-LFC cell. On the other hand, it cannot be said that the high proportion of guaiacyl (coniferyl alcohol) in the kraft lignin contributes to the improvement in the performance of the MC-CFL cell. Therefore , the oxygen content , the particle size also exert a major influence on the reactivity of lignin in the MC-LFC stack.

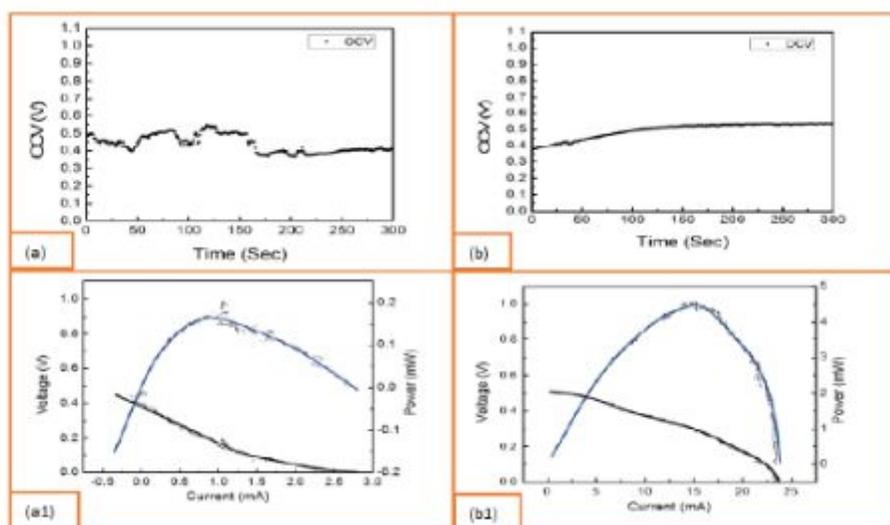


Figure 19: (a) Curve showing the evolution of the open circuit voltage as a function of the operating time of the MC-LFC cell using Kraft lignin, (b) Curve showing the evolution of the voltage as a function of the operating time the MC-LFC cell using organosolv lignin. The polarization curves (a1) and (b1) indicate the shape of the supplied power (mW/mm^2) and of the voltage as a function of the current density (mA/mm^2) using respectively kraft lignin and lignin organosolv.

It is recalled that in the simulation with the COMSOL software, we neglected the presence of certain chemical elements such as sulfur and nitrogen and inorganic

compounds in low content (Appendix 2) by considering only carbon, hydrogen and oxygen. The maximum power obtained by simulation with the Comsol software varies from 0.4 mW/mm^2 at 2.4 mW/mm^2 against 4.4 mW/mm^2 and 0.15 mW/mm^2 obtained by experimentation with kraft and organosolv lignins respectively. It can be said that inorganic impurities present in lignin could be catalysts or inhibitors for the reactions in the MC-LFC cell.

IV. Conclusion

The MC-LFC's characteristics behavior were simulated using COMSOL software with an axisymmetric isothermal 3D model supported by a nickel anode and a nickel oxide cathode whose fuel used is a green carbon precursor biopolymer (lignin). The MC-LFC cell was compared to experimental data of DCFC cells of different nature according to fairly similar operating conditions except for the case of the SOFC stack operating around 850°C. The simulated power vs voltage curve gives a optimum power density of 1390 W/m². It is noted that the smallest value of the maximum power density obtained according to the experimental data is 250 W/m² and the highest is 2250 W/m², this means that the results of the model are coherent and can be considered as being reliable. A parametric study was then carried out on the model to study the effect of the main operating cell parameters such as the pressure, the temperature, the exchange current densities of the electrochemical reactions, the conductivity of the electrolyte, the electrical conductivity of the electrodes, the porosity/permeability of the anode support layer. Increasing cell temperature and CO₂ concentration has a negative effect on cell performance; on the contrary, increasing pressure, exchange current densities, conductivities and porosity/permeability has a positive effect. Additionally, measurements were performed on a prototype MC-LFC cell using two different sources of lignin. The results showed that the simulated model is limited by the lack of basic information on the lignin depending of its source. In particular the inorganic contents of lignin that can increase cell performance were not taken into account. Furthermore, the results can be consolidated because the theoretical values are related to the experimental ones depending on whether the type of lignin is used. In conclusion the type of lignin has an important effect on the correlation between simulation and experimental. This allows us to conclude by reiterating that the choice of the type of lignin results. Optimum operation of the MC-LFC is limited by the type of lignin.

Annex 1

Nomenclature			
C_i^B	bulk concentration of species i (mol/m^3)	R_{ohmic}	ohmic resistance of the DLFC
C_i^S	concentration of species i within the solution (mol/m^3)	T	operating temperature (800K)
D_i	diffusion coefficient of species i (cm^2/s)	V	cell voltage
E	ideal potential (V)	x_k, x_l	mole fraction of each cell component
E_T^0	ideal potential at standard pressure (V)	w_k	mass fraction of each component of the DLFC stack
E_B	activation temperature in the indirect direction of the reaction (K^{-1})	Λ_{abc}	equivalent conductivity of the molten carbonate mixture ($\text{LiNaCs})_2\text{CO}_3$ ($\text{m}^2/\Omega.\text{equiv}$)
E_{pol}	Bias voltage	δ_T	overall pile thickness (m)
F	faraday's constant (C/mol)	η_{act}	activation overvoltage at the electrodes (V)
ΔG_T^0	molar free enthalpy at standard pressure (J/mol)	η_{conc}	concentration or ground surge (V)
I	DLFC cell current density (A/m^2)	η_{Ohmic}	ohmic overvoltage (V)
i_{oa}, i_c	current density at anode and cathode (A/m^2)	σ_{NiO} k_{seff_a}	conductivity coefficient of nickel (S/m)
i_l	limiting current density of species i	σ_{NiO} k_{seff_c}	conductivity coefficient of nickel oxide (S/m)
KB	pre-exponential reaction factor (A/m^2)	σ_{abc} ou k_l	conductivity coefficient of the molten carbonate mixture ($\text{LiNaCs})_2\text{CO}_3$ (S/m)

K_b	rate constant in the indirect direction of the reaction (s^{-1})		
$K_{boudouard}$	Boudouard equilibrium constant	$\rho_{electrolyte}$	density of the molten carbonate mixture ($(LiNaCs)_2CO_3$ (g/m^3))
K_f	forward reaction rate constant (s^{-1})	ρ_{Ni}	nickel density (g/m^3)
no_e	number of electrons exchanged during the electrochemical reaction	ρ_{NiO}	density of nickel oxide (g/m^3)
n_i	number of moles of species i	α_e	charge transfer coefficient
R	ideal gas constant ($8.314 J/mol.K$)	v_i	stoichiometric coefficient of species i
P_{anode}	anode inlet pressure (atm)	I	species gases (O_2 , CO , H_2O , CH_4 , H_2)
$P_{cathode}$	cathode inlet pressure (atm)	DCFC	live Carbon Fuel Cell in English
P_i	partial pressure of species i (atm)	MC-LFC	molten Carbonate lignin Fuel Cell in English

Annex 2

ICP Analysis Result (mg/kg) for lignin													
Tha	K	mg	N/A	Al	Fe	mi	C	Z	Ba	S	Whethe	P	
12.1	79.9	14.6	21.0	1.5	84.6	7.7	0.5	1.3	0.1	38.4	14.2	7.6	Organoslov
111.1	45	92	132.6	54	407	154	10	18	46	95.5	64	21	kraft

Références

- [1] J. Brouwer *et al.*, "Analysis of a molten carbonate fuel cell: Numerical modeling and experimental validation," vol. 158, n° 1, p. 213-224, 2006.
- [2] S. Srinivasan, *Fuel cells: from fundamentals to applications*: Springer Science & Business media, 2006.
- [3] K. V. Kordesch et G. R. Simader, "Environmental impact of fuel cell technology," vol. 95, n° 1, p. 191-207, 1995.
- [4] R. B. Lima *et al.*, "Direct lignin fuel cell for power generation," *RSC Adv.*, vol. 3, n° 15, p. 5083-5089, 2013.
- [5] X. Zhao et J. Zhu, "Efficient conversion of lignin to electricity using a novel direct biomass fuel cell mediated by polyoxometalates at low temperatures," vol. 9, n° 2, p. 197-207, 2016.
- [6] W. Wu *et al.*, "A High-Performing Direct Carbon Fuel Cell with a 3D Architected Anode Operated Below 600 C," vol. 30, n° 4, 2018. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201704745>
- [7] D. Cao, Y. Sun et G. Wang, "Direct carbon fuel cell: fundamentals and recent developments," vol. 167, n° 2, p. 250-257, 2007.
- [8] C. Jiang *et al.*, "Demonstration of high power, direct conversion of waste-derived carbon in a hybrid direct carbon fuel cell," vol. 5, n° 5, p. 6973-6980, 2012.
- [9] K. Al-Hamed et I. Dincer, "A novel integrated solid-oxide fuel cell powering system for clean rail applications," vol. 205, p. 112327, 2020.
- [10] H. Wu *et al.*, "A high performance direct carbon solid oxide fuel cell—A green pathway for brown coal utilization," vol. 248, p. 679-687, 2019.
- [11] N. Demirdöven et J. Deutch, "Hybrid cars now, fuel cell cars later," vol. 305, n° 5686, p. 974-976, 2004.
- [12] W. W. Jacques, 555,551, 1896.
- [13] J. F. Cooper et R. Selman, "Electrochemical oxidation of carbon for electric power generation: a review," vol. 19, n° 14, p. 15, 2009.
- [14] S. Giddey *et al.*, "A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology," vol. 38, n° 3, p. 360-399, 2012.
- [15] A. C. Rady *et al.*, "Review of fuels for direct carbon fuel cells," vol. 26, n° 3, p. 1471-1488, 2012.
- [16] T. M. Gür, "Mechanistic modes for solid carbon conversion in high temperature fuel cells," vol. 157, n° 5, p. B751, 2010.
- [17] T. M. Gür, "Critical review of carbon conversion in "carbon fuel cells"," vol. 113, n° 8, p. 6179-6206, 2013.
- [18] W. Zhou *et al.*, "Anodes for Carbon-Fueled Solid Oxide Fuel Cells," vol. 3, n° 2, p. 193-203, 2016.
- [19] T. Cao *et al.*, "Recent advances in high-temperature carbon-air fuel cells," vol. 10, n° 2, p. 460-490, 2017.
- [20] S. Zecevic, E. M. Patton et P. Parhami, "Carbon-air fuel cell without a reforming process," vol. 42, n° 10, p. 1983-1993, 2004.
- [21] C. Jiang *et al.*, "Challenges in developing direct carbon fuel cells," vol. 46, n° 10, p. 2889-2912, 2017.

-
- [22] A. Fuente-Cuesta *et al.*, "Role of coal characteristics in the electrochemical behaviour of hybrid direct carbon fuel cells," vol. 9, n° 9, p. 2868-2880, 2016.
- [23] S. Li *et al.*, "Electrochemical performance of different carbon fuels on a hybrid direct carbon fuel cell," vol. 42, n° 25, p. 16279-16287, 2017.
- [24] L. Kouchachvili et M. Ikura, "Performance of direct carbon fuel cell," vol. 36, n° 16, p. 10263-10268, 2011.
- [25] D. Vutetakis, D. Skidmore et H. Byker, "Electrochemical oxidation of molten carbonate-coal slurries," vol. 134, n° 12, p. 3027, 1987.
- [26] C. Jiang et J. T. Irvine, "Catalysis and oxidation of carbon in a hybrid direct carbon fuel cell," vol. 196, n° 17, p. 7318-7322, 2011.
- [27] K. Tanimoto *et al.*, "Cell performance of molten-carbonate fuel cell with alkali and alkaline-earth carbonate mixtures," vol. 39, n° 3, p. 285-297, 1992. [En ligne]. Disponible: [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(92\)80002-S](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(92)80002-S)
- [28] Y. Nabae, K. D. Pointon et J. T. S. Irvine, "Electrochemical oxidation of solid carbon in hybrid DCFC with solid oxide and molten carbonate binary electrolyte," vol. 1, n° 1, p. 148-155, 2008.
- [29] X. Y. Xu, W. Zhou et Z. H. Zhu, "Stability of YSZ and SDC in molten carbonate eutectics for hybrid direct carbon fuel cells," vol. 4, n° 5, p. 2398-2403, 2014.
- [30] C. L. Chen *et al.*, "Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of Melting Point and Thermal Stability of Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ Based Salts," vol. 136, n° 3, 2014.
- [31] G. J. Janz *et al.*, "EUTECTIC DATA: safety, hazards, corrosion, melting points, compositions, and bibliography," Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, NY (USA). Cogswell Lab., 1976.
- [32] H. Morita *et al.*, "Degradation mechanism of molten carbonate fuel cell based on long-term performance: long-term operation by using bench-scale cell and post-test analysis of the cell," vol. 195, n° 20, p. 6988-6996, 2010.
- [33] D. McKee et D. Chatterji, "The catalytic behavior of alkali metal carbonates and oxides in graphite oxidation reactions," vol. 13, n° 5, p. 381-390, 1975.
- [34] P. Glugla et V. De Carlo, "The specific conductance of molten carbonate fuel cell tiles," vol. 129, n° 8, 1982.
- [35] E. K. Lee *et al.*, "Performance enhancement of molten carbonate-based direct carbon fuel cell (MC-DCFC) via adding mixed ionic-electronic conductors into Ni anode catalyst layer," vol. 386, p. 28-33, May 2018.
- [36] W. B. Hao, X. J. He et Y. L. Mi, "Achieving high performance in intermediate temperature direct carbon fuel cells with renewable carbon as a fuel source," *Appl. Energy*, vol. 135, p. 174-181, Dec 2014.
- [37] J.-Y. Lee *et al.*, "A performance study of hybrid direct carbon fuel cells: Impact of anode microstructure," vol. 39, n° 22, p. 11749-11755, 2014.
- [38] W. Hao et Y. Mi, "A direct carbon fuel cell with a CuO-ZnO-SDC composite anode," vol. 6, n° 55, p. 50201-50208, 2016.
- [39] J. Liu *et al.*, "Hierarchical hollow nanofiber networks for high-performance hybrid direct carbon fuel cells," vol. 5, n° 33, p. 17216-17220, 2017. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/c7ta04616b>
- [40] M. Tomellini, "X-ray photoelectron spectra of defective nickel oxide," vol. 84, n° 10, p. 3501-3510, 1988.
- [41] L. Zhao et Q.-s. Zhu, "Novel Cathode Material for Direct Carbon Fuel Cell," vol. 6, n° 5, p. 822, 2006.
- [42] S. Li *et al.*, "Mechanism of enhanced performance on a hybrid direct carbon fuel cell using sawdust biofuels," vol. 383, p. 10-16, 2018.

- [43] R. B. Lima *et al.*, "Direct lignin fuel cell for power generation," vol. 3, n° 15, p. 5083-5089, 2013. [En ligne]. Disponible: <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA23418E>
- [44] V. Thakur *et al.*, "Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. ACS Sustain Chem Eng 2: 1072–1092," éd, 2014.
- [45] G. Sarlos, P.-A. Haldi et P. Verstraete, *Systèmes énergétiques: Offre et demande d'énergie: méthodes d'analyse* vol. 21: PPUR presses polytechniques, 2003.
- [46] A. A. Kornhauser et R. Agarwal, "Modeling and Design for a Direct Carbon Fuel Cell with Entrained Fuel and Oxidizer," Virginia Polytechnic Institute and State University (US), 2005.
- [47] Q. Liu *et al.*, "Modeling and simulation of a single direct carbon fuel cell," vol. 185, n° 2, p. 1022-1029, 2008.
- [48] V. Tare et J. Wagner Jr, "Electrical conductivity in two phase nickel–nickel oxide mixtures and conductivity of nickel oxide at the nickel–nickel oxide phase boundary," vol. 54, n° 11, p. 6459-6462, 1983.
- [49] T. Kojima *et al.*, "Density, surface tension, and electrical conductivity of ternary molten carbonate system Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃ and methods for their estimation," vol. 155, n° 7, p. F150, 2008.
- [50] E. N. Fuller, P. D. Schettler et J. C. Giddings, "New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," vol. 58, n° 5, p. 18-27, 1966.
- [51] T. Fujii, *Theory of laminar film condensation*: Springer Science & Business Media, 2012.
- [52] Y. Touloukian, S. Saxena et P. Hestermans, "Thermophysical properties of matter, Vol. 11 Viscosity," 1975.
- [53] I. Dinčer et M. Kanoğlu, "Appendix B: Thermophysical Properties," dans *Refrigeration Systems and Applications (2nd Edition)*: John Wiley & Sons, p. 433.
- [54] A. Pramuanjaroenkij, S. Kakaç et X. Y. Zhou, "Mathematical analysis of planar solid oxide fuel cells," dans *Mini-Micro Fuel Cells*: Springer, 2008, p. 359-390.
- [55] F. White, "Fluid mechanics/Frank M. White," éd: McGraw-hill, 2003.
- [56] H. Zhu et R. J. Kee, "Modeling distributed charge-transfer processes in SOFC membrane electrode assemblies," vol. 155, n° 7, p. B715, 2008.
- [57] K. Daneshvar *et al.*, "Modeling and parametric study of a single solid oxide fuel cell by finite element method," vol. 14, n° 2, p. 189-199, 2014.
- [58] A. Elleuch, A. Boussetta et K. Halouani, "Analytical modeling of electrochemical mechanisms in CO₂ and CO/CO₂ producing direct carbon fuel cell," vol. 668, p. 99-106, 2012.
- [59] N. Subramanian *et al.*, "Analysis of molten carbonate fuel cell performance using a three-phase homogeneous model," vol. 150, n° 1, p. A46, 2002.
- [60] J.-W. Snoeck, G. Froment et M. Fowles, "Steam/CO₂ reforming of methane. Carbon filament formation by the Boudouard reaction and gasification by CO₂, by H₂, and by steam: kinetic study," vol. 41, n° 17, p. 4252-4265, 2002.
- [61] K. Hemmes et M. Cassir, "A theoretical study of the carbon/carbonate/hydroxide (electro-) chemical system in a direct carbon fuel cell," vol. 8, n° 5, p. 051005, 2011.
- [62] N. Nakagawa et M. Ishida, "Performance of an internal direct-oxidation carbon fuel cell and its evaluation by graphic exergy analysis," vol. 27, n° 7, p. 1181-1185, 1988.
- [63] T. Aloui et K. Halouani, "Analytical modeling of polarizations in a solid oxide fuel cell using biomass syngas product as fuel," vol. 27, n° 4, p. 731-737, 2007.
- [64] R. B. Bird *et al.*, "Transport phenomena," vol. 108, n° 3, p. 78C, 1961.
- [65] A. Soulaïmani et M. Fortin, "Finite element solution of compressible viscous flows using conservative variables," vol. 118, n° 3-4, p. 319-350, 1994.

- [66] J. Wesselingh et R. Krishna, *Mass transfer in multicomponent mixtures*: Delft University Press Delft, 2000.
- [67] B. Tjaden *et al.*, "On the origin and application of the Bruggeman correlation for analysing transport phenomena in electrochemical systems," vol. 12, p. 44-51, 2016/05/01/ 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211339816300119>
- [68] D. A. Nield et A. Bejan, *Convection in porous media* vol. 3: Springer, 2006.
- [69] M. Le Bars et M. G. Worster, "Interfacial conditions between a pure fluid and a porous medium: implications for binary alloy solidification," vol. 550, p. 149-173, 2006.
- [70] W. D. Carrier III, "Goodbye, hazen; hello, kozeny-carman," vol. 129, n° 11, p. 1054-1056, 2003.
- [71] C. Q. LaMarche, J. S. Curtis et P. T. Metzger, "Permeability of JSC-1A: A lunar soil simulant," vol. 212, n° 1, p. 383-389, 2011.
- [72] P. C. Carman, "Flow of gases through porous media," 1956.
- [73] V. Lair *et al.*, "Theoretical predictions vs. experimental measurements of the electrical conductivity of molten Li_2CO_3 - K_2CO_3 modified by additives," vol. 37, n° 24, p. 19357-19364, 2012.
- [74] G. J. Janz, "Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data," vol. 17, 1988.
- [75] F. Gaillard *et al.*, "Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere," vol. 322, n° 5906, p. 1363-1365, 2008.
- [76] T. Kojima, "Physical and chemical properties of molten carbonates," 2009.
- [77] T. Kojima *et al.*, "Electrical Conductivity of Molten Li_2CO_3 - X_2CO_3 (X: Na, K, Rb, and Cs) and Na_2CO_3 - Z_2CO_3 (Z: K, Rb, and Cs)," vol. 154, n° 12, p. F222, 2007.
- [78] T. KOJIMA *et al.*, "The surface tension and the density of molten binary alkali carbonate systems," vol. 67, n° 6, p. 593-602, 1999.
- [79] D. S. Argyropoulos, "Quantitative phosphorus-31 NMR analysis of lignins, a new tool for the lignin chemist," vol. 14, n° 1, p. 45-63, 1994.
- [80] F. Monteil-Rivera *et al.*, "Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials," vol. 41, p. 356-364, 2013.
- [81] Y. Pu, S. Cao et A. J. Ragauskas, "Application of quantitative ^{31}P NMR in biomass lignin and biofuel precursors characterization," vol. 4, n° 9, p. 3154-3166, 2011.
- [82] J. Rosen *et al.*, "Molten Carbonate Fuel Cell Performance for CO_2 Capture from Natural Gas Combined Cycle Flue Gas," vol. 167, n° 6, p. 064505, 2020.
- [83] N. J. Cherepy *et al.*, "Direct conversion of carbon fuels in a molten carbonate fuel cell," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 152, n° 1, p. A80-A87, 2005.

ANNEXE C THÉORIE SUR L'ÉQUATION DE BRINKMAN

- **Définition**

L'équation de Brinkman est utilisée pour calculer la vitesse du fluide et les champs de pression d'un écoulement monophasé dans des milieux poreux en régime d'écoulement laminaire. L'interface physique étend la loi de Darcy pour décrire la dissipation de l'énergie cinétique par cisaillement visqueux, similaire aux équations de Navier-Stokes.

Dans les domaines poreux, les variables d'écoulement et les propriétés du fluide sont définies en tout point à l'intérieur du milieu au moyen de la moyenne des variables et des propriétés réelles sur un certain volume entourant le point. Ce volume de contrôle doit être petit par rapport aux dimensions macroscopiques typiques du problème, mais il doit être suffisamment grand pour contenir de nombreux pores et éléments de matrice solides. La porosité est définie comme la fraction du volume de contrôle qui est occupée par les pores. Elle peut varier de zéro pour les régions solides pures à l'unité pour les domaines d'écoulement libre. Les propriétés physiques du fluide, telles que la densité et la viscosité, sont définies comme des moyennes volumiques intrinsèques qui correspondent à un volume unitaire des pores. Définis de cette manière, ils présentent les paramètres physiques pertinents qui peuvent être mesurés expérimentalement, et ils sont supposés continus avec les paramètres correspondants dans l'écoulement libre adjacent. La vitesse d'écoulement est définie comme une moyenne de volume superficiel, et elle correspond à une unité volume du milieu comprenant à la fois les pores et la matrice. Elle est parfois appelée vitesse de Darcy, définie comme le débit volumique par unité de section transversale du milieu. Une telle définition rend le champ de vitesse continu à travers les frontières entre les régions poreuses et les régions d'écoulement libre.

- **Théorie des équations de Brinkman⁹**

Les variables dépendantes des équations de Brinkman sont le champ de vitesse de Darcy u_c et la pression P_c . L'écoulement dans les milieux poreux est régi par une combinaison de l'équation de continuité et de l'équation dynamique (mouvement), qui forment ensemble les équations de Brinkman :

$$(6-10) \quad \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_p \rho) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = Q_{br}$$

$$(6-11) \quad \frac{\rho}{\epsilon_p} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\epsilon_p} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\frac{1}{\epsilon_p} \left(\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right) \right] - \left(\kappa^{-1} \mu + \frac{Q_{br}}{\epsilon_p^2} \right) \mathbf{u} + \mathbf{F}$$

In these equations:

- μ (SI unit: kg/(m·s)) is the dynamic viscosity of the fluid
- \mathbf{u} (SI unit: m/s) is the velocity vector
- ρ (SI unit: kg/m³) is the density of the fluid
- p (SI unit: Pa) is the pressure
- ϵ_p is the porosity
- κ (SI unit: m²) is the permeability tensor of the porous medium, and
- Q_{br} (SI unit: kg/(m³·s)) is a mass source or mass sink

La source de masse, Q_{br} , représente le dépôt de masse et la création de masse dans les domaines. L'échange de masse est censé se produire à vitesse nulle.

Lorsque l'on néglige le terme inertiel de l'équation de Brinkman, le terme le côté gauche devient nul.

⁹ 1. D. Nield and A. Bejan, *Convection in Porous Media*, 3rd ed., Springer, 2006. 2. M. Le Bars and M.G. Worster, "Interfacial Conditions Between a Pure Fluid and a Porous Medium: Implications for Binary Alloy Solidification," *J. of Fluid Mechanics*, vol. 550, pp. 149–173, 2006

On a aussi ajouté l'option de traînée de Forchheimer, βF (unité SI : kg / m⁴), cette option ajoute une force visqueuse proportionnelle au carré de la vitesse du fluide, $FF = -\beta F |u| u$, au côté droit de l'équation 6-11.

L'équation de Brinkman devient :

Etude 1, Stationnaire

$$\frac{1}{\epsilon_p} \rho (\mathbf{u}_c \cdot \nabla) \mathbf{u}_c \frac{1}{\epsilon_p} =$$

$$\nabla \cdot \left[-p_c \mathbf{I} + \mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla \mathbf{u}_c + (\nabla \mathbf{u}_c)^T) - \frac{2}{3} \mu \frac{1}{\epsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}_c) \mathbf{I} \right] - \left(\mu \kappa^{-1} + \beta_F |\mathbf{u}_c| + \frac{Q_{br}}{\epsilon_p^2} \right) \mathbf{u}_c + \mathbf{F}$$

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}_c) = Q_{br}$$

Écoulement compressible sans turbulence $Ma < 0,3$, la pression de référence est p_{atm} .