

Titre: Thermodynamique et stabilité des films de platine pour
Title: l'hydrogénation de CO₂ dans un réacteur à oxyde solide

Auteur: Charles Bruel
Author:

Date: 2016

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bruel, C. (2016). Thermodynamique et stabilité des films de platine pour
Citation: l'hydrogénation de CO₂ dans un réacteur à oxyde solide [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/2222/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/2222/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Sylvain Coulombe, & Gregory Scott Patience
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

THERMODYNAMIQUE ET STABILITÉ DES FILMS DE PLATINE POUR
L'HYDROGÉNATION DE CO₂ DANS UN RÉACTEUR À OXYDE SOLIDE

CHARLES BRUEL
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)
AOÛT 2016

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

THERMODYNAMIQUE ET STABILITÉ DES FILMS DE PLATINE POUR
L'HYDROGÉNATION DE CO₂ DANS UN RÉACTEUR À OXYDE SOLIDE

présenté par : BRUEL Charles

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

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

Mme BOFFITO Daria C., Ph. D., présidente

M. PATIENCE Gregory S., Ph. D., membre et directeur de recherche

M. COULOMBE Sylvain, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. SAVADOGO Oumarou, D. d'état, membre

DÉDICACE

*À ma famille,
à mes parents, Jacqueline et Gilles,
à mes sœurs, Morgane, Julie et Rosalie,
qui m'ont soutenu malgré la distance.*

*À mes nièces, Léa et Manon,
dont j'ai raté les premiers instants.*

REMERCIEMENTS

Je souhaiterais remercier tous ceux qui ont contribué d'une manière où d'une autre à la réalisation de ce projet. Je pense avant tout à mon directeur, le professeur Gregory S. Patience, pour son implication, son soutien sans faille, ses idées. L'énergie, la motivation et la rigueur qu'il met dans son travail ont représenté une source d'inspiration au quotidien. Son savoir-faire et sa patience ont été les catalyseurs qui m'ont permis de développer des compétences et des outils qui me serviront bien au delà de cette maîtrise. Je lui en resterai redevable.

Je voudrai également remercier mon co-directeur, le professeur Sylvain Coulombe, qui m'a apporté son assistance à des moments cruciaux du projet et a ainsi fourni les impulsions nécessaires à sa complétion. Ce fut un plaisir de travailler sous sa cotutelle.

Je salue la contribution de mes autres co-auteurs, Prof. Jason R. Tavares, Prof. Sasha Omanovic, Dr. François-Xavier Chiron et Remi Laraque dont l'aide, les commentaires et les idées ont rendu ce travail possible.

Je remercie sincèrement les membres de mon jury, Prof. Daria C. Boffito et Prof. Oumarou Savadogo pour avoir accepté de s'intéresser à mon travail, d'examiner mon mémoire et de le juger.

J'aimerais remercier le soutien financier du FRQNT, le Fond de Recherche du Québec — Nature et Technologie, sans qui ce projet de maîtrise n'aurait pu avoir lieu.

J'ai une pensée pour l'aide inestimable du Prof. Elena Baranova et du Dr. Holly Dole (Université d'Ottawa). Leurs travaux de qualité et leurs conseils ont été une formidable source d'inspiration et ont servi de base à la conception de mon réacteur.

Je remercie les autres professeurs et personnels du département de génie chimique de l'École Polytechnique de Montréal. Et en particulier les techniciens sans qui mes idées seraient restées lettres mortes. Ils forment l'ossature du département et c'est leur savoir-faire et la rigueur qu'ils mettent dans leur travail qui m'ont permis d'avancer. Je pense notamment à Sylvain Simard Fleury et Jean Huard, pour l'usinage de mon réacteur, à Robert Delisle pour l'installation électrique, à Martine Lamarche, Gino Robin, Sylvie Taillon et Daniel Pilon pour leurs conseils et leur aide au quotidien. Je remercie de même Nicole MacDonald, du laboratoire CM^2 , pour les analyses FE-SEM et Patricia Moraille, du laboratoire LCM, pour les analyses AFM.

Ma gratitude va également aux membres et ex-membres du groupe de recherche du Prof. Patience. Je pense en particulier à mes aînés, les docteurs Cristian Neagoe, Mahesh Edake,

Daria C. Boffito, Cristian Trevisanut, Patrice Perreault et Samira Lofti dont l'expérience et les conseils, toujours prodigués de bon coeur, m'ont été précieux mais aussi au reste de mes collègues qui ont su créer une atmosphère détendue et porteuse dont j'ai eu la chance de pouvoir profiter. Je suis reconnaissant à Jordan Wright pour avoir corrigé mon abstract en anglais.

Finalement, j'aimerais remercier les nombreux amis que j'ai pu me faire au Canada et qui m'ont accompagné ces deux dernières années. En particulier Nadia Boussaid qui a partagé au quotidien mes échecs et mes succès et qui a su avec tendresse et attention me distraire des premiers et célébrer les seconds. Du fond de mon coeur, j'exprime ma gratitude à ma famille, mes parents et mes soeurs qui m'ont soutenus tout au long de mon parcours et malgré la distance. C'est leurs encouragements et l'ambition qu'ils ont placé en moi qui m'ont amenés jusqu'ici.

RÉSUMÉ

Le niveau d'émission de CO_2 dépasse présentement la capacité d'absorption des écosystèmes provoquant un phénomène de réchauffement climatique dont les conséquences les plus notables sont la montée du niveau des océans, leur acidification, l'extinction d'espèces et l'intensification des événements climatiques extrêmes. Dans le cycle naturel du carbone, le CO_2 est absorbé par la biomasse et les microorganismes, transformé, puis réémis par les respirations animales et végétales, les incendies ou les éruptions volcaniques. Les activités humaines ont provoqué en 2015 l'émission de $35.9 \text{ Gt}_{\text{CO}_2}$. Cela représente un excédent annuel de 5.4 % par rapport au flux de CO_2 dans le cycle naturel du carbone. Cette situation a entraîné une augmentation de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère laquelle est passée de 270 ppm à 400 ppm au cours des 200 dernières années. Les stratégies pour limiter les rejets atmosphériques de CO_2 reposent principalement sur la mise en œuvre de technologies plus vertes dans les secteurs polluants (transports, énergie, industries) et sur une évolution des modes de vies et des habitudes de consommation des populations. Les progrès réalisés autour de la chimie du CO_2 en ont cependant fait une option plausible pour contribuer à l'effort général. La valorisation du CO_2 est perçue à la fois comme un moyen de consommer du CO_2 et de produire des composés hydrocarbonés aujourd'hui obtenus à partir d'hydrocarbures fossiles. L'hydrogénation électrochimique de CO_2 en phase gaz, en particulier, produit déjà du CH_4 et du CO avec de bons rendements et sélectivités dans des cellules électrolytiques à haute température ($> 600 \text{ }^\circ\text{C}$). Le développement de systèmes catalytiques efficaces à basses températures reste par contre un défi.

Dans ce mémoire, un nouveau catalyseur est testé pour l'hydrogénation du CO_2 à pression atmosphérique et autour de $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Le réacteur à oxyde solide est de type "à chambre unique". L'électrode de travail est composée de nanotubes de carbone multifeuillets (NTCMF) développés sur une maille en acier inoxydable et décorés de nanoparticules de Ni. L'électrolyte, solide, est en zircone yttrée (YSZ), un conducteur d'ions O^{2-} . La contre électrode est faite d'un film de Pt déposé sur l'électrolyte à l'aide d'une pâte métallique.

La première étape consiste en une étude thermodynamique de la réaction d'hydrogénation du CO_2 . Les paramètres d'intérêts sont la température, la pression, le ratio entre réactifs, H_2/CO_2 , et réactifs/inertes (Ar). L'objectif étant de déterminer les conditions les plus favorables pour la réaction. Ce travail représente également une opportunité de repenser la manière dont sont modélisées les propriétés thermodynamiques des gaz telles que la capacité calorifique, l'enthalpie ou l'entropie. Une expression exponentielle valide jusqu'à 6000 K est

proposée en remplacement des polynômes actuels. Elle préserve leur précision mais ne possède plus que 3 paramètres. Ces derniers peuvent être reliés aux propriétés moléculaires des gaz telles que le nombre d'atomes ou de degrés de liberté.

Les tests sur le système Ni/NTCMF|YSZ|Pt débouchent sur des résultats mitigés. En effet, bien que la pertinence de l'étude thermodynamique soit confirmée grâce à la mesure des intensités de réactions traversant la cellule, les taux de réactions sont trop faibles pour que des produits puissent être détectés au spectromètre de masse ou au chromatographe en phase gaz. Ces faibles taux de réactions ont été attribués à la nature de l'interface entre les électrodes et le support, et en particulier à la mauvaise stabilité thermique de la contre électrode de Pt.

Pour surmonter cet écueil, un nouveau protocole via ablation laser est adopté pour déposer des films minces de Pt non poreux sur l'électrolyte en YSZ. La structure de ces nanofilms peut ensuite être altérée par recuit au-dessus de 400 °C pour donner des électrodes avec davantage de frontières triphasique gaz/métal/électrolyte et donc une plus grande densité de sites catalytiques. Le processus de recuit de nanofilms de Pt/YSZ est maintenant bien décrit par la littérature en ce qui regarde sa dépendance à la température et à l'épaisseur initiale de la couche de Pt. Cependant, l'influence de la durée de recuit sur l'évolution de ces nanofilms n'est que peu ou pas décrite par la littérature. Les modèles actuels prédisent une décroissance continue de la couverture surfacique du support en métal, depuis un film, jusqu'à des îlots interconnectés, puis isolés et finalement des nanoparticules. Nous rapportons ici le recuit de films de Pt (15 nm et 30 nm d'épaisseur) pour des températures variant de 400 °C à 1000 °C et des durées allant jusqu'à 16 h. Après la chute initiale en couverture surfacique, telle que prédite par les modèles, celle-ci réaugmente dans toutes les configurations testées et des ponts se reforment même entre les îlots. Cela ouvre de nouvelles perspectives pour la synthèse de catalyseurs et d'électrocatalyseurs Pt/YSZ plus stables.

ABSTRACT

The current level of atmospheric CO₂ emissions is beyond what the ecosystem can absorb causing a phenomenon of global warming. Notable consequences have followed, such as sea level rise and acidification, species extinction and an increased occurrence of extreme climate events. In the natural carbon cycle, CO₂ is transformed through plant photosynthesis and microorganisms before being re-emitted by plant and animal respiration, by wildfires and by volcano eruptions. Human activities represented, in 2015, 35.9 Gt_{CO₂} per year. This is in excess of 5.4% over the natural yearly carbon cycle, which brought CO₂ concentration in the atmosphere to 400 ppm, up from 270 ppm two centuries ago. Strategies to curb CO₂ emission into the atmosphere rely on the implementation of greener technologies and a change in citizens' way of life and consumption habits. However, significant progress in CO₂ chemistry made its transformation a plausible option to contribute to this general effort both as a way to consume CO₂ while replacing fossil oil to produce value-added hydrocarbons and fuels. Electrochemical CO₂ hydrogenation in gas phase, in particular, produce CH₄ and CO with good yields and selectivities in electrolysis cells at high temperature (> 600 °C). Developing electrochemical cells and catalysts efficient at a lower temperature is, however, still a challenge.

In this thesis, a new catalyst for the hydrogenation of CO₂ is investigated in a solid oxide single-chamber type reactor around 400 °C at atmospheric pressure. The working electrode is made of multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) grown on a stainless steel mesh and decorated with Ni nanoparticles. The electrolyte is a solid disc of yttria stabilized zirconia (YSZ), an O²⁻ conductor, and the counter electrode in Pt is deposited from a metallic paste. The first step consisted in a software-based thermodynamic study of the hydrogenation reaction to determine the most favored conditions. Parameters of interest were the temperature, the pressure, the ratio between reactants, H₂/CO₂, and reactants/inerts (Ar). This work was also the occasion to rethink the way gas thermodynamic properties such as heat capacity, enthalpy and entropy are modeled. An exponential expression is proposed to replace the current polynomials up to 6000 K. It keeps their accuracy and provide good extrapolation capabilities while having only 3 parameters that relates to gas molecular properties such as the number of atoms and degree of freedom.

Tests over the Ni/MWCNTs|YSZ|Pt system gave mixed results. Indeed, despite confirming the pertinence of the thermodynamic study through potentiostat intensity measurements, the reaction rates were too low to produce compounds detectable through mass spectrometry or

gas chromatography. Low reaction rates were attributed, thanks to FE-SEM analysis to the nature of the interface between the electrodes and the support and especially to the low stability of the Pt counter electrode.

A new protocol, through laser ablation, was adopted to deposit thin nonporous Pt films over the YSZ electrolyte. Nanofilms may indeed be engineered through annealing above 400 °C into electrodes with improved three phase boundaries gas/metal/electrolyte, thus increasing the density of active catalytic sites. The process of Pt thin film annealing over YSZ is now well described in the literature with respect to temperature and film thickness dependencies. However, experimental work on time dependency is lacking to assess the validity of the models. They currently predict a continuous decrease in the metal surface coverage from a film to the formation of bridged islets then isolated islets and particles. Here we report the annealing of 15 nm and 30 nm thick Pt films at temperatures from 400 °C to 1000 °C for times up to 16 h. It is found that after an initial drop, as predicted by the current models, the surface coverage begins to increase again, with bridges even re-forming between the islets. The study opens new perspectives for the synthesis of more stable Pt/YSZ catalysts and electrocatalysts.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vi
ABSTRACT	viii
TABLE DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES FIGURES	xiv
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xix
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Contexte	1
1.2 Éléments de la problématique	2
1.3 Objectifs de recherche	3
1.4 Plan du mémoire	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Le dioxyde de carbone CO ₂ : enjeux et attentes	4
2.1.1 Le CO ₂ comme gaz à effet de serre	4
2.1.2 Stratégies de limitation des émissions : vers une valorisation du CO ₂	4
2.1.3 Réactivité du CO ₂	6
2.1.4 Enjeux de la valorisation du CO ₂ en hydrocarbures	8
2.2 Réduction électrochimique de CO ₂ par une cellule électrolytique à oxyde solide	9
2.2.1 Bases de l'électrochimie	9
2.2.2 Promotion électrochimique de la catalyse et électrolytes solides	12
2.2.3 Réduction de CO ₂ dans un réacteur à oxyde solide de type YSZ	13
2.3 Considérations économiques et pratiques autour d'un procédé de valorisation du CO ₂	16
2.3.1 Capture du CO ₂	16
2.3.2 Source de protons pour la réduction du CO ₂ en hydrocarbures,	17

2.3.3	Potentielles sources d'énergies pour le procédé	19
CHAPITRE 3	DÉTAILS DE LA SOLUTION	21
CHAPITRE 4	THERMODYNAMIQUE DE L'HYDROGÉNATION DU CO ₂ EN PHASE GAZ	22
4.1	Méthodes	22
4.1.1	Paramétrage du logiciel	22
4.1.2	Définition des variables d'analyse	23
4.2	Modélisation de l'hydrogénation du CO ₂ en phase gaz	24
4.2.1	Influence du ratio H ₂ /CO ₂ sur l'équilibre thermodynamique	24
4.2.2	Influence de la température sur l'équilibre thermodynamique	25
4.2.3	Influence de la pression sur l'équilibre thermodynamique	25
4.2.4	Influence de la présence d'inertes sur l'équilibre thermodynamique	26
4.3	Discussion	27
CHAPITRE 5	ARTICLE 1 : AN EXPONENTIAL EXPRESSION FOR GAS HEAT CAPACITY, ENTHALPY, AND ENTROPY	29
5.1	Introduction	29
5.2	Mathematical formulation of the C _p model	31
5.3	Methods	33
5.4	Results and discussion	34
5.5	Conclusions	35
CHAPITRE 6	HYDROGÉNATION DU CO ₂ EN PHASE GAZ	39
6.1	Dispositif et méthodes	39
6.1.1	Conception du réacteur	39
6.1.2	Dispositif expérimental	40
6.1.3	Analyses	42
6.1.4	Protocole expérimental	42
6.2	Préparation et caractérisation de la cellule électrochimique	43
6.2.1	Mise en forme de l'électrolyte	43
6.2.2	Design de l'électrode de travail Ni/NTCMF	43
6.2.3	Impression de la contre-électrode de Pt	43
6.3	Résultats et discussion	44
6.4	Perspectives	46
CHAPITRE 7	ARTICLE 2 : Pt THIN FILM TRANSIENT MOBILITY OVER YSZ	48

7.1	Introduction	48
7.2	Methods	50
7.2.1	Experimental	50
7.2.2	Analysis	51
7.3	Substrate characterization	52
7.3.1	YSZ support is atomically smooth at the nanoscale	52
7.3.2	PLA deposits spatially homogeneous Pt nanofilms	53
7.4	Results and discussion	54
7.4.1	Thin Pt film annealing is partially reversible	54
7.4.2	Insights on Pt thin film annealing	56
7.5	Conclusions	58
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE		60
CHAPITRE 9 CONCLUSION		61
9.1	Synthèse des travaux	61
9.2	Limitations de la solution proposée	62
9.3	Perspectives	63
RÉFÉRENCES		64
ANNEXES		76

LISTE DES TABLEAUX

Table 7.1	Thin Pt film annealing over YSZ support as a function of δ , T and t . Uncertainties represent 95 % confidence intervals, $n = 7$	59
Tableau A.1	Chronologie du projet de maîtrise	76
Table B.1	Comparison of our model with pre-existing models for the fitting on C_P data.	80
Table B.2	Heat capacity $C_P(T) = C_P^0 + C_P^\infty \left[1 + \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) \left(1 + \frac{T_i}{T} \right) \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right)$ for the first linear hydrocarbons and most common gases.	81
Table B.3	Entropy $S(T) \approx C_P^0 \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) + C_P^\infty \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) \left[\frac{1+(5T)/(3T_i)}{(1+(2T)/(3T_i))} \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) + S_0$ and $S^*(T) \approx C_P^0 \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) + C_P^\infty \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) \left[\frac{1+(1+\varepsilon)T/T_i}{1+\varepsilon T/T_i} \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) + S_0^*$ for the first linear hydrocarbons and most common gases.	82

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Analyse thermogravimétrique des nanotubes de carbone multifeuillets en présence d'O ₂ . “Reprinted from <i>Electrochimica Acta</i> , 162, M.A. McArthur, N. Hordy, S. Coulombe, S. Omanovic, A binder-free multi-walled carbon nanotube electrode containing oxygen functionalities for electrochemical capacitors, Pages 245-253, Copyright (2015), with permission from Elsevier.”	2
Figure 2.1	Différences entre le cycle naturel du carbone (a) et ce que pourrait être un cycle anthropique du carbone (b). “Reprinted with permission from Olah et al. [1]. Copyright 2011 American Chemical Society.”	6
Figure 2.2	Énergie libre de formation des C ₁ en fonction de leur degré d'oxydation à 25 °C [2, 3].	7
Figure 2.3	Les enjeux de la valorisation du CO ₂ en hydrocarbures.	8
Figure 2.4	Structure cristalline de la zircone yttrée : l'ajout de Y ₂ O ₃ dans du ZrO ₂ crée des lacunes en oxygène dans le réseau cristallin, permettant ainsi la diffusion des ions O ²⁻ . Figure extraite de Fray et al. [4] (Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.0 UK : England & Wales License).	13
Figure 2.5	Promotion électrochimique de la catalyse appliqué à : a) l'oxydation de CO en CO ₂ par du O ₂ , b) l'hydrogénation de CO ₂ en CO par du H ₂	14
Figure 2.6	Cycle thermo-chimique sulfure-iodine (S-I) de fragmentation de l'eau aux conditions de rendement optimales (80 % de conversion, T = 850 °C) [5]	19
Figure 3.1	Détails de la solution : une fois énoncés, les objectifs spécifiques constituent la base de travail du projet. Le plan du mémoire correspond généralement à la chronologie des activités (Tableau A.1).	21
Figure 4.1	Fractions molaires à l'équilibre thermodynamique en fonction de la fraction molaire de H ₂ , x_{H_2} , à l'état initial. P = 1 bar. T = 400 °C.	23
Figure 4.2	Influence de $x_{H_2,i}$ sur l'équilibre thermodynamique du mélange à P = 1 bar et T = 400 °C. En a , les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En b , les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).	25

Figure 4.3	Influence de la température sur l'équilibre thermodynamique du mélange à $P = 1$ bar et $x_{\text{H}_2,i} = 0.80$. En a , les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En b , les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).	26
Figure 4.4	Influence de la pression sur l'équilibre thermodynamique du mélange à $T = 400$ °C et $x_{\text{H}_2,i} = 0.80$. En a , les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En b , les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).	27
Figure 4.5	Influence de la concentration en inertes (Ar) sur l'équilibre thermodynamique du mélange à $T = 400$ °C, $P = 1$ bar. Le ratio molaire H_2/CO_2 est de 4. En a , les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En b , les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).	28
Figure 5.1	Experimental methane heat capacity compared to model predictions from 298 K to 6000 K	30
Figure 5.2	Methane model parameters deduced from experimental data : $C_P^0 \sim 8/2 R$, C_P^∞ accounts for the growing rate of C_P at high temperature, and T_i relates to the inflection point of the curve $T_{\text{inflection}}$	32
Figure 5.3	Model predictions compared to the experimental C_P : a and b , the model accounts for 99 % of the variance in the for linear hydrocarbons ($\text{C}_1\text{-C}_7$) and common gases (O_2 , H_2O , CO_2 , N_2 , CO , H_2).	33
Figure 5.4	Average AAD for CH_4 , O_2 , H_2O , CO , CO_2 , N_2 , H_2 and C_2H_4 between 298 K and 6000 K for the exponential models (Equation 5.5 and Yuan and Mok [6]), and polynomial models. Vertical bars represent the standard deviation of the AAD. Our model is significantly better than 4-parameter polynomials and is equivalent to the 5-parameter polynomial model.	34
Figure 5.5	Model coefficients related to number of atoms, n_A : In a , coefficients C_P^0 and C_P^∞ are regressed based on the number of atoms in the molecule n_A : $C_P^\infty = -2.78 + 2.22 n_A$ ($R^2 = 0.999$) for all gases. Restricting linear hydrocarbons C_P^0 to $\text{C}_2\text{-C}_7$ hydrocarbons gives : $C_P^0 = 0.33 + 5.18 n_A$ ($R^2 = 0.993$). In b , the same restriction was applied for T_i : $T_i = 1132.2 - 7.3 n_A$ ($R^2 = 0.965$).	36
Figure 5.6	Entropy model predictions compared to the experimental data from 298 K to 6000 K. The model (Equation 5.12) deviates on average less than 1 % for all the compounds.	37

- Figure 6.1 Schéma du réacteur à chambre unique de type Dole et al. [7]. **1**- tube extérieur (quartz ou AI 316L). **2**- tube intérieur (quartz). **3**- tube en céramique (OMEGATITE[®] 200) à 4 âmes. **4**- pince de serrage (AI 316L). **5**- joint (silicone haute température). **6**- socle du réacteur (AI 316L). **7**- écrou (AI 316L). **8**- entrée des gaz. **9**- fil anode (AI 316L). **10**- fil cathode (AI 316L). **11**- thermocouple “non mis à la terre” de type K. **12**- joint (caoutchouc). **13**- sortie des gaz. **14**- corps de la capsule (Mykroy/Mycalex). **15**- distributeur de courant anodique (AI 316L). **16**- support électrolytique (YSZ) et contre-électrode (Pt). **17**- électrode de travail (Ni/NTCMF). **18**- distributeur de courant cathodique (AI 316L). **19**- couvercle de la capsule (Mykroy/Mycalex). **20**- pince de serrage (AI 316L). 40
- Figure 6.2 Photos du réacteur à chambre unique de type Dole et al. [7]. **a**) Réacteur au complet avec la cloche en quartz. **b**) à gauche, le quartz s’est fissuré à la base (flèches noires) au niveau de la jonction avec la pièce en AI 316L. Le reste de la cloche a été récupéré pour former une nouvelle cloche, au centre, qui s’est fissurée à son tour. Une pièce complètement en AI 316L, à droite, a été usinée pour la remplacer. **c**) Capsule de céramique pour la cellule électrochimique, à gauche le couvercle et à droite le corps. Les encoches sur le côté servent à accueillir les pinces de serrage. 41
- Figure 6.3 Schéma du dispositif expérimental. Ce dernier comprend 3 cylindres de gaz (Ar, CO₂ et H₂) et autant de MFCs, le réacteur, une fournaise, un thermocouple, un potentiostat, une MS et une GC. 41
- Figure 6.4 Cellule électrochimique : **a**) Électrode de travail Ni/NTCMF posée sur le support électrolytique. **b**) Contre-électrode de Pt imprimée sur la seconde face du support. **c**) et **d**) Images FE-SEM de la contre-électrode de Pt. L’appareil et la méthode d’acquisition sont décrits dans l’article 2 (Chapitre 7). 44

Figure 6.5	Hydrogénation de CO_2 à 410°C et 1 bar pour un débit de gaz de 125 mL min^{-1} : a) Intensité de réaction en fonction de t et de $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ — $E_i = -10 \text{ V}$, $x_{\text{CO}_2} = 16 \%$. b) Intensité de réaction en fonction de t et de x_{CO_2} — $E_i = -10 \text{ V}$, $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 1$ (rouge) ou 4 (noir)). c) Intensité de réaction en fonction de t , en présence d'hydrogène, $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 1$ (noir), et en son absence, $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 0$ (rouge) — $E_i = -10 \text{ V}$, $x_{\text{CO}_2} = 50 \%$. d) Intensité de réaction en fonction de t et de E_i — $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4$, $x_{\text{CO}_2} = 4 \%$	45
Figure 6.6	Hydrogénation de CO_2 à 410°C , 1 bar pour un débit de gaz de 125 mL min^{-1} avec $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4$, $x_{\text{CO}_2} = 16 \%$ et $E_i = -10 \text{ V}$. a) Evolution de i_r avec : -avec le distributeur de courant, ddc, originel à l'anode (cf. Figure 6.5) -avec le ddc anodique amélioré. -avec le ddc amélioré à l'anode et à la cathode sur un système Pt YSZ Pt. b) Évolution de i avec le ddc amélioré installé à l'anode et à la cathode sur un système Pt YSZ Pt	46
Figure 6.7	FE-SEM of the Pt electrode after reaction	47
Figure 7.1	Thin film annealing as a function of temperature T at a fixed time. Holes form then grow to the point that the Pt is no longer a continuous phase. The Pt forms islets connected with bridges and these bridges finally break apart leaving isolated particles. The TPB reaches a maximum just before the bridges collapse into the Pt islets (5). The particles continue to fragment and grow in height as the particle projected diameter decreases (6). Pt surface coverage decreases continuously. Based on Srolovitz's [8] and Ryll's [9] work.	49
Figure 7.2	Temperature program in the furnace, T and t are respectively the setpoint temperature and the hold period of annealing at setpoint. . .	51
Figure 7.3	Bare support characterization : FE-SEM (a), AFM 2D (b) and 3D (c) profiles ($300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$), color scale is the same for both 2D and 3D profiles.	52
Figure 7.4	Pt-coated supports characterization : FE-SEM analysis of the surface and edge of samples 15Pt (a) and 30Pt (b), Pt layer thickness as a function of the support's slope (c)	53
Figure 7.5	Annealed 30Pt sample as a function of T and t : FE-SEM imaging (a), time (at $T=700^\circ\text{C}$) and temperature (at $t=2\text{h}$) dependant evolution of SC and tpb (respectively b & c) and of d_a and D (respectively d & e)	55

Figure 7.6	SC as a function of h_{Pt} for sample 30Pt at initial state and after annealing at $T = 700^\circ\text{C}$ and t ranging from 0 h to 16 h. The correlation $SC = 2700/h_{Pt}$ accounts for 95.7 % of the variance. Error bars represent 95% confidence intervals for $n = 7$	56
Figure 7.7	Annealing of sample 15Pt at 700°C and for t ranging from 0 h to 16 h : FE-SEM imaging (a), time dependant evolution of SC and tpb (b) and of d_a and D (c)	57
Figure B.1	Model's deviations to C_P experimental data for common gases. Model deviations have generally a sinusoidal pattern for common gases, which indicates that it has no systematic error. The exception being CO, whose pattern might reveal mistakes during the acquisition of experimental data between 1500 K and 3000 K	77
Figure B.2	Comparisons of our model with the Yuan and Mok model [6] and a 4 and 5-parameters polynomial models fitted for methane : (a) In the case of methane, the fit for C_P with experimental data is generally good for all models between 298 K and 6000 K. In the upper region, above 3000 K in b, the 4-parameter model is however limited. It has a twice higher deviation than other models (c). Our expression is competitive with the 5-parameter polynomial and with Yuan and Mok model. . .	78
Figure B.3	Models deviations to S^0 experimental data for common gases. Deviations for $S(T)$ are generally below the percent at low temperature but may become significant, up to 4 % for ethylene, above 4000 K. It reveals the limits of the approximation when the ratio T/T_i increases. The lower the T_i , the more likely the approximation will deviate at high T . The addition of a second fitted parameter ε allows far better fitting in the high temperature region as deviation is divided by two above 4000 K.	79

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

α	Angle entre la normale de la surface et la verticale
δ	Épaisseur moyenne d'un film de catalyseur sur un support (nm)
ΔG	Variation d'énergie libre de Gibbs (J mol^{-1})
ΔH	Variation d'enthalpie (J mol^{-1})
ΔS	Variation d'entropie ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
η	Surtension appliquée à un système électrochimique (V)
AAD	Déviations absolues moyennes (Absolute Average Deviation, %)
AFM	Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)
AI	Acier inoxydable
C_P	Capacité calorifique ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C_P^0	Coefficient empirique défini dans l'équation 5.5 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
C_P^∞	Coefficient empirique défini dans l'équation 5.5 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
CFCs	Chlorofluorocarbures
CSC	Captage et stockage de carbone
d_a	diamètre particulaire (Eq. 7.1, nm)
D	Dispersion particulaire : nombre de particule par unité de surface (μm^{-2})
ddc	distributeur de courant
Dev_i	Déviations (%) entre la $i^{\text{ème}}$ valeur expérimentale et la $i^{\text{ème}}$ valeur prédite par le modèle
Dv	Déviance, somme au carré des différences entre valeurs prédites par le modèle et valeurs expérimentales
E^0	Potentiel redox standard de réaction (à 273.15 K, 1 bar et 1 mol L^{-1} , en V)
E_{cell}	Potentiel de la cellule électrochimique (V)
E_i	Potentiel imposé par le potentiostat entre les deux électrodes (V)
E_{oxyd}	Potentiel d'oxydation à l'anode (V)
E_{red}	Potentiel de réduction à la cathode (V)
EOR	Récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery)
Ei	Exponentielle intégrale
EPOC	Promotion électrochimique de la catalyse (electrochemical promotion of catalysis)
F	constante de Faraday

FE-SEM	Microscopie électronique à balayage à émission de champ (Field Emission Scanning Electron Microscopy)
FCs	Fluorocarbures
GC	Chromatographe en phase gaz (Gas Chromatograph)
GIEC	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
h_{Pt}	Hauteur d'un îlot de Pt par rapport au niveau du support (nm)
i	Intensité du courant traversant le système électrochimique (A)
i_{blanc}	Intensité du courant mesurée pendant le test "blanc" (A)
i_r	Intensité du courant attribué à la réaction (A)
IGCC	Gazéification intégrée à cycle combiné (Integrated Gasification Combined Cycle)
n_A	Nombre d'atomes dans une molécule
MFC	Régulateur de débit massique (Mass Flow Controller)
MS	Spectromètre de masse (Mass Spectrometer)
NEMCA	Modification électrochimique non faradique de l'activité catalytique (non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity)
NFC	Nanofibres de carbone
NIMBY	Pas dans ma cours (Not In My BackYard)
NTC	Nanotubes de carbone
NTCMF	Nanotubes de carbone multifeuilletés
P	Pression (Pa)
Q	Débit volumique (mL/min)
r	Taux de réaction
R	Constante des gaz
R^2	Coefficient de corrélation
R_{H_2/CO_2}	Ratio molaire H_2/CO_2 à l'admission
$R - q$	Rugosité d'une surface (Eq. 7.2, nm)
Res_i	Résidu du lissage de courbe pour la $i^{ème}$ valeur expérimentale
S, S^*	Entropie ($J mol^{-1} K^{-1}$)
S_A	Sélectivité envers le produit A (% , Eq. 4.5)
S_0	Coefficient empirique défini dans l'équation 5.11 ($J mol^{-1} K^{-1}$)
S_0^*	Coefficient empirique défini dans l'équation 5.13 ($J mol^{-1} K^{-1}$)
SC	Couverture surfacique (%), fraction du support couverte par le catalyseur
STEP	Stations de transfert d'énergie par pompage
t	temps (h, min, sec)

t_i	temps d'inflexion (Chapitre 6, h)
T	Température (K)
\underline{T}	Température adimensionnelle prise en Kelvin, $\underline{T} = T/(1 \text{ K})$
T_i	Coefficient empirique relié à $T_{i\text{inflexion}}$ et défini dans l'équation 5.3, 5.4 & 5.5 (K)
$T_{i\text{inflexion}}$	Température d'inflexion de la courbe du modèle de C_P (K)
tpb	Frontière tri-phasique gaz/catalyseur/support, en μm de longueur par μm^2 de surface (three phase boundary length per surface area, μm^{-1})
TPB	Frontière triphasique (three phase boundary)
V_a	Volume de métal par unité de surface (μm^{-1})
x_A	fraction molaire de l'espèce A (%mol)
X_A	Conversion de l'espèce A (% , Eq. 4.4)

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Les émissions anthropiques de CO_2 , le second gaz à effet de serre le plus concentré dans l'atmosphère après la vapeur d'eau (400 ppm en 2014), étaient estimées en 2007 à 25.7 Gt par an [10, 3] et en 2014 à 35.9 Gt par an [11]. S'il est maintenu, ce niveau d'émission pourrait d'ici 2100 conduire à une augmentation de la température moyenne du globe de 1.9 °C et du niveau de la mer de près de 1 m [12]. La valorisation du CO_2 en hydrocarbures est l'une des options envisagées pour limiter les rejets. La catalyse électrochimique, et en particulier la réaction d'hydrogénation [13, 14, 15], s'est révélée être une voie prometteuse pour la réduction de CO_2 [16, 17] en monoxyde de carbone [18, 19, 20, 21] et en méthane [22] notamment.

Les cellules électrochimiques les plus courantes sont celles opérant avec un électrolyte liquide dans lequel le CO_2 est directement dissous. L'eau est préférable aux solvants organiques pour des raisons écologiques et économiques. Toutefois, à température ambiante, la solubilité du CO_2 y est faible et les coûts énergétiques de séparation des produits élevés [23]. Réaliser la conversion en phase gaz permet de se débarrasser de ces écueils et l'utilisation d'un électrolyte solide est alors courante (e.g. conducteur d'ions O^{2-} , F^- , H^+ ou OH^-). La voie électrochimique permet, via l'application d'une différence de potentiel, de favoriser une réaction autrement défavorable chimiquement. Cette technologie rend toutefois difficile la mise à l'échelle du procédé, sauf à employer des réacteurs à chambre unique [24].

Les électrodes à base de nanotubes et nanofibres de carbone (respectivement NTC et NFC) ont prouvé d'excellentes propriétés pour la conversion de CO_2 [25, 23]. McArthur et al. [26] ont conçu une électrode à base de nanotubes de carbone multifeuillets (NTCMF) développés directement sur une maille en acier inoxydable 316 et décorés de nanoparticules de Ni (diamètre moyen de 4 nm) ayant d'intéressantes propriétés vis-à-vis de la réaction d'électrolyse de l'eau en milieu alcalin.

Les nanotubes de carbones sont en eux-même potentiellement actifs vis-à-vis de la réduction du CO_2 , la déposition de nanoparticules métalliques sur les NTC crée toutefois un surcroît de sites catalytiques à même d'améliorer la conversion et la sélectivité de l'électrode [23]. Le Ni est le métal le plus employé pour la réduction du CO_2 [14].

1.2 Éléments de la problématique

Ce projet de maîtrise s’articule autour du test de l’électrode Ni/NTCMF, développée par McArthur et al. [26], pour la réaction d’hydrogénation du CO_2 en phase gaz.

Ils ont démontré par analyse thermogravimétrique que les NTCMF étaient stables en présence d’oxygène pour des températures inférieures à $450\text{ }^\circ\text{C}$ [27] (Figure 1.1). L’électrolyte solide le plus commun est la zircone yttrée (zircone stabilisée à l’yttrine, “yttria stabilized zirconia” — YSZ), un conducteur d’ions O^{2-} pour des températures supérieures à $200\text{ }^\circ\text{C}$ [24, 28]. Thermiquement, il existe donc un domaine de compatibilité entre l’électrode et l’électrolyte de $200\text{ }^\circ\text{C}$ à $450\text{ }^\circ\text{C}$.

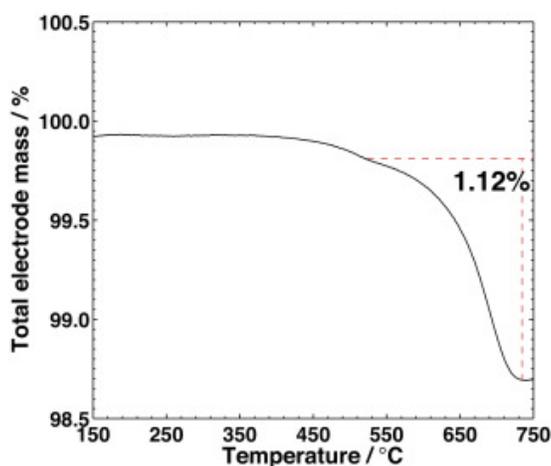


Figure 1.1 Analyse thermogravimétrique des nanotubes de carbone multifeuilletés en présence d’ O_2 . “Reprinted from *Electrochimica Acta*, 162, M.A. McArthur, N. Hordy, S. Coulombe, S. Omanovic, A binder-free multi-walled carbon nanotube electrode containing oxygen functionalities for electrochemical capacitors, Pages 245-253, Copyright (2015), with permission from Elsevier.”

Le réacteur choisi est de type “à chambre unique” selon le modèle de Dole et al. [7]. Les réacteurs à chambre unique ne possèdent qu’une seule entrée et qu’une seule sortie pour les gaz. L’électrode de travail est donc exposée aux mêmes composés que la contre électrode [24]. Ce réacteur présente la particularité de posséder une capsule de céramique [7] qui vient enserrer la cellule électrochimique permettant notamment de plaquer l’électrode de travail Ni/NTCMF contre le support électrolytique en YSZ.

1.3 Objectifs de recherche

L'objectif de recherche principal de ce projet est de tester les propriétés d'une électrode de type Ni/NTCMF vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du CO_2 . Pour ce faire une série d'objectifs spécifiques est établie :

1. Déterminer les conditions les plus favorables thermodynamiquement pour la réaction d'hydrogénation du CO_2 .
2. Concevoir un réacteur permettant la promotion électrochimique de la catalyse en phase gaz selon le modèle de Dole et al. [7].
3. Concevoir une cellule électrochimique permettant une promotion électrochimique de la catalyse durable et efficace pour l'hydrogénation du CO_2 .

1.4 Plan du mémoire

La revue de littérature (Chapitre 2) présente les défis et les enjeux de la valorisation du CO_2 , pose les bases de l'électrochimie en phase gaz et décrit l'état de l'art en matière de réduction de CO_2 sur un électrolyte solide de type YSZ. Enfin, elle donne un contexte économique qui permet d'apprécier la faisabilité d'un tel procédé. Le chapitre 3 se présente sous forme d'un organigramme décrivant la démarche de travail et faisant le lien entre les articles et le reste du mémoire. L'objectif spécifique (1) est résolu dans le chapitre 4 par une étude thermodynamique utilisant le logiciel FactsageTM 7.0. Le chapitre 5 pousse cet objectif un peu plus loin en présentant un nouveau modèle pour le calcul de la capacité calorifique, de l'entropie et de l'enthalpie des gaz (CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 , N_2 , alcanes linéaires C_1 - C_7 , ...). Ce travail a été publié dans la revue *Experimental Thermal and Fluid Science* en juin 2016. Dans le chapitre 6 sont abordés la construction du réacteur électrochimique, de la cellule et les premiers tests de la réaction d'hydrogénation du CO_2 (objectifs spécifiques (2) et (3)). Ces tests se concluent sur un résultat mitigé, en partie attribué à la nature de l'interface entre les électrodes et le support. Un nouveau protocole est donc proposé pour déposer la contre-électrode sous la forme d'un nanofilm de Pt et le chapitre 7 étudie l'évolution de sa structure avec le temps et la température. Cette étude expérimentale, soumise à *Thin Solid Films* en juillet 2016, est la première à s'intéresser à la dépendance des nanofilms de Pt vis-à-vis du temps à haute température ($>400^\circ\text{C}$) et vient apporter un nouvel éclairage sur ce processus. Le chapitre 8 est une discussion générale incorporant les découvertes de l'article 2 au projet tandis que le chapitre 9 conclue ce mémoire et en décrit les perspectives.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Le dioxyde de carbone CO_2 : enjeux et attentes

2.1.1 Le CO_2 comme gaz à effet de serre

Le changement climatique est considéré comme étant la plus grande menace pesant sur l'environnement [29]. Il est notamment causé depuis ces cents dernières années par l'augmentation continue de la concentration atmosphérique en gaz à effet de serre [30], les principaux étant la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), l'oxyde nitrique (N_2O), le méthane (CH_4), les fluorocarbures (FCs) et les chlorofluorocarbures (CFCs). Le dioxyde de carbone est, après la vapeur d'eau, le gaz à effet de serre le plus concentré avec une teneur atmosphérique qui est passée en 200 ans de 270 ppm au début de l'ère industrielle à 380 ppm en 2007 et 400 ppm en 2014. [11]. Cette augmentation est corrélée avec le développement des activités humaines, lesquelles induisent un surplus de CO_2 émis par rapport au "cycle naturel du carbone" qui est passé de 3.9 % (2007) à 5.4 % [10, 11]. Ce "cycle naturel du carbone" est défini comme le flux de carbone au sein de l'écosystème, depuis l'absorption du CO_2 de l'atmosphère ou des océans par les plantes et les microorganismes jusqu'à sa réémission, notamment via les respirations animales et végétales et l'activité volcanique et représentait un total de 180 Gt de carbone par an en 2007 [10]. D'ici à 2100, la concentration en CO_2 pourrait atteindre 580 ppm selon le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) avec pour conséquences une augmentation de la température moyenne de 1.9 °C et du niveau de la mer de près de 1 m [12].

2.1.2 Stratégies de limitation des émissions : vers une valorisation du CO_2

Différentes stratégies sont envisagées pour palier à l'augmentation de la concentration de CO_2 dans l'atmosphère : la diminution des émissions anthropiques, le captage et le stockage de carbone (CSC) et la valorisation du CO_2 . [31, 12, 1]. La première option peut se faire via une amélioration de l'efficacité énergétique (meilleure isolation thermique des bâtiments, véhicules plus performants [32]), une responsabilisation des individus (pratique du covoiturage, extinction des lumières dans les pièces vides, limitation de l'usage du chauffage et de l'air conditionné, consommation d'aliments de saison et produits localement, etc...) ou une transition des sources d'énergies fossiles vers des sources décarbonées telles que le solaire, l'éolien, l'hydro, le nucléaire ou la géothermie. L'efficacité actuelle des centrales thermiques est inférieure à 30 % contre 53 % pour des technologies innovantes comme la gazéification in-

tégrée à cycle combiné (IGCC—“integrated gasification combined cycle”). Le simple passage du charbon (950 g de CO_2 par kWh) au gaz (497 g/kWh) permettra de limiter les émissions de CO_2 anthropique, estimés en 2007 à 25.7 Gt par an [10, 3].

La deuxième technique consiste à prévenir l'émission de CO_2 dans l'atmosphère en le séquestrant dans des lieux de stockage, usuellement des formations géologiques souterraines comme des puits de pétrole ou de gaz désaffectés. Mais elle nécessite une grande quantité d'énergie pour capturer le dioxyde de carbone puis l'acheminer jusqu'aux puits. Ainsi en 2007, la capture de 1 t de CO_2 conduisait, étant donné le mix énergétique mondial, à la production de 0.4 t à 0.5 t de CO_2 supplémentaires. [10, 33]. Les opinions publiques demeurent de plus hostiles au CSC lorsque les dangers associés leurs sont présentés (risques de fuites du réservoir, apparition de failles sismiques, acidification des sols pouvant provoquer une accumulation de métaux lourds et la pollution des nappes phréatiques environnantes). Une explication en détail de la technologie et de ses risques fait chuter le taux d'opinion favorable vis-à-vis du CSC : de 59 % à 38 % en France en 2007 [34]. Les craintes sont plus fortes chez les sondés habitant proche des éventuels sites de stockage et qui se dissipe légèrement chez les résidents hors-site [35]. Ce sentiment de “pas dans ma cours” (“Not In My BackYard”, NIMBY), également présent pour le stockage d'autres déchets, nucléaires par exemple, illustre la difficulté pour les décideurs politiques de trouver des sites de stockage [36, 37]. Cette technologie, malgré l'enthousiasme qu'elle a suscitée au début des années 2000, a été écartée par nombre de gouvernements (Allemagne, Autriche, Danemark, ...) et ne stocke aujourd'hui que 4.7 Mt_{CO_2} /an dans cinq projets pilotes à travers le monde, soit moins de 0.02 % des émissions anthropiques annuelles ([3]).

La dernière voie implique la valorisation du CO_2 en hydrocarbures ou en produits de base pour l'industrie chimique. Si l'énergie nécessaire au procédé provient de sources d'énergies propres, cette option permet une forme de stockage de l'énergie ou la synthèse de molécules carbonées ne provenant pas de dérivés du pétrole. La valorisation du CO_2 à grande échelle permettrait de compenser de manière durable le surplus des émissions anthropiques par rapport au cycle naturel du carbone (Figure 2.1). En transformant le CO_2 capturé, elle répond à la principale lacune du CSC qui est l'absence de certitude sur le caractère permanent du stockage : seuls les anciens puits de gaz semblent sûrs pour un stockage de long terme (> 100 ans) dans la mesure où ils retenaient du CH_4 et du CO_2 avant leur exploitation. Mais ces sites sont relativement rares et très concentrés géographiquement (Moyen-Orient, Afrique du Nord, Amérique du Nord) et font défaut dans certaines des régions les plus émettrices (Europe, Japon, Inde, ..).

La diminution des émissions anthropiques de CO_2 devra passer par la mise en place de mesure

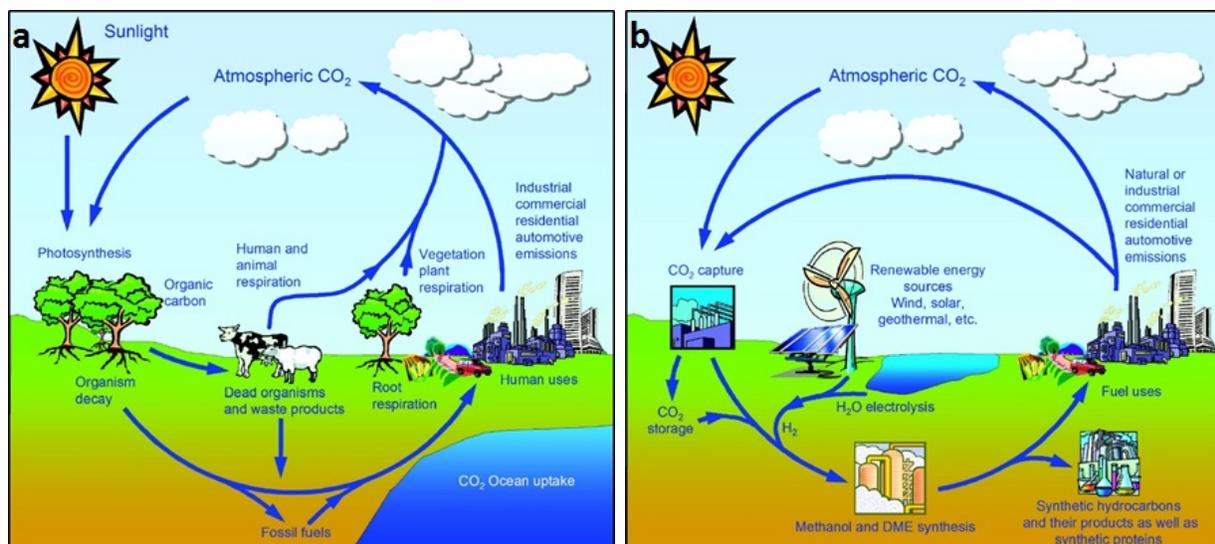


Figure 2.1 Différences entre le cycle naturel du carbone (a) et ce que pourrait être un cycle anthropique du carbone (b). “Reprinted with permission from Olah et al. [1]. Copyright 2011 American Chemical Society.”

d'économie d'énergie et de responsabilisation des citoyens. Il n'est toutefois pas envisageable, dans un futur proche, de parvenir à une société entièrement décarbonée. La capture et la valorisation du CO₂ semblent donc être une option intéressante pour compenser l'empreinte carbone de l'homme. Le chemin est toutefois encore long avant de parvenir au déploiement de masse qui permettrait d'avoir un impact sur la teneur atmosphérique en CO₂ suppose la maîtrise d'une technologie efficace (quantité de CO₂ capturée supérieure à celle émise pour la capturer) et économique (prix de la tonne de CO₂ au niveau du marché). Une combinaison qui ne peut-être obtenue aujourd'hui que par l'intermédiaire d'une fiscalité incitative. La recherche de nouveaux procédés plus économique demeure donc d'actualité.

2.1.3 Réactivité du CO₂

Le CO₂ se trouve thermodynamiquement au fond d'un puit de potentiel ($\Delta G_f^0 = -394.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) et est connu pour sa stabilité. Cela en fait, avec l'eau, le produit final de toute combustion biologique comme chimique. La quantité d'énergie nécessaire à la transformation du CO₂ en un produit chimique valorisé (CH₄, CH₃OH, HCOOH, ..) dépend notamment du nombre de réductions que doit subir le CO₂ et de la différence de potentiel chimique entre les deux composés (Figure 2.2). À noter que bien que certaines réactions soient exothermiques (variation d'enthalpie standard $\Delta H^0 < 0$), la résultante $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ est généralement positive. En cause la variation négative de l'entropie due à la diminution du nombre de molécule

gazeuses : de petites molécules (CO_2 et H_2 ou H_2O) réagissent ensemble pour donner des molécules plus volumineuses et moins nombreuses.

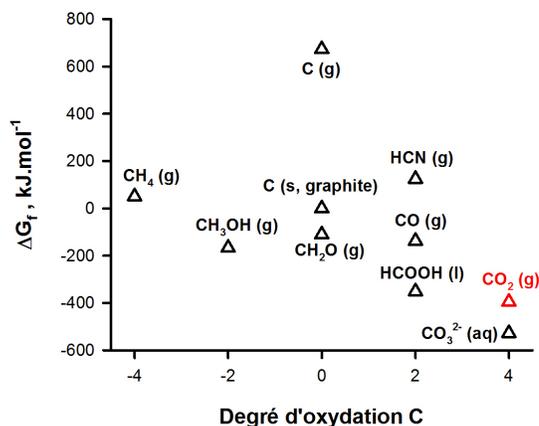


Figure 2.2 Énergie libre de formation des C_1 en fonction de leur degré d'oxydation à 25°C [2, 3].

Aresta et al. [3] distinguent deux types de réactions, le premier correspondant à celles où le degré d'oxydation du carbone du CO_2 (+4) ne change pas comme pour la formation de carbamates ($\text{RR}'\text{NCOOR}''$), de carbonates linéaires ou cycliques ($(\text{RO})_2\text{CO}$), ou d'urées ($(\text{RHN})_2\text{CO}$). Ce sont des réactions à forte valeur ajoutée et qui requièrent un faible apport d'énergie mais la complexité des produits (et le manque de disponibilité des co-réactifs du CO_2 les rendent impropres pour un usage à grande échelle (les émissions anthropiques de CO_2 s'élevant en 2007 à 25.7 Gt par an). Le second type de réactions correspond à la synthèse de molécules possédant des nombres d'oxydation plus faibles comme HCOOH , CO ou HCN (+2), CH_2O (+0), CH_3OH (-2) ou CH_4 (-4). La synthèse de molécules bicarbonées ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_2H_6) est également envisageable. Ce sont des réactions requérant un fort apport d'énergie ($\Delta G^0 > 0$) pouvant prendre différentes formes : chaleur, dihydrogène (hydrogénation), métaux (catalyse par un métal du groupe 1 ou 2), radiations (UV par exemple) ou électrons (réductions électrochimiques) [3]. Elles conduisent à la formation de carburants et de composés chimiques de base pour lesquels la demande est grande garantissant ainsi un débouché aux produits dans le cas d'un déploiement à grande échelle d'un tel procédé.

La catalyse électrochimique, en particulier, s'est révélée être une voie prometteuse pour la réduction de CO_2 [16, 17] avec la découverte d'un grand nombre de procédés permettant sa transformation en monoxyde de carbone [18, 19, 20, 21] et en méthane [22] notamment.

2.1.4 Enjeux de la valorisation du CO₂ en hydrocarbures

Au delà de la limitation des émissions anthropiques de CO₂, qui constitue l’objectif à long terme, la conversion du CO₂ en hydrocarbures répondrait à plusieurs problématiques plus réalistes à court terme (Figure 2.3) : (1) la découverte d’une source de produits carbonés non fossile, (2) le stockage et le transport des excédents de production électrique.

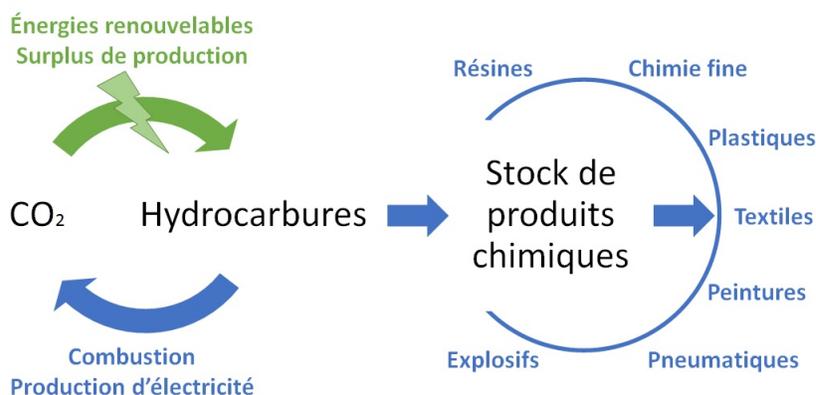


Figure 2.3 Les enjeux de la valorisation du CO₂ en hydrocarbures.

Aujourd’hui, de nombreuses industries dépendent exclusivement du pétrole pour leurs matières premières, c’est le cas de l’industrie textile où les fibres synthétiques dérivées du pétrole représentaient 62.6 % du marché en 2014 [38], du bâtiment (les matières plastiques représentaient 20.5 % massiques des matériaux de construction sur le marché européen en 2013 [39]) mais aussi des emballages ou de l’industrie pneumatique. Or, s’il semble acquis que nous ne manquerons pas d’hydrocarbures dans les années à venir, les ressources de “pétrole facile”, elles, s’épuisent et les coûts, économiques et environnementaux, de production vont grimper continuellement au cours des prochaines décennies avec le développement des sources non conventionnelles (sables bitumeux, gaz et pétrole de schiste notamment) [40]. L’objectif de limitation du réchauffement climatique pourrait imposer une transition vers de nouvelles sources de produits carbonés qui restent encore à trouver. À ce jour, le seul moyen écologique permettant d’obtenir des composés carbonés en se passant des hydrocarbures primaires est la synthèse de biocarburants à partir d’algues ou de biomasse issue des forêts (et qui n’empiète donc pas sur les terrains agricoles) [41, 42]. La valorisation du CO₂ pourrait constituer une solution dans cette transition.

La deuxième option est de favoriser la valorisation du CO₂ en hydrocarbures comme moyen de stockage des excédents d’énergie électrique produits (en heure creuse par exemple). Actuellement, la méthode la plus économique à grande échelle est celle des stations de transfert

d'énergie par pompage (STEP) [43, 44]. Les STEP sont des unités hydroélectriques mixtes comprenant deux bassins, un haut et un bas, reliés par une canalisation comprenant une turbine et une pompe. En période d'excédents électriques sur le réseau, la station pompe de l'eau du bas vers le haut (stockage d'énergie potentielle). En cas de besoin, l'eau fait le chemin inverse en passant par la turbine. De 70 à 85 % de l'énergie électrique nécessaire pour pomper l'eau peut-être récupérée par la turbine en prenant en compte les pertes dues à la conversion et à l'évaporation de l'eau dans le bassin supérieur. Les plants les plus récents combinent énergie éolienne et stockage hydro [45, 46].

Compte tenu des pertes de puissance lors du transfert de l'énergie électrique dans les lignes à haute-tension (principalement par effet Joule), les STEP doivent être construites à proximité des lieux de production ce qui n'est pas toujours possible : la présence de dénivelé est nécessaire pour le stockage de l'eau. Les ingénieurs rivalisent d'inventivité pour étendre le procédé, ainsi en Belgique, la construction d'une île artificielle en pleine mer est envisagée pour stocker l'énergie produite par les champs éoliens offshore. Le projet consisterait en la création d'une île de 2.5 km de diamètre à 3 km des côtes avec un puits en son milieu. Le puits constituerait ici le bassin inférieur alors que la mer serait le bassin supérieur [47]. Cependant, là encore, l'électricité stockée ne peut pas être transportée facilement et doit être consommée proche de la station STEP pour limiter les pertes : de 8 à 15 % entre la centrale et les consommateurs en 2007 [48]. Or les lieux où la production des énergies décarbonées est la plus efficace ne correspond pas toujours au lieu de plus grande consommation. La valorisation de CO_2 en hydrocarbures permettrait de résoudre ce problème de transport. Des hydrocarbures produits à partir de CO_2 grâce à de l'électricité solaire, dans le Sahara par exemple, pourraient être transportés via les circuits classiques (oléoducs, gazoducs, navires citernes) jusqu'en Europe découplant ainsi complètement lieu de stockage et de consommation de l'énergie.

Ces enjeux, (1) et (2), peuvent permettre de drainer des capitaux d'origine variés vers les projets de valorisation du CO_2 . Cela permettrait ainsi une amélioration et un déploiement progressif de cette technologie qui conduiront éventuellement à terme à une diminution substantielle des émissions anthropiques de CO_2 .

2.2 Réduction électrochimique de CO_2 par une cellule électrolytique à oxyde solide

2.2.1 Bases de l'électrochimie

L'électrochimie est, selon l'encyclopédie Larousse [49], "(la) science et (la) technique des transformations réciproques de l'énergie chimique et de l'énergie électrique. (...) Elle consti-

tue la base théorique des processus d'oxydoréduction, de corrosion et d'électrolyse". Elle s'intéresse aux phénomènes chimiques résultant du transfert de charge, sous forme d'électrons, entre un circuit électronique (une électrode) et un milieu chimique conducteur, c'est-à-dire perméable aux ions (un électrolyte). Ces phénomènes, appelés réactions électrochimiques, s'accompagnent de changements dans le degré d'oxydation des réactifs (oxydation ou réduction). Le milieu chimique devant rester électriquement neutre (somme des charges ioniques nulles), ces réactions, qualifiées de "demi-réactions" se font par deux : une réduction cathodique (Eq. 2.1), et une oxydation anodique (Eq. 2.2). La consommation d'ions par l'un des deux pôles est ainsi compensée par la formation de nouveaux ions à l'autre électrode avec un bilan des charges nul pour le système (Eq. 2.3). L'ensemble constitué par le ou les électrolytes, l'anode et la cathode constitue la cellule électrochimique.

Réduction (à la cathode) :



Oxydation (à l'anode) :



Bilan de la cellule électrochimique (Eq. 2.1 + 3*Eq. 2.2) :



Ces réactions sont contrôlées par des effets cinétiques et thermodynamiques, notamment expliqués par Bates [50] et Devilliers [51]. Les effets thermodynamiques décident si une réaction est spontanée ou non. Dans le cas d'une demie réaction la tension standard est liée à l'énergie libre de Gibbs par la relation :

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (2.4)$$

Où ΔG^0 est l'énergie libre de Gibbs de la réaction à l'état standard, n le nombre de moles d'électrons transféré par la réaction, F la constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$) et E^0 le potentiel redox standard de la réaction (à 273.15 K , 1 bar et 1 mol L^{-1}). Ce dernier a ainsi pu être tabulé pour l'essentiel des demi-réactions. L'équation de Nernst permet, à partir des E^0 de travailler en conditions non-standard :

Réduction cathodique :

$$E_{red} = E_{red}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (2.5)$$

Oxydation anodique :

$$E_{oxyd} = E_{oxyd}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(Q) \quad (2.6)$$

Où R est la constante des gaz parfaits ($8.315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ aussi exprimable en $\text{C V mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) et Q le quotient de la réaction. Le potentiel de la cellule électrochimique E_{cell} , peut-être calculé comme étant la somme des potentiels de réduction, E_{red} , et d'oxydation, E_{oxyd} : $E_{cell} = E_{red} - E_{oxyd}$. Le signe de E_{cell} , positif ou négatif, révèle si une combinaison de deux demi-réactions est spontanée ($E_{cell} > 0$, cellule galvanique) ou non-spontanée ($E_{cell} < 0$, cellule électrolytique) et donc génère ou consomme respectivement de l'énergie électrique.

Le potentiel redox standard d'une réaction se détermine donc via l'énergie libre de Gibbs à l'état standard tandis que l'équation de Nernst le corrige en conditions non-standards. De telles considérations thermodynamiques permettent de déterminer le potentiel d'une cellule électrochimique et la spontanéité de la réaction mais ne suffisent toutefois pas à caractériser la cellule. Une application concrète des principes électrochimiques nécessite de s'intéresser à la cinétique de la transformation. Cette dernière est liée à l'intensité du courant généré ou consommé par la cellule électrochimique. Chaque fois qu'une molécule réagit, elle consomme ou produit des électrons (Eq. 2.1 et 2.2), la mesure de l'intensité, et donc du flux d'électrons entre les deux pôles de la réaction permet donc une mesure expérimentale directe et non intrusive de la cinétique de la réaction via l'équation de Butler-Volmer :

$$i = A * i^0 * [\exp(-\alpha f \eta) - \exp((1 - \alpha) f \eta)] \quad (2.7)$$

Où A est l'aire de l'électrode, i^0 la densité du courant d'échange à l'équilibre, α le coefficient de transfert de charge (sans unité, typiquement de l'ordre de ~ 0.5), f le ratio nF/RT , et η la surtension appliquée au système. La surtension η est définie comme la différence entre le potentiel appliqué, $E_{appliqué}$, et le potentiel d'équilibre, E_{eq} (potentiel pour lequel $i = 0$) : $\eta = E_{appliqué} - E_{eq}$. À l'équilibre, les taux de réaction à la cathode, $r_{cathode}$ et à l'anode, r_{anode} s'équilibrent et sont proportionnels à i^0 (loi de Faraday) :

$$r_{cathode} = r_{anode} = \frac{i^0}{nF} \quad (2.8)$$

Les équations 2.7 et 2.8 lient ainsi la mesure expérimentale du courant, i , à la cinétique de la réaction et sont utilisées pour déterminer les performances des électrodes. Il est utile de noter qu'à haute densité de courant, il devient nécessaire de considérer les surtensions ohmiques, le fil électrique reliant la cathode à l'anode ayant sa propre résistance (loi d'Ohm : $\eta_{ohmique} = R * i$ où R est la résistance du fil) et la surtension due au transfert de masse, $\eta_{tr.mas.}$, traduisant

la diffusion des réactifs vers l'électrode dans le cas où celle-ci est limitante.

La réaction 2.3, et plus généralement toutes les réactions impliquant la réduction du CO_2 en hydrocarbure sont des réactions électrolytique ($E_{cell} < 0$) nécessitant donc un apport d'énergie. Pour la rendre possible, il faut appliquer à l'électrode un potentiel :

$$E_{appliqué} > E_{cell} + \eta_{ohmique} + \eta_{tr.mas.} \quad (2.9)$$

La cellule électrochimique est jugée efficace pour une réaction donnée si le potentiel à appliquer pour réaliser l'électrolyse est proche de celui de E_{cell} : $E_{appliqué} \approx E_{cell}$ et si un faible surplus ($E_{appliqué} - E_{cell}$ petit) permet d'obtenir une intensité, et donc un taux de réaction, élevée ("système rapide").

2.2.2 Promotion électrochimique de la catalyse et électrolytes solides

La promotion électrochimique de la catalyse ("electrochemical promotion of catalysis" — EPOC), également nommée modification électrochimique non faradique de l'activité catalytique ("non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity" — NEMCA) est un phénomène connu depuis les années 1980 [52]. L'EPOC se manifeste notamment en présence d'un électrolyte solide (e.g. conducteur d'ions O^{2-} , F^- , H^+ ou OH^-). Appliquer un courant ou un potentiel entre deux électrodes situées de part et d'autre de l'électrolyte modifie les propriétés électroniques du catalyseur altérant ainsi la force des liaisons d'adsorption entre les composés chimiques et le catalyseur. L'activité et la sélectivité du système électrochimique peut alors s'en trouver modifié au-delà de ce que prévoit la loi de Faraday 2.8 et le taux de réaction peut ainsi atteindre jusqu'à 100 fois le flux de charges au travers du système [24, 53].

L'électrolyte solide le plus employé pour l'EPOC est la zircone yttrée (YSZ). Il s'agit d'un conducteur d'ions O^{2-} pour des températures supérieures à $200\text{ }^\circ\text{C}$ [24, 28] et des densités frittées excèdent 95 % de la densité maximale théorique [54]. L'YSZ est une solution solide d'un oxyde métallique trivalent (Y_2O_3) dans un oxyde métallique tétravalent ZrO_2 . Certains ions métalliques Zr^{4+} sont remplacés dans le réseau cristallin par des ions Y^{3+} . Afin d'assurer la neutralité électronique, des lacunes en oxygène se forment (Figure 2.4) permettant la diffusion physique des ions O^{2-} d'une lacune à l'autre [4].

Ces ions sont générés/consommés à l'interface triphasique ("three phase boundary" — TPB) entre l'électrolyte (YSZ), l'électrode métallique (M) et la phase gaz (g) selon l'équation de transfert de charge [24] :

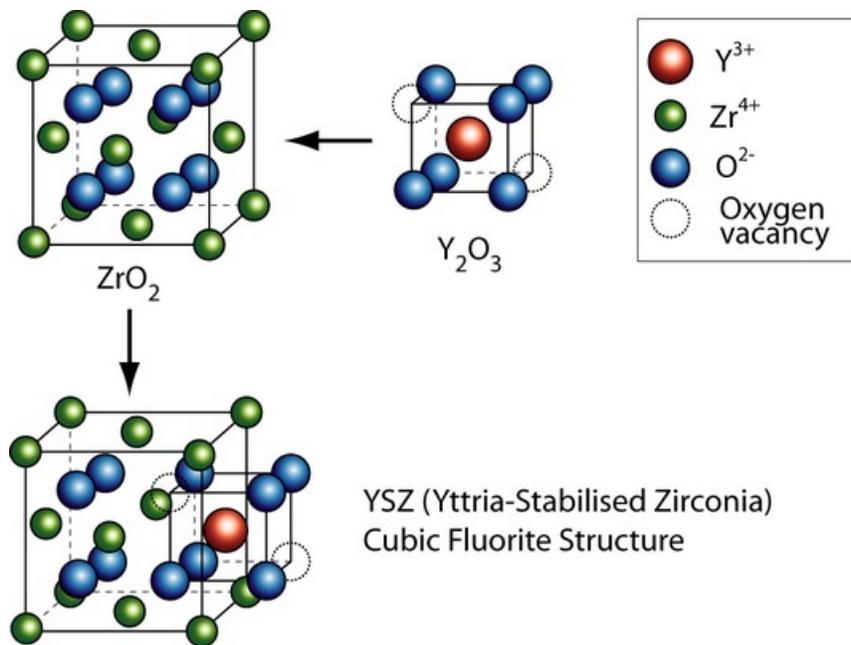
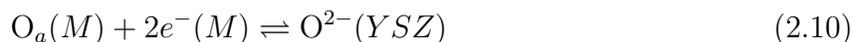


Figure 2.4 Structure cristalline de la zircone yttrée : l'ajout de Y₂O₃ dans du ZrO₂ crée des lacunes en oxygène dans le réseau cristallin, permettant ainsi la diffusion des ions O²⁻. Figure extraite de Fray et al. [4] (Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 2.0 UK : England & Wales License).



Où O_a est un atome d'oxygène adsorbé à la surface de l'électrode. Dans l'exemple de l'oxydation de CO en CO₂ par de l'O₂, O_a , est formé sur le catalyseur anodique par dissociation d'une molécule d'O₂ (Eq. 2.11) puis est oxydé en ion O²⁻ (Eq. 2.10). Ce dernier traverse l'électrolyte jusqu'à la cathode, est réduit en O_a qui réagit ensuite avec CO(g) sur le catalyseur cathodique (Figure 2.5.a).



Dans le cas inverse de la réduction de CO₂ en hydrocarbures par du H₂, le CO₂ serait le donneur d'oxygène (Figure 2.5.b).

2.2.3 Réduction de CO₂ dans un réacteur à oxyde solide de type YSZ

Il existe deux configurations de réacteurs à oxyde solide dites "à chambre unique" et "de type pile à combustible" [24].

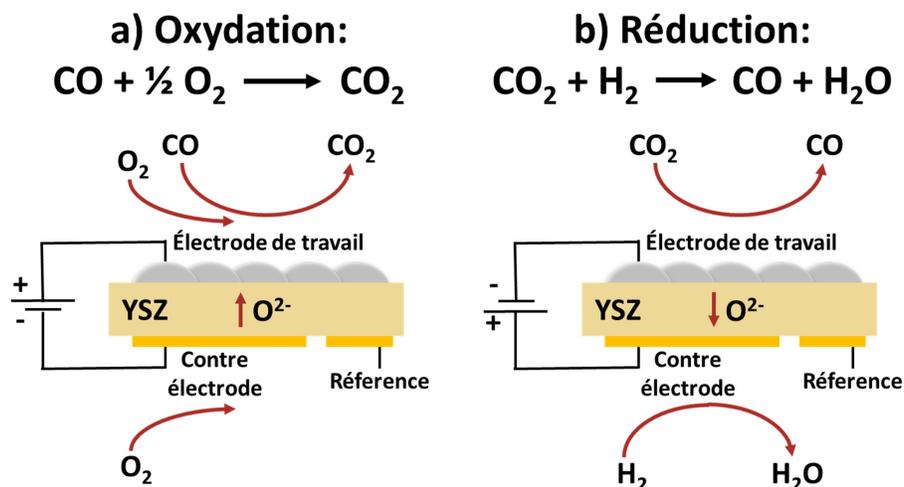


Figure 2.5 Promotion électrochimique de la catalyse appliqué à : a) l'oxydation de CO en CO_2 par du O_2 , b) l'hydrogénation de CO_2 en CO par du H_2 .

Un réacteur de type pile à combustible comporte deux compartiments séparés hermétiquement par l'électrolyte (YSZ). Ce dernier peut prendre la forme d'un disque, d'une plaque ou d'un tube ouvert aux deux extrémités. L'électrode de travail, la cathode dans le cas d'une réduction, se trouve sur l'une des faces de l'électrolyte et est exposée à un flux continu de gaz, $f_{travail}$. Sur l'autre face, dans le second compartiment, est déposée la contre électrode (anode), elle même exposée à un flux f_{contre} . Si nécessaire, l'électrode de référence est imprimée à côté de la contre électrode. Ce type de réacteur présente l'avantage d'une séparation complète des flux cathodiques et anodiques, ce qui offre davantage de possibilités au niveau du mode opératoire tout en empêchant les produits de se faire réoxyder à l'anode. La mise à l'échelle industrielle est toutefois complexe. Les réacteurs de types piles à combustible sont utilisés pour travailler à haute température ($>600^\circ\text{C}$) et plusieurs études se sont intéressées à la réduction du CO_2 dans ces conditions. Les principales réactions étudiées sont :

- La réduction du CO_2 en CO [55, 56]. En l'absence de tout autre réactif, le seul coproduit est de l' O_2 .
- L'hydrogénation du CO_2 , essentiellement en CO et en CH_4 [13, 14, 15].
- Le réformage du CO_2 par du méthane [57, 58]. Cette réaction produit stoechiométriquement du CO et du H_2 pouvant ensuite être valorisés par un procédé de type Fischer-Tropsch.
- La co-électrolyse de CO_2 et d' H_2O en méthane [59, 60, 61].

Les matériaux les plus utilisés pour les cathodes sont ceux à base de Ni-YSZ et ceux à base de LSM-YSZ (LSM — lanthanum strontium manganite) pour les anodes [14]. Les cathodes

à base de Ni-YSZ conservent leur activité vis à vis de l'électrolyse plus de 1300 h à 850 °C. [56]

Les réacteurs à chambre uniques sont principalement utilisés pour travailler à basse température (de 200 °C à 600 °C) dans le cadre d'études sur l'EPOC, en particulier lors de la réaction d'hydrogénation du CO₂. Ici, l'électrode de travail, la contre électrode et l'électrode de références se trouvent toutes dans la même chambre et sont donc exposées au même flux de gaz. Le montage expérimental et sa mise à l'échelle s'en trouvent simplifiés, avec le risque toutefois que les composés réduits sur l'électrode de travail ne se réoxydent sur la contre-électrode. La sélectivité des catalyseurs cathodiques et anodiques vis à vis des réactifs y est donc cruciale.

L'hydrogénation de CO₂ dans un tel réacteur avec un électrolyte en YSZ a été testé pour des cathodes de Cu [62], de Rh [63, 62], de Pd [64], de Ru [28], de Pt [62], et de nanofibre de carbones imprégnées de Ni et de Ru [25]. Seul du CO est formé dans le cas du Pt de 220 °C à 380 °C [62] et dans celui du Pd de 533 °C à 605 °C [64]. Le Rh produit un mélange de CO et de CH₄ de 220 °C à 380 °C [62] et de 346 °C à 477 °C [63]. Dans cette dernière étude, la sélectivité maximale envers le CH₄ est de 35 %. Le taux de formation de CH₄ croit en présence de potentiels positifs (comportement électrophobique) tandis que celui de CO s'améliore en présence de potentiels négatifs (comportement électrophile). Il est prouvé que les mécanismes des réaction d'hydrogénation du CO₂ et du CO en méthane empruntent des chemins différents et que CO n'est donc pas un intermédiaire dans la synthèse de CH₄ à partir du CO₂ [62, 65, 66, 67]. Du C₂H₄ se forme de 220 °C à 380 °C sur une électrode de Cu [62]. L'hydrogénation du CO₂ sur une cathode en Ru de 200 °C à 300 °C produit du CH₄ et du CO [28]. Le CH₄ est majoritaire en deçà de 240 °C et minoritaire au-delà. De façon exceptionnelle, l'afflux d'ions O²⁻ à la surface du Ru promeut électrochimiquement (EPOC) la réaction de méthanation du CO₂ mais inhibe la réduction de CO₂ en CO. Lorsque du Ni et du Ru sont imprégnés sur une cathode à base de nanofibres de carbone, seuls du CH₄ et du CO sont obtenus de 200 °C à 440 °C. Des pics de sélectivités vis-à-vis du méthane sont atteints à 300 °C pour le Ni (55 %) et à 390 °C pour le Ru (75 %) [25].

Les cathodes mixtes métal/nanofibres ou nanotubes de carbone sont une combinaison efficace pour la réduction du CO₂. Cela a été démontré dans des cellules de type pile à combustible avec un membrane électrolytique de type Nafion (conducteur d'ions H⁺) avec lesquelles des longueurs de chaînes allant jusqu'à C₉ ont été obtenues à partir de CO₂ [23]. Les nanofibres/nanotubes de carbone assurent en effet une bonne conductivité électronique, une fonctionnalisation aisée tout en ayant des coûts de production en baisse constante. Ils peuvent de plus être arrangés en tout type de structures et intervenir dans des nanocomposites offrant

ainsi une large gamme d'applications.

2.3 Considérations économiques et pratiques autour d'un procédé de valorisation du CO₂

2.3.1 Capture du CO₂

L'obtention directe de CO₂ pur depuis un gisement est impossible. Elle requiert la purification du CO₂ depuis des sources diluées. Jusqu'à présent, les efforts se sont principalement portés sur les sources naturellement les plus concentrées (par rapport à l'atmosphère) : les émissions anthropiques de CO₂. Elles se divisent entre émissions continues (énergies, industries) et discontinues (transport, chauffage) [3]. Seules ces premières peuvent fournir l'alimentation en continu qui est nécessaire au bon fonctionnement d'une usine de valorisation du CO₂. Aujourd'hui, l'essentiel du CO₂ produit à des fins commerciales ou de stockage provient des champs gaziers qui peuvent contenir jusqu'à 20 % volumiques de CO₂. Le gaz extrait doit en effet être purifié de son CO₂ et les industriels ont commencé à s'intéresser à ce sous-produit dans les années 1970 avec l'apparition de la technologie de récupération assistée du pétrole ("enhanced oil recovery", EOR) qui permettait d'augmenter la productivité et la durée de vie de certains puits en y réinjectant le CO₂ extrait. La chute des cours du pétrole au milieu des années 1980 a donné un coup de frein à la technologie avant un renouveau dans les années 1990 à mesure que la question du changement climatique se mettait à l'ordre du jour. Le premier site de CSC date de 1996, il se situe sur le site gazier offshore de Sleipner Ouest en Norvège. Le CO₂ y est stocké dans un aquifère de grès à 1,000 m de profondeur sous la mer du nord au rythme de 20,000 tonnes par semaine pour un coût de revient de 15 US\$ par tonne de CO₂ traitée. Sa construction, par la compagnie norvégienne Statoil, fait suite à l'introduction de la première taxe carbone en 1991 par le gouvernement norvégien, à 50 US\$/t_{CO₂} émise prouvant le rôle moteur de la fiscalité dans le développement et la promotion de technologies plus écologiques. [68]

Les rejets des centrales électriques sont, après ceux des champs gaziers, les plus concentrés en CO₂ (jusqu'à 14 % volumiques). Le CO₂ y est toutefois fortement pollué par des NO_x et des SO_y qui augmentent les coûts de séparation qui varient de 15 à 90 US\$ selon la source d'hydrocarbures (charbon, gaz, pétrole) et le modèle de la centrale. Ramené à la production électrique, ce coût peut descendre jusqu'à 1 cent par kWh pour les centrales à charbon et à 1.5 ct/kWh pour celles à gaz.

Plus récemment, des efforts ont été faits pour récupérer du CO₂ directement depuis l'atmosphère (0.04 % volumiques en moyenne pour une atmosphère à 400 ppm). Cela permettrait

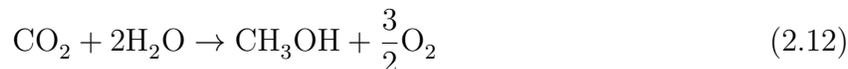
de découpler le lieu de la valorisation de celui de l'émission. Le coût économique de cette technologie reste controversé. House et al. [69] ont avancé un prix de 1000 US\$/ t_{CO_2} dans une étude théorique se basant notamment sur un graphe de Sherwood [70] qui lie le prix d'un procédé de purification au taux de concentration de la matière première. D'autres études laissent entendre que ce prix serait plutôt de l'ordre de 80 à 130 US\$/ t_{CO_2} [68, 3], une modélisation économique de 2012 laissant même entendre que ce serait possible de réduire ce coût à 60 US\$/ t_{CO_2} sur des plans de grande échelle (production de 1 Mt_{CO_2} /an) [71]. Son coût énergétique semble lui abordable puisqu'en se tournant vers des sources d'énergies propres, seuls 3 à 5 % du carburant récupéré par la valorisation du CO_2 serait requis pour l'extraire de l'atmosphère [3, 72]. Les premiers plants pilotes d'extraction de CO_2 de l'atmosphère à grande échelle sont actuellement en construction, notamment au Canada [73], et permettront de trancher sur le coût réel du procédé. Ce dernier, en se fiant à une fourchette de prix entre 60 et 130 US\$/ t_{CO_2} serait rentable à court terme dans les pays où la législation est adaptée. En France par exemple, il est prévu que la taxe carbone atteigne 100 €/ t_{CO_2} en 2030, puis 200 €/ t_{CO_2} en 2050 contre 14 €/ t_{CO_2} en 2015 [74]. Au Canada, la taxe se décide au niveau provincial, et seuls le Québec, l'Alberta et la Colombie-Britannique l'ont mise en place [75]. Le Canada, par le voix de son premier ministre, s'est toutefois engagé en faveur d'une généralisation de la taxe carbone à l'occasion de la COP21 de Paris [76]

L'idée de développer une industrie autour de la valorisation du CO_2 n'a donc rien d'absurde économiquement parlant puisqu'on peut s'attendre dans les prochaines années à disposer d'une matière première gratuite grâce aux subventions et incitations fiscales (taxe carbone notamment) des pays développés, particulièrement en Europe où la question écologique est prise davantage au sérieux. Le CO_2 étant un déchet, les usines de valorisation pourraient être payées pour le prendre en charge. Libéré des coûts de la matière première, il suffirait dès lors de mettre au point un procédé dont la valeur des produits dépasse celle de fonctionnement (énergie, main d'oeuvre, installations) pour le rendre rentable.

2.3.2 Source de protons pour la réduction du CO_2 en hydrocarbures,

La valorisation de CO_2 en hydrocarbures nécessite une source de proton, idéalement de l'eau. L'utilisation de H_2O permettrait en effet de bénéficier d'un réactif presque gratuit en se plaçant à proximité de la mer ou d'un cours d'eau. Cependant des études tendent à prouver que l'efficacité énergétique et la sélectivité de la conversion du CO_2 en méthanol, par exemple, sont grandement améliorés par l'utilisation de H_2 (Eq. 2.13) au lieu de H_2O (Eq. 2.12) [3]. Dans le cas où H_2 est co-réactif (Eq. 2.13), le CO_2 est transformé en méthanol avec une sélectivité proche de 100 %. Considérant l'énergie que peut libérer la combustion

du méthanol produit, c'est jusqu'à 40 % de l'énergie solaire fournie au procédé qui peut ainsi être stockée. Ce chiffre tombe à 20 % avec H₂O (Eq. 2.12) pour une sélectivité du méthanol de 80 % [3].



Actuellement 90% de la production de H₂ provient du réformage à la vapeur (“steam reforming”) du méthane ou d'autres hydrocarbures fossiles. Les autres procédés de production de H₂ sont, notamment, la gazéification du charbon et de la biomasse, les cycles thermo-chimiques de fragmentation de l'eau à haute température (e.g. : cycle sulfure-iodine, S-I) et l'électrolyse de l'eau [77, 50].

Le réformage à la vapeur, en raison de sa matière première fossile et des fortes émissions de CO₂ qu'elle génère ne peut-être la solution pour alimenter une industrie de valorisation du CO₂. Il en va de même pour la gazéification du charbon. Dans le cas de la gazéification de la biomasse, il est possible de considérer que le CO₂ émis par le procédé est “propre”, puisque “compensé” par la photosynthèse ayant eu lieu lors de la croissance de la plante. Mais ce raisonnement a ses limites puisqu'une utilisation de biomasse à grande échelle ne peut se faire que par une exploitation intensive des espaces forestier, ce qui conduit à de la déforestation, un appauvrissement des sols et au final réduit la capacité d'absorption du CO₂ par la biomasse. La source renouvelable la plus sérieuse de H₂ est donc l'eau. Acar et al. [77] font la comparaison des différentes options et concluent que les cycles thermo-chimiques de fragmentation de l'eau à haute température (supérieures à 500 °C) comme la meilleure option, économiquement et énergétiquement parlant, à condition que ces procédés soient alimentés par des réacteurs nucléaires, l'eau à haute température provenant des circuits de refroidissement de la centrale. Il y a actuellement plus de 100 cycles thermo-chimiques référencés [5]. En l'absence de catalyseur, la fragmentation de l'eau en H₂ et O₂ (Eq. 2.14) se fait à des températures supérieures à 2500 °C pour un rendement de l'ordre de 10%. L'utilisation de catalyseurs améliore grandement ce résultat : dans le cas d'un cycle sulfure-iodine (S-I, Figure 2.6), la conversion de H₂O atteint 10 % dès 510 °C et culmine à 80 % à 850 °C. Les autres catalyseurs impliquent notamment Cu-Cl [77] et Fe-Ca-Br [78].



Ces technologies, pour être rentables, nécessitent à ce jour l'utilisation de réacteurs nucléaires

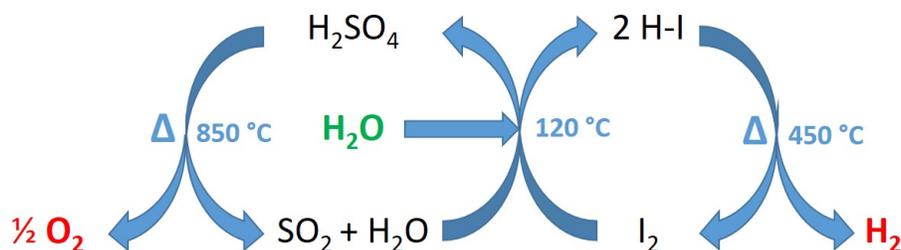


Figure 2.6 Cycle thermo-chimique sulfure-iodine (S-I) de fragmentation de l'eau aux conditions de rendement optimales (80 % de conversion, $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$) [5]

pour chauffer les flux d'eau entrants tout en limitant les émissions de CO_2 . Le nucléaire, à cause de ses risques [79], est toutefois loin de faire l'unanimité. En 2015, l'agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) recensait 438 réacteurs en fonctionnement dans 32 pays avec 68 réacteurs en construction et 2 en cours d'arrêt définitif [80]. Trois pays, l'Italie, le Kazakhstan et la Lituanie, sont sortis du nucléaire et l'Allemagne s'apprête à le faire d'ici à 2022 [81]. La France, qui possède le second parc nucléaire mondial, s'est engagée à faire diminuer la part du nucléaire dans son mix énergétique de 75 % à 50 % d'ici 2025, même si cela n'implique pas la fermeture de centrales [82]. Des économies majeures, comme l'Allemagne et l'Italie, seraient donc privées de plants à cycles thermo-chimiques de fragmentation de l'eau.

L'autre alternative pour la production de H_2 à partir de H_2O est l'électrolyse de l'eau. À ce jour, l'électrolyse de l'eau à partir d'énergies renouvelables n'est pas compétitive avec les autres procédés de production de H_2 , à cause du coût du kWh solaire et éolien et des catalyseurs requis à base de métaux précieux. Toutefois la baisse des coûts énergétiques dans le renouvelable, la mise au point de nouveaux catalyseurs à base de polymères et la mise en place de taxes carbones pourraient rendre le procédé rentable à court terme [50].

Les cycles thermo-chimiques de fragmentation de l'eau semblent ainsi être un solution intéressante de production de H_2 "propre" (sans émission de CO_2) en attendant une amélioration de la compétitivité des procédés d'électrolyse de l'eau ou de la mise au point d'un procédé de valorisation du CO_2 directement à partir d'eau.

2.3.3 Potentielles sources d'énergies pour le procédé

Le déploiement d'un procédé de valorisation du CO_2 à grande échelle requerrait une source d'énergie décarbonée et disponible à grande échelle pour la capture du CO_2 , la synthèse de H_2 à partir d'eau puis la valorisation du CO_2 en elle-même. La solution la plus plébiscitée

est celle des énergies renouvelables de masse : solaire, éolienne et hydro, y compris à partir de centrales marée-motrices ou d'hydroliennes exploitant les courants marins. Ces sources d'énergies restent, ramenées en \$/kWh, plus chères que les sources d'énergies conventionnelles et le resteront dans un futur proche même si l'écart se réduira [83]. Elles sont de plus majoritairement intermittentes, ce qui limitera la rentabilité d'un procédé de valorisation en la rendant dépendante d'une fiscalité carbone avantageuse. L'alternative est l'énergie nucléaire, par fission, qui pourrait servir de source d'énergie temporaire en attendant une amélioration des technologies renouvelables ou l'avènement de la fusion nucléaire qui est attendue commercialement dès 2040 [84], bien que l'entreprise américaine, Lockheed Martin, aie annoncé fin 2014 être en mesure de doubler ITER et de fournir un réacteur commercial dans 10 ans. Ils prévoient d'être capable de produire, par an, 100,000 MW à partir de 20 kg d'hydrogène dans un réacteur de la taille d'un semi-remorque, soit la consommation d'une ville de 80,000 habitants [85, 86]. Une telle source d'énergie propre et inépuisable, l'hydrogène étant l'élément de plus abondant de l'univers, changerait considérablement le mix énergétique et ouvrirait d'innombrables applications, notamment en ce qui concerne la valorisation du CO₂.

CHAPITRE 3 DÉTAILS DE LA SOLUTION

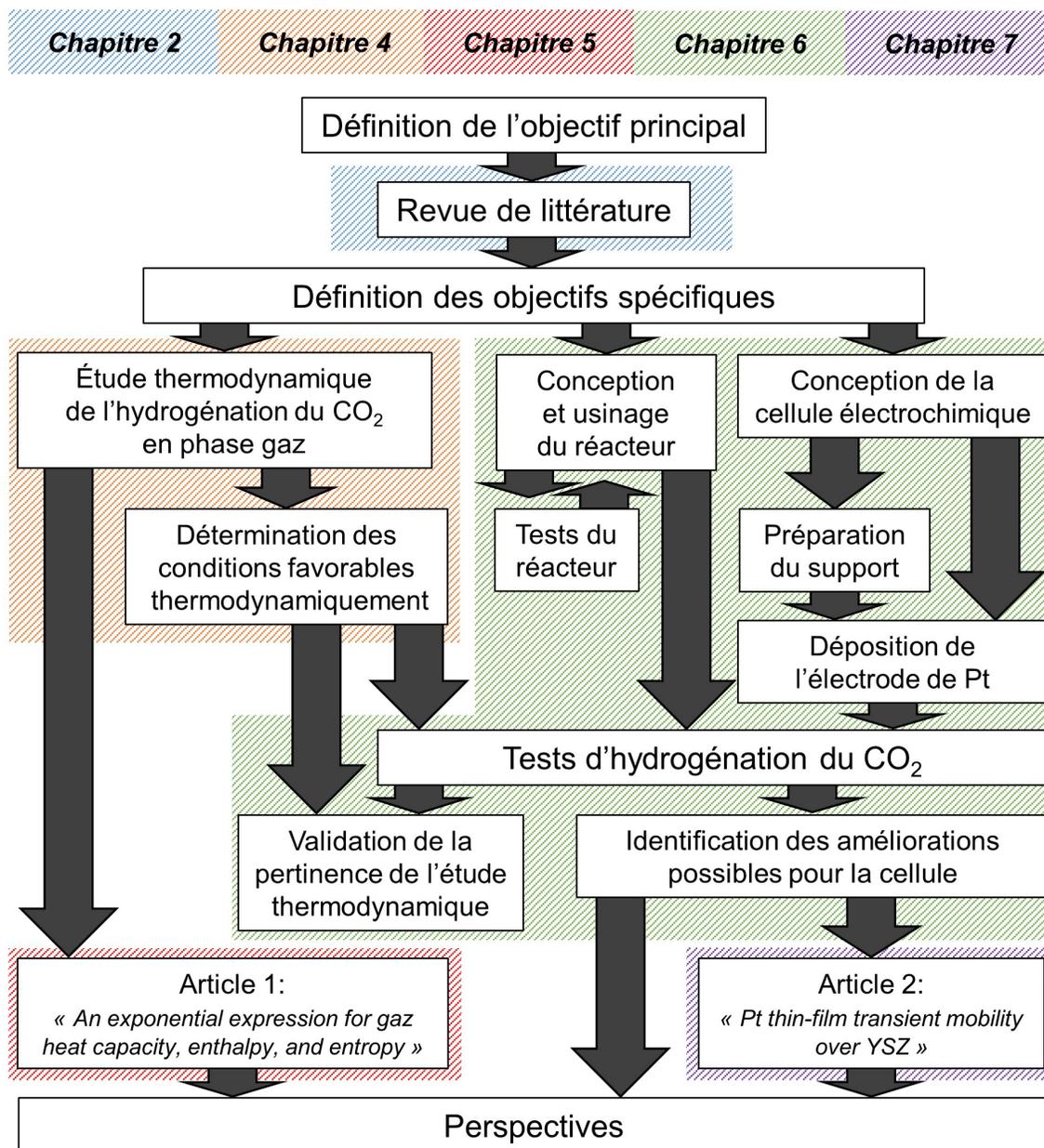


Figure 3.1 Détails de la solution : une fois énoncés, les objectifs spécifiques constituent la base de travail du projet. Le plan du mémoire correspond généralement à la chronologie des activités (Tableau A.1).

CHAPITRE 4 THERMODYNAMIQUE DE L’HYDROGÉNATION DU CO₂ EN PHASE GAZ

Le CO₂ est l’une des molécules carbonées les plus stables (Figure 2.2). Sa réactivité d’un point de vue thermodynamique est donc limitée. L’objectif de sa valorisation est de synthétiser des molécules (hydrocarbures) plus réactives que le CO₂ et donc de s’éloigner de l’équilibre thermodynamique en favorisant cinétiquement les réactions d’intérêt. La formation d’eau, H₂O, une autre molécule très stable thermodynamiquement comme co-produit de la réaction peut toutefois servir de moteur thermodynamique à cette transformation d’où l’intérêt de la réaction d’hydrogénation du CO₂. Afin de favoriser le processus, il est intéressant d’identifier et de tester les conditions thermodynamiques les plus favorables. La présente étude thermodynamique de la valorisation du CO₂ a été réalisée à l’aide du logiciel FactsageTM 7.0 développé par le Centre de Recherche en Calcul Thermochimique [87] de l’École Polytechnique de Montréal.

4.1 Méthodes

4.1.1 Paramétrage du logiciel

Les simulations ont été effectuées à l’aide de la fonctionnalité “Equilib” de FactsageTM 7.0 qui permet de calculer l’équilibre thermodynamique d’un système chimique dans les conditions (température, pression, composition) définies par l’utilisateur. Ce dernier commence par spécifier la réaction (Eq. 4.1), les produits à considérer et les conditions à l’équilibre :



où x_{H_2} est la fraction molaire de H₂ à l’état initial. Dans un premier temps, la température et la pression de l’état final sont respectivement fixées à 400 °C et 1 bar, qui sont des conditions standard d’opération du réacteur tandis que x_{H_2} varie entre 0 et 1. Tous les produits possibles sont considérés, incluant leurs états liquides et/ou solides. Le résultat est aberrant expérimentalement parlant (Figure 4.1). À bas x_{H_2} , la formation de carbone graphite est envisagée, tandis que celle de CH₃OH ou de HCOOH, pourtant courante dans la littérature [16, 17] est complètement ignorée. En effet d’un point de vue thermodynamique, le méthanol, par exemple, se décompose en eau plus méthane et graphite (Eq. 4.2), tandis que l’acide formique donne du CO₂, de l’eau et du graphite (Eq. 4.3).

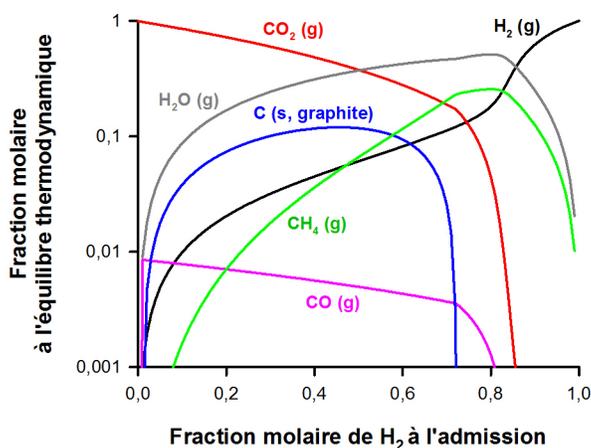
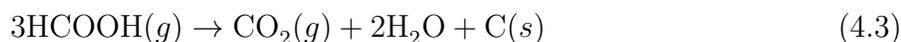
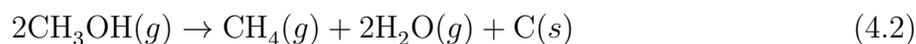


Figure 4.1 Fractions molaires à l'équilibre thermodynamique en fonction de la fraction molaire de H_2 , x_{H_2} , à l'état initial. $P = 1 \text{ bar}$. $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

La formation de graphite n'étant pas observée expérimentalement, il est nécessaire de limiter le nombre de produits envisagés. La formation d'espèces solides n'est donc plus considérée pour la suite de l'étude tandis que tous les hydrocarbures gazeux de la forme $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ avec $\{x;y\} \geq \{1;1\}$ (CH_4 , CH_3OH , C_2H_6 , HCOOH , ...) sont comptabilisés ensemble en tant que produit valorisés. CO est compté à part.

4.1.2 Définition des variables d'analyse

Soient $n_{A,i}$ et $n_{A,eq}$ le nombre de moles de l'espèce A respectivement dans l'état initial et à l'équilibre thermodynamique, alors sa conversion, X_A s'écrit :

$$X_A = \frac{(n_{A,i} - n_{A,eq})}{n_{A,i}} \quad (4.4)$$

La sélectivité de $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, $S_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}$ est définie comme le ratio :

$$S_{C_xH_yO_z} = \frac{(n_{CO_2,i} - n_{CO_2,eq} - n_{CO,eq})}{(n_{CO_2,i} - n_{CO_2,eq})} \quad (4.5)$$

Elle tient compte de tous les produits carbonés n'étant pas du CO. La sélectivité du réactif, S_{H_2} , exprime la fraction de H_2 ayant réagi pour donner des hydrocarbures ($C_xH_yO_z$), en excluant donc la formation d'eau :

$$S_{H_2} = \frac{(n_{H_2,i} - n_{H_2,eq} - n_{H_2O,eq})}{(n_{H_2,i} - n_{H_2,eq})} \quad (4.6)$$

S_{H_2} représente ainsi la fraction de H_2 ayant réagi de façon utile pour donner un composé d'intérêt.

4.2 Modélisation de l'hydrogénation du CO_2 en phase gaz

4.2.1 Influence du ratio H_2/CO_2 sur l'équilibre thermodynamique

Le premier paramètre d'étude est celui du ratio molaire entre H_2 et CO_2 à l'état initial. Il est étudié en faisant varier la fraction molaire de H_2 entre 0 et 1 à une température de 400 °C et une pression de 1 bar qui sont des conditions typiques de réaction.

Le résultat montre que la conversion du CO_2 et la sélectivité en hydrocarbures augmentent continuellement avec $x_{H_2,i}$ et tend asymptotiquement vers 100 % pour $x_{H_2,i} > 0.80$ (Figure 4.2b). La fraction molaire en hydrocarbures à l'équilibre passe ainsi par un maximum en $x_{H_2,i} = 0.80$ au delà duquel la hausse de la conversion et de la sélectivité ne suffisent plus à compenser la baisse de la fraction molaire en CO_2 dans le mix à l'état initial (Figure 4.2a).

La sélectivité S_{H_2} atteint un plateau à 0.50 pour $x_{H_2,i} > 0.60$. Les conditions optimales d'équilibre correspondent donc bien à un ratio molaire H_2/CO_2 égal à 4 ($x_{H_2,i} = 0.80$). Cela s'explique par le fait que thermodynamiquement, l'hydrocarbure le plus stable dans ces conditions est le CH_4 qui se forme à partir du CO_2 selon la réaction :



À noter que la conversion de H_2 n'est thermodynamiquement jamais totale mais reste à peu près stable autour de 0.9 tant que le ratio H_2/CO_2 est inférieur à 4. Le minimum local en $x_{H_2,i} = 0.07$ est dû à la formation majoritaire de CO plutôt que de CH_4 , réaction qui consomme une molécule de H_2 plutôt que 4 :

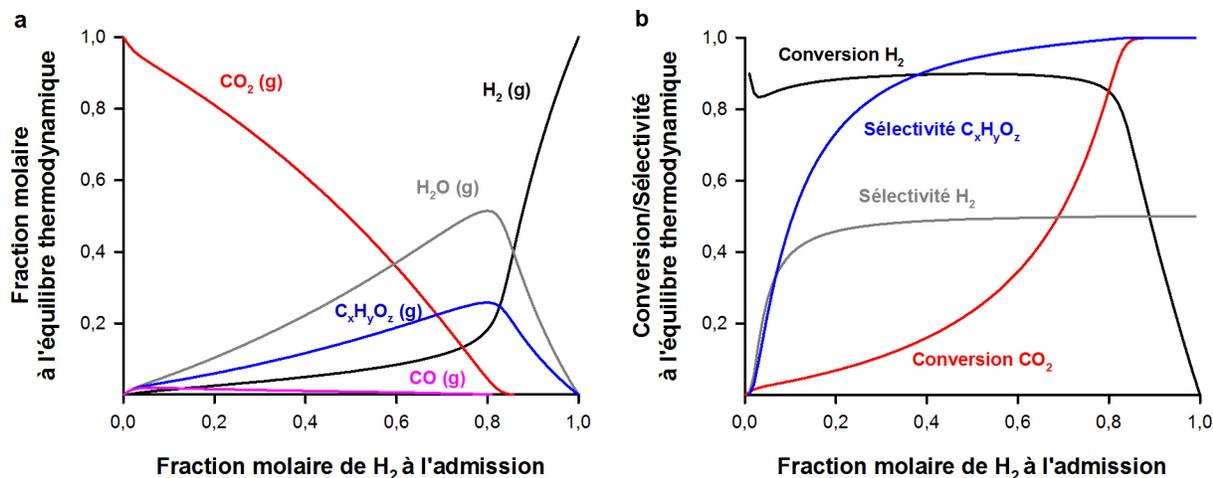


Figure 4.2 Influence de $x_{\text{H}_2,i}$ sur l'équilibre thermodynamique du mélange à $P = 1$ bar et $T = 400$ °C. En **a**, les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En **b**, les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).

4.2.2 Influence de la température sur l'équilibre thermodynamique

Sur la base de l'étude précédente, $x_{\text{H}_2,i}$ est fixé à 0.8 avec une pression de 1 bar tandis que la température est faite varier entre 25 °C et 1000 °C.

Les sélectivités en hydrocarbures et H₂ diminuent avec la température. C'est cohérent avec le fait que la réaction d'intérêt est endothermique (inverse d'une combustion). À haute température, les espèces les plus stable sont ainsi les oxydes de carbones (CO et CO₂) (Figure 4.3b). La fractions molaire à l'équilibre en hydrocarbure est ainsi maximum à 0.33 jusqu'à une température de 200 °C, elle n'est plus que de 0.26 à 400 °C et devient négligeable au dessus de 800 °C (Figure 4.3a). L'équilibre thermodynamique est ainsi favorable aux hydrocarbures (C_xH_yO_z) à faible température.

4.2.3 Influence de la pression sur l'équilibre thermodynamique

L'influence de la pression sur la composition du système à l'équilibre est envisagée. Elle est faite varier entre 0.1 et 20 bar à $T = 400$ °C et $x_{\text{H}_2,i} = 0.80$.

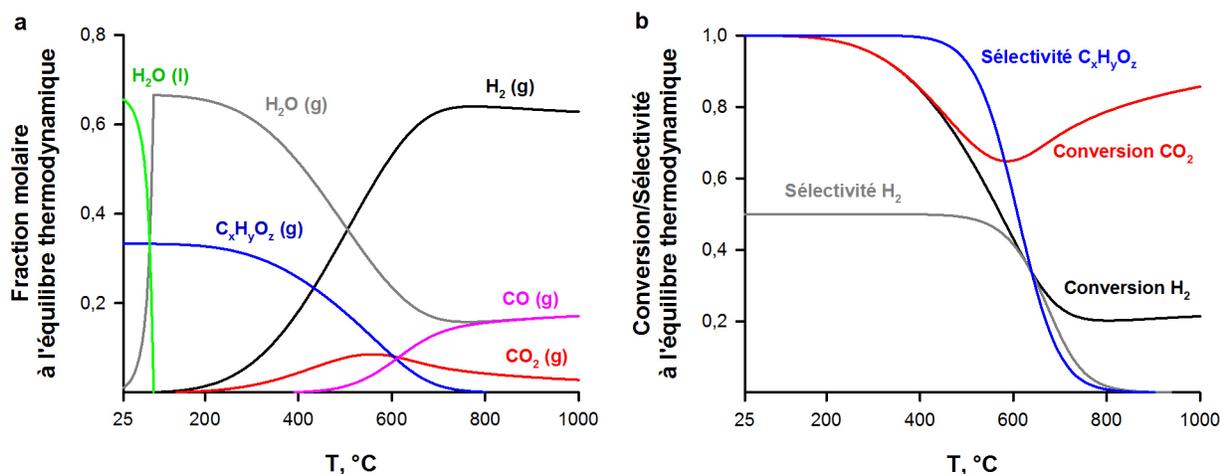


Figure 4.3 Influence de la température sur l'équilibre thermodynamique du mélange à $P = 1$ bar et $x_{H_2,i} = 0.80$. En **a**, les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En **b**, les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).

Une augmentation de la pression se traduit par un déplacement de l'équilibre en faveur des hydrocarbures $C_xH_yO_z$ et de l'eau (Figure 4.4a). C'est cohérent avec le principe de Le Chatelier qui stipule que "si un système en équilibre est soumis à une légère perturbation, ce système va réagir en évoluant dans le sens qui s'oppose à cette perturbation" [88]. En l'occurrence le système va évoluer vers une réduction du nombre de moles d'espèces gazeuses, c'est-à-dire vers la consommation de CO_2 et de H_2 pour donner des hydrocarbures et de l'eau comme pour la réaction 4.7. Cela se traduit logiquement par une augmentation de la conversion en CO_2 et la sélectivité en produits d'intérêts (Figure 4.4b). Une pression élevée favorisera donc thermodynamiquement la réaction de valorisation du CO_2 .

4.2.4 Influence de la présence d'inertes sur l'équilibre thermodynamique

La présence d'inertes, ici d'argon, peut s'avérer nécessaire en conditions de réaction pour diluer les réactifs puis les produits et ainsi éviter certains écueils : en sortant du domaine d'explosivité d'un gaz (de 4 % à 75 % molaire pour H_2 dans l'air à pression atmosphérique et température ambiante [89]), en limitant les variations de température du milieu (rôle de thermostat lors de réactions endothermiques et exothermiques) ou en prévenant la saturation des sites actifs du catalyseurs. Les inertes, en réduisant la pression partielle en réactifs, ont toutefois un impact sur l'équilibre thermodynamique d'un mélange. L'influence de la fraction molaire en Ar, $x_{Ar,i}$, à l'admission est ainsi étudiée à $T = 400$ °C, $P = 1$ bar pour un ratio

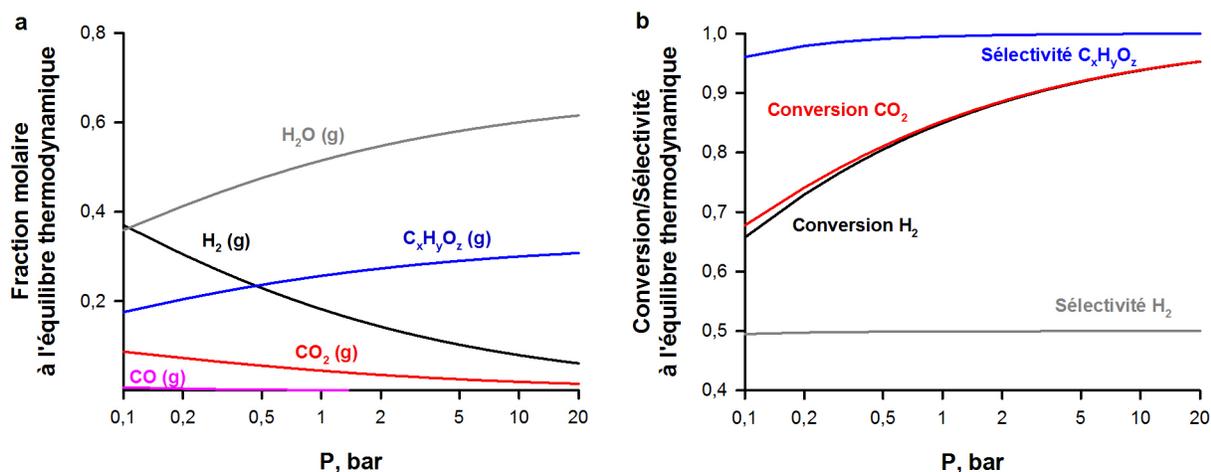


Figure 4.4 Influence de la pression sur l'équilibre thermodynamique du mélange à $T = 400\text{ °C}$ et $x_{\text{H}_2,i} = 0.80$. En **a**, les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En **b**, les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).

molaire H₂/CO₂ de 4.

L'augmentation de $x_{\text{Ar},i}$ fait logiquement baisser celle en produits à l'équilibre thermodynamique (Figure 4.5a), mais elle entraîne également une chute de la conversion de CO₂ et H₂ et de la sélectivité des produits. Cette chute est particulièrement marquée pour $x_{\text{Ar},i} > 0.8$ (ratio molaire réactifs/inertes de 0.25) et tends alors vers 0 (Figure 4.5b). Il convient donc pour favoriser thermodynamiquement la réaction (conversion et sélectivité) de travailler à des concentrations en réactifs aussi élevées que possible.

4.3 Discussion

Du point de vue thermodynamique, les conditions opératoires les plus favorables à l'obtention d'hydrocarbures sont une température faible ($< 400\text{ °C}$), une pression élevée ($> 1\text{ bar}$) et des ratios molaires H₂/CO₂ et réactifs/inertes respectivement de 4 et supérieur à 0.25. L'effet des ratios molaires peut être testé directement. Économiquement parlant, il y a un conflit entre le coût de la compression et le dimensionnement du réacteur, travailler à hautes pressions permet de diminuer la taille du réacteur pour un débit massique de gaz constant. Dans la suite du mémoire et dans un premier temps, un travail à pression atmosphérique sera toutefois considéré. Minimiser le flux d'inertes favorise thermodynamiquement la réaction. Il vaut donc mieux travailler à partir de sources de CO₂ concentrées plutôt qu'à partir de

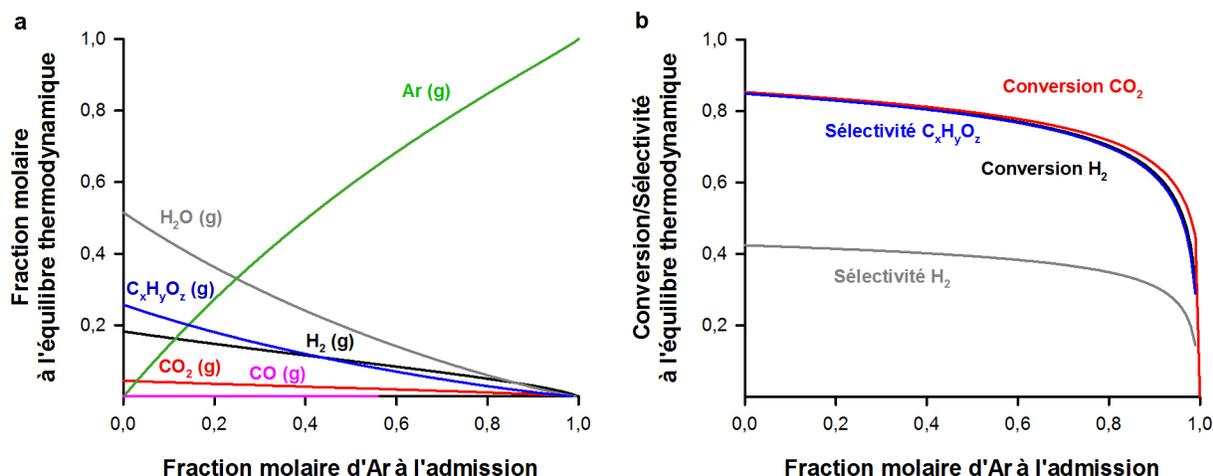


Figure 4.5 Influence de la concentration en inertes (Ar) sur l'équilibre thermodynamique du mélange à $T = 400\text{ °C}$, $P = 1\text{ bar}$. Le ratio molaire H_2/CO_2 est de 4. En **a**, les fractions molaires à l'équilibre thermodynamique. En **b**, les conversions et sélectivités de la réaction (définies à la section 4.1.2).

l'atmosphère. Il y a un conflit entre la thermodynamique et la cinétique au niveau de la température de réaction : la conductivité ionique des électrolytes solides en YSZ augmente avec la température, ce qui favorise a priori la réaction, tandis que thermodynamiquement c'est à basse température que la conversion est la meilleure. L'effet de la température sur le rendement en hydrocarbures n'est donc pas clair, y compris dans la littérature : Ruiz et al. [15] ont observé l'existence d'un minimum pour la conversion du CO_2 pour 300 °C sur une cathode à base de Fe-TiO_2 tandis que Papaioannou [62] et Jimenez [25] rapportent une augmentation constante de la conversion en CO_2 avec T , respectivement sur des cathode en Rh et à base de nanofibres de carbone.

Au-delà de ces considérations réactionnelles, nous nous sommes intéressés à la manière dont le logiciel FactsageTM 7.0 modélise les propriétés thermodynamiques des gaz. La capacité calorifique, C_p , et ses intégrales l'enthalpie, H , et l'entropie, S , y sont modélisées par des séries de polynômes ayant jusqu'à 16 paramètres sur le domaine de température $298.15\text{ K} - 6000\text{ K}$ [87]. Or, expérimentalement, la capacité calorifique d'un gaz décrit typiquement une courbe de type sigmoïde sur cet intervalle [90, 91, 92] qui serait mieux décrite par une expression exponentielle telle que présentée dans l'article 1 (Chapitre 5).

CHAPITRE 5 ARTICLE 1 : AN EXPONENTIAL EXPRESSION FOR GAS HEAT CAPACITY, ENTHALPY, AND ENTROPY

C. Bruel, F.-X. Chiron, J.R. Tavares, G.S. Patience, An exponential expression for gas heat capacity, enthalpy, and entropy, *Experimental Thermal and Fluid Science* 78 (2016) 249–253.

Abstract

Gas heat capacity, C_P , is a fundamental extensive thermodynamic property depending on molecular translational, vibrational and rotational energy. Empirical four-parameter polynomials approximate the sigmoidal C_P trends for temperatures up to 1500 K and adding parameters extends the range. However, the fitted parameters have no physical significance and diverge beyond their range at high temperature. Here we propose an exponential expression for C_P whose fitted parameters relate to the shape of the C_P versus T curve and to molecular properties : $C_P = C_P^0 + C_P^\infty (1 + \ln(\underline{T})(1 + T_i/T)) \exp(-T_i/T)$. It accounts for more than 99 % of the variance with a deviation of ~ 1 % from 298 K to 6000 K for linear C₁-C₇ hydrocarbons and N₂, H₂O, O₂, C₂H₄, H₂, CO, and CO₂. We also provide an integrated form for enthalpy and an approximation to calculate entropy variations. This model replaces empirical polynomials with an expression whose constants are meaningful.

Keywords

Heat capacity, Enthalpy, Entropy, High temperature, Adiabatic flames, Plasma

5.1 Introduction

Heat capacity (C_P) is a critical property in thermodynamics spanning diverse fields related to states and phase transitions [93, 94], heat transfer [95], spin measurements [96, 97] or materials characterization [98, 99]. The Dulong-Petit law [100] accounts for heat capacity of metals. Neglecting vibrational and rotational energies, heat capacity for ideal monoatomic gases is related to translational kinetic energy only [101] (3 degrees of freedom) and the molar isobaric heat capacities are thus equal to $5/2 R$. Theories for polyatomic gases poorly accounts for the variation of isobaric heat capacity with temperature. Textbooks [102, 103] and specialized literature [104] report polynomial expressions that depend uniquely on the

temperature (T). However, these expressions are valid over limited temperature ranges and deviate considerably for plasma applications [105] and adiabatic flames that can exceed 5,000 K [106] (Figure 5.1). NASA proposed a two range 5-term polynomial model [104] (200 K to 1000 K and 1000 K to 6000 K) to address the high temperature limitations (a total of 10 fitted parameters).

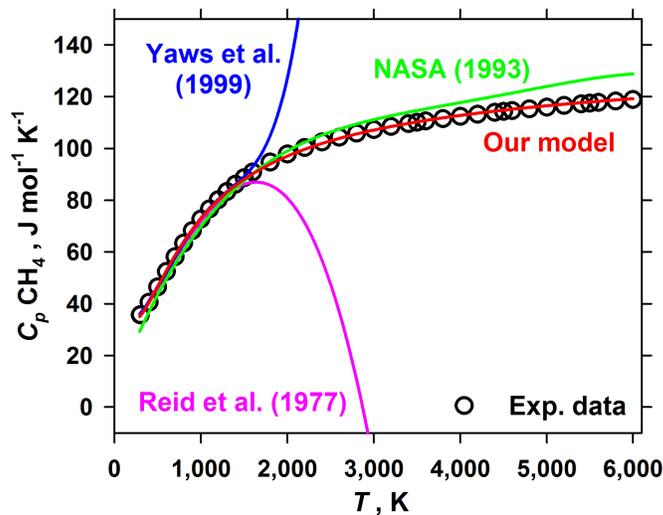


Figure 5.1 Experimental methane heat capacity compared to model predictions from 298 K to 6000 K

Our model characterizes C_P at very high temperatures whereas standard polynomials deviate beyond the specified temperature ranges [102, 103]. The NASA 5-parameter model [104] deviates much less from the experimental C_P than the other polynomial models. Models that approximate thermodynamic properties must meet several criteria [107, 108] : all predicted values should be physically valid, and accurate over a wide range ($\sim 1\%$ average absolute deviation, AAD) , the function should be integratable (to calculate changes in enthalpy, ΔH and entropy, ΔS), parsimonious (minimum number of parameters), and suitable for extrapolation. Among the non-polynomial models [109, 110, 111], Yuan and Mok [6] (1968) proposed a 4-parameter exponential expression :

$$C_P(T) = A + B \exp\left(-\frac{C}{T^n}\right) \quad (5.1)$$

It fits polyatomic experimental data better than 5-parameter polynomials but relies on the exponential integral (Ei) to account for ΔH and ΔS as a function of the temperature. The

model accounts for over 99.5 % of the experimental C_P , even up to 6000 K (SI Table B.1) but it tends toward a finite asymptote while the experimental values continue to increase. Furthermore, there is no coherent relationship between the 4 constants and molecular properties. Thinh et al. [112] expanded the exponential model to a 7-parameter group additive correlation :

$$C_P^*(T) = A_0 + B_1 \exp\left(-\frac{C_1}{T^{n_1}}\right) - B_2 \exp\left(-\frac{C_2}{T^{n_2}}\right) \quad (5.2)$$

The number of parameters increases with the complexity of the molecule and can reach dozens of terms. Group additive correlations are often the most accurate [102, 113] but also the most complex to handle [112, 91, 114, 115]. Thinh et al. further developed additive models to calculate enthalpy, entropy and Gibbs free energy [116, 117]. These correlations are accurate but cumbersome to implement because of the large number of parameters (not parsimonious). They are necessary for applications for which experimental heat capacity is nonexistent, sparse (as for polycyclic aromatic hydrocarbons) or for computed assisted engineering and modeling. (The thermodynamic package FactsageTM relies on up to 16 parameters to approximate gas C_P between 298.15 K and 6000 K). Textbooks and handbooks [102, 103] thus still report 4 to 5-term polynomials applicable over a narrower temperature-range that have no physical meaning.

5.2 Mathematical formulation of the C_P model

To reduce the empiricism of the polynomial models and account for the increase in C_P above 3000 K, we modified the Yuan and Mok model with an expression that, contrary to Thinh et al. correlations, maintains its simplicity and can be integrated to calculate ΔH .

We fit Equation 5.1 to the C_P of linear hydrocarbons (C_1 - C_7), O_2 , H_2O , H_2 , CO_2 , CO , N_2 , and ethylene (gas). All data we retrieved from the literature [90, 91, 92] and are either purely experimental [90, 92] or interpolated [91]. With an exponential value of $n=1$, we accounted for more than 99.6 % of the variance in the data, which is as good as the fitting reported by Yuan and Mok [6]. Consequently, we integrated these expressions numerically to generate enthalpy as a function of temperature and fit the enthalpy with

$$H^*(T) = aT + bT \ln(T) \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) \quad (5.3)$$

This expression accounts for more than 99 % of the variance in the integrated C_P where a , b and T_i are fitted parameters. Differentiating $H^*(T)$ gives :

$$C_P(T) = \frac{dH^*}{dT} = a + b \left[1 + \ln(\underline{T}) \left(1 + \frac{T_i}{T} \right) \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) \quad (5.4)$$

where the upper and lower bounds are $\lim_{T \rightarrow 0K} C_P(T) = a = C_P^0$ and $\lim_{T \rightarrow \infty K} C_P(T) = \lim_{T \rightarrow \infty K} b \ln(\underline{T}) = \lim_{T \rightarrow \infty K} C_P^\infty \ln(\underline{T}) = +\infty$ K. Physically, the parameters C_P^0 ($=a$) and C_P^∞ ($=b$), both in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$, are thus respectively the limit of C_P at low temperature and the growing rate of C_P at high temperature, while T_i , in K, is a temperature related with the inflection point of the sigmoid and thus with the transition between low and high C_P values. The inflection of a curve is mathematically defined as the point where the second derivative is null while its third derivative is different than zero. It happens for the C_P model in $T_{inflection} = T_i(0.353 + 0.234/T_i^{0.384})$ where $T_{inflection}$ and T_i are both in K (R^2 above 0.999). This expression comes from the resolution of the non-linear equation $(d^2C_P/dT^2) = 0$ (Figure 5.2).

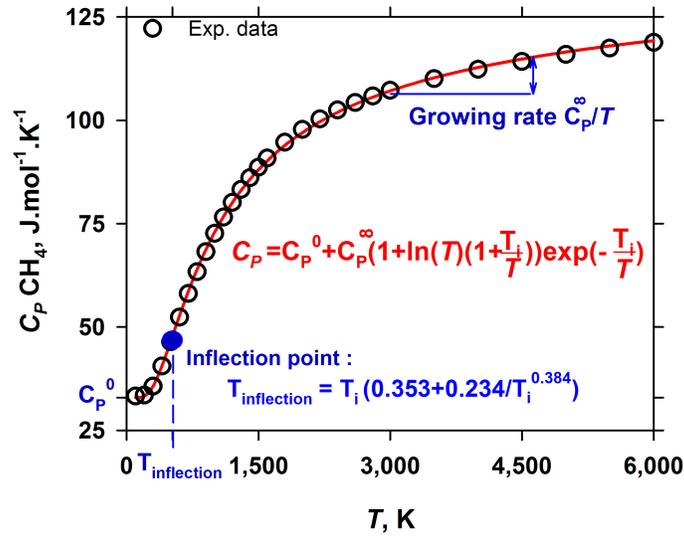


Figure 5.2 Methane model parameters deduced from experimental data : $C_P^0 \sim 8/2$ R, C_P^∞ accounts for the growing rate of C_P at high temperature, and T_i relates to the inflection point of the curve $T_{inflection}$.

Replacing a and b with these limiting factors gives :

$$C_P(T) = C_P^0 + C_P^\infty \left[1 + \ln(\underline{T}) \left(1 + \frac{T_i}{T} \right) \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) \quad (5.5)$$

$$\Delta H_{T_1 \rightarrow T_2} = \left[C_P^0 T + C_P^\infty T \ln(\underline{T}) \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) \right]_{T_1}^{T_2} \quad (5.6)$$

5.3 Methods

Models were fitted to experimental data based on a Marquardt-Levenberg algorithm [118] to minimize the sum of the squared differences (deviance Dv) between the experimental data and the predicted values :

$$Dv = \sum_{i=1}^n (f_i - y_i)^2 \quad (5.7)$$

where n and y_i are the number and the values of experimental data and f_i values predicted by the model.

$$Res_i = f_i - y_i \quad (5.8)$$

The deviation Dev_i between a prediction and an experimental value, in %, is calculated from the residues Res_i :

$$Dev_i = 100 \frac{Res_i}{y_i} = 100 \frac{f_i - y_i}{y_i} \quad (5.9)$$

The average absolute deviation, AAD, is the average of the absolute values of Dev_i , it is a measure of the average deviation a user can expect from the fitted expression :

$$AAD = \sum_{i=1}^n \frac{|Dev_i|}{|n|} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|f_i - y_i|}{|y_i|} \quad (5.10)$$

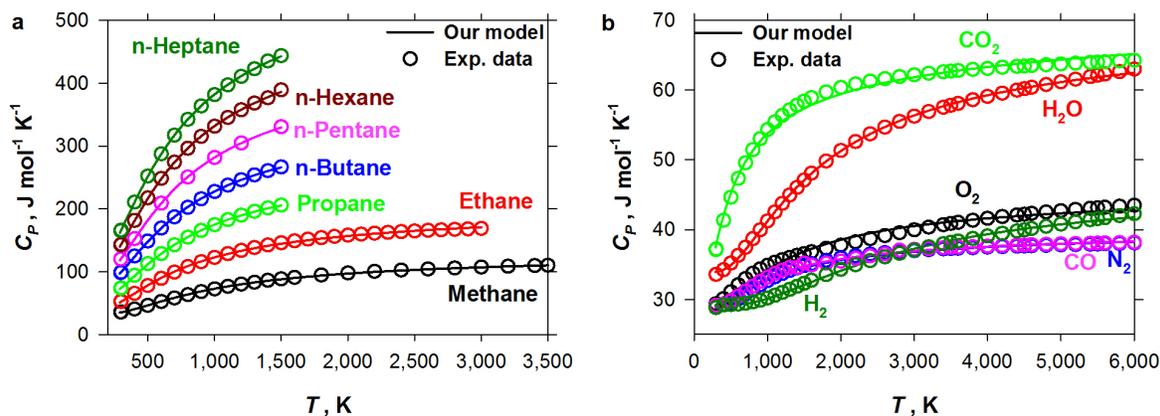


Figure 5.3 Model predictions compared to the experimental C_P : **a** and **b**, the model accounts for 99 % of the variance in the for linear hydrocarbons (C_1 - C_7) and common gases (O_2 , H_2O , CO_2 , N_2 , CO , H_2).

5.4 Results and discussion

The model (Equation 5.5) fits common gases (methane, dioxygen, nitrogen) from 298 K to 6000 K with a correlation coefficient $R^2 > 0.99$ (Figure 5.3.a&b and SI Table B.2). It fits C₃-C₇ linear hydrocarbons between 298 K and 1500 K and up to 3000 K for ethane equally well. Our model accounts for the experimental data equally as well as the 5-parameter polynomial model – AAD is mostly below 1 % (SI Table B.1, Figure 5.4 and SI Figure B.1 & B.2). The Yuan and Mok [6] model accounts for the variance in the data slightly better than our exponential model but it has an additional fitted parameter. Moreover, its fitted parameters are not related to any molecular properties, whereas in Equation 5.5 they can be linked with the number of atoms in the molecule, n_A , and with its number of freedom degrees. Indeed, the coefficient C_P^∞ increases linearly with n_A : $C_P^\infty = -2.78 + 2.22 n_A$ ($R^2 = 0.999$) (Figure 5.5.a). For noble gases (monoatomic gases, $n_A = 1$), T_i is infinite, thus $C_P \approx C_P^0$ remains constant with T , which is the expected result for monoatomic gases. Similarly, C_P^0 and T_i vary linearly with n_A for linear hydrocarbons (C₂-C₇) : $C_P^0 = 0.33 + 5.18 n_A$ ($R^2 = 0.993$) and $T_i = 1132.2 - 7.3 n_A$ ($R^2 = 0.965$) (Figure 5.5.a&b).

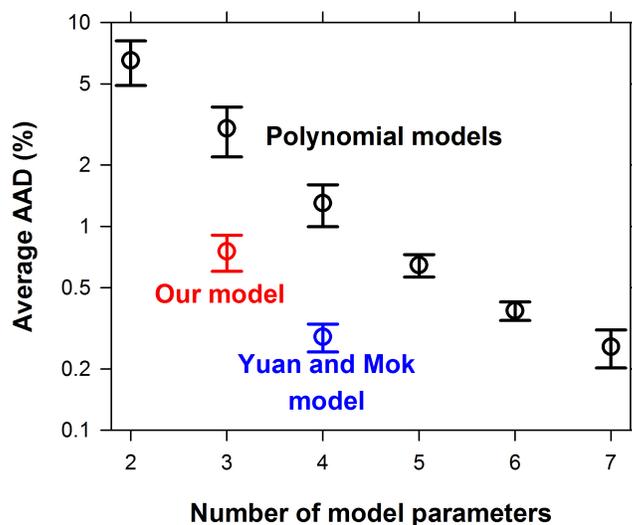


Figure 5.4 Average AAD for CH₄, O₂, H₂O, CO, CO₂, N₂, H₂ and C₂H₄ between 298 K and 6000 K for the exponential models (Equation 5.5 and Yuan and Mok [6]), and polynomial models. Vertical bars represent the standard deviation of the AAD. Our model is significantly better than 4-parameter polynomials and is equivalent to the 5-parameter polynomial model.

The coefficients C_P^0 and T_i of methane are closer to the other common gases, which is reasonable since its physico-chemical properties are distinct from the linear hydrocarbons. Fur-

thermore, the best fit values of C_P^0 for diatomic gases — O_2 , N_2 , CO and H_2 — are within 2 % of the theoretical value for ideal diatomic gases [101] $7/2 R$ ($29.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ or $R/2$ per degree of freedom in the molecule). In fact, substituting the $7/2 R$ rather than fitting the value only drops the R^2 from 99.4 % to 99.3 % for N_2 in the range of 100 K to 6000 K. For CO_2 , C_P^0 is also approximately equal to $7/2 R$, whereas it is about $8/2 R$ for H_2O , CH_4 and C_2H_4 . Thus, the experimental coefficients of our model are directly linked to some molecular characteristics and may be related to previous theories on ideal mono and diatomic gases. Associating physico-chemical properties to the parameters reduces the empiricism of previous models.

Besides ΔH , ΔS is the other critical thermodynamic properties that depends on C_P . Integrating C_P/T (the Equation 5.5) leads to an Ei. Here, we propose a good approximation to it based on the same parameters we derived for C_P (SI Table B.2) :

$$\Delta S_{T_1 \rightarrow T_2} \approx \left[C_P^0 \ln(\underline{T}) + C_P^\infty \ln(\underline{T}) \left(\frac{1 + \frac{5}{3} \frac{T}{T_i}}{1 + \frac{2}{3} \frac{T}{T_i}} \right) \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) \right]_{T_1}^{T_2} \quad (5.11)$$

$$S(T) \approx C_P^0 \ln(\underline{T}) + C_P^\infty \ln(\underline{T}) \left(\frac{1 + \frac{5}{3} \frac{T}{T_i}}{1 + \frac{2}{3} \frac{T}{T_i}} \right) \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) + S_0 \quad (5.12)$$

where C_P^0 , C_P^∞ and T_i are the same as the values for C_P . This equation fits the experimental S [90, 91] (SI Table B.3, Figure 5.6). The absolute deviation between the model and experimental data is less than 2 % up to 6000 K for all compounds except ethylene (4 %) (SI Figure B.3). With the same coefficients that we derived for C_P , the model accounts for 99 % of the variance in the data with an average absolute deviations, AAD, of 1 % over the whole temperature range. Introducing a fitted parameter ε to replace the coefficients, $2/3$ and $5/3$, reduces the average deviation by factor of two (SI Table B.3 and SI Figure B.3) :

$$S^*(T) \approx C_P^0 \ln(\underline{T}) + C_P^\infty \ln(\underline{T}) \left(\frac{1 + (1 + \varepsilon) \frac{T}{T_i}}{1 + \varepsilon \frac{T}{T_i}} \right) \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) + S_0^* \quad (5.13)$$

5.5 Conclusions

The heat capacity of light gases and linear hydrocarbons (C_2 to C_7) varies as a function of temperature following an Arrhenius type dependency (Equation 5.5). The expression we derived to approximate C_P and the integrated forms to give ΔH (Equation 5.6) and ΔS (Equation 5.11) are valid from 298 K up to 6000 K. These expressions account for 99 %

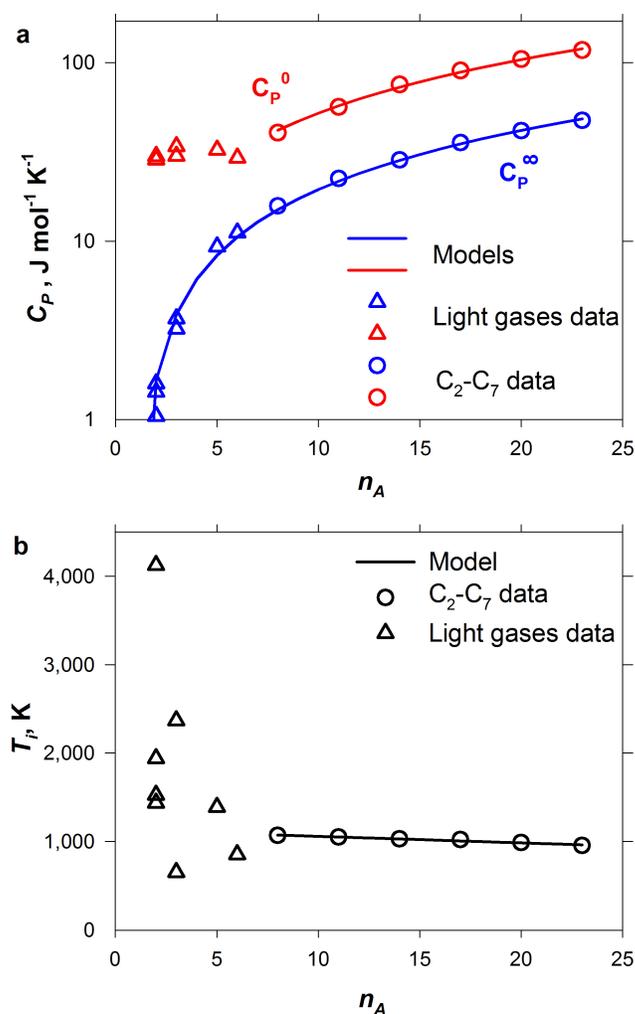


Figure 5.5 Model coefficients related to number of atoms, n_A : In **a**, coefficients C_P^0 and C_P^∞ are regressed based on the number of atoms in the molecule n_A : $C_P^\infty = -2.78 + 2.22 n_A$ ($R^2 = 0.999$) for all gases. Restricting linear hydrocarbons C_P^0 to C_2 - C_7 hydrocarbons gives : $C_P^0 = 0.33 + 5.18 n_A$ ($R^2 = 0.993$). In **b**, the same restriction was applied for T_i : $T_i = 1132.2 - 7.3 n_A$ ($R^2 = 0.965$).

of the variance in the data with only three fitted parameters. The parameters reflect the characteristics of C_P vs T curve—origin (C_P^0), inflection point (T_i) and growing rate (C_P^∞). The fitted parameter C_P^0 is within a couple percent of the theoretical value of heat capacity tending toward 0 K. (For a diatomic gas $C_P = 7/2 R$). The other two terms vary with the number of atoms in the molecule. It applies to all thermodynamic and thermochemical processes from heat transfer or adiabatic flame temperatures to Gibbs free energy calculations ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) to determine the direction and equilibrium of chemical reactions. Adding a fitted

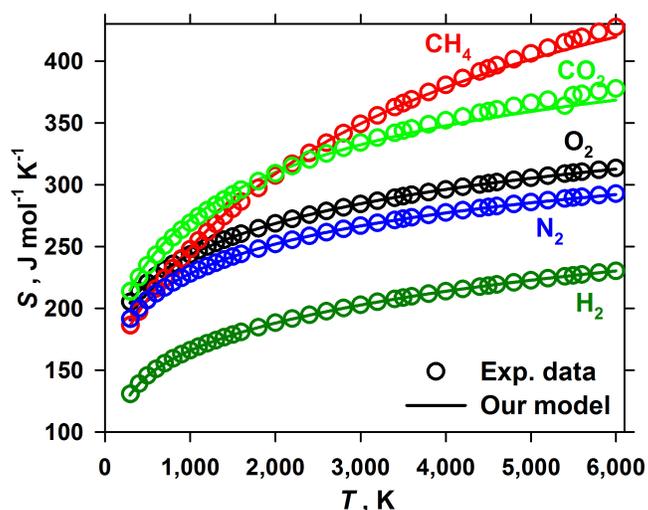


Figure 5.6 Entropy model predictions compared to the experimental data from 298 K to 6000 K. The model (Equation 5.12) deviates on average less than 1 % for all the compounds.

parameter increases the accuracy in entropy calculations (Equation 5.13). The model may apply to a larger variety of compounds and replace previous empirical polynomial expressions in handbooks and textbooks : the expression has fewer parameters, a wider temperature range, and equivalent accuracy.

Associated content

Supporting Information Available : SI Figure B.1, B.2 & B.3 related to deviation analysis and models comparison. SI Table B.1, B.2 & B.3 providing experimentally fitted parameters for Equations 5.5, 5.6, 5.11, 5.12, 5.13 and models average absolute deviation AAD and correlation coefficients R^2 . This material is available free of charge via the Internet at <http://www.sciencedirect.com/>.

Author Contributions

G.S.P conceived the project, C.B. and F.-X.C. did the literature review and collected the data. C.B. developed the model with assistance from G.S.P. The manuscript was written through contributions from C.B., F.-X.C., J.R.T and G.S.P. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Funding

This work was supported by the Fond de Recherche du Québec - Nature et Technologie (FRQNT).

Acknowledgement

We acknowledge the contribution of G. Lemieux and N. Amane as well as the FRQNT for its financial support.

CHAPITRE 6 HYDROGÉNATION DU CO₂ EN PHASE GAZ

Les conditions les plus favorables thermodynamiquement pour l'hydrogénation du CO₂ (Eq. 4.1) en phase gaz, ont été déterminés au chapitre 4. Exploitant ces résultats, des tests d'hydrogénation du CO₂ sont menés dans un réacteur à chambre unique sur un système catalytique Ni/NTCMF|YSZ|Pt. Par défaut, les essais sont conduits pendant 15 min à 410 °C et 1 bar pour un débit volumique de gaz, Q , de 125 mL/min (TPN). Les paramètres variables sont la concentration de CO₂, x_{CO_2} (de 4 %mol à 50 %mol), le ratio molaire de H₂/CO₂ à l'admission, $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ (de 0—en absence de H₂— à 4—les conditions les plus favorables thermodynamiquement), et le potentiel appliqué entre les deux électrodes, E_i (de -5 V à -10 V). Ces potentiels élevés sont choisis dans un premier temps pour maximiser les chances d'observer une réponse de la cellule. L'objectif à long terme étant de minimiser le potentiel de travail pour économiser de l'énergie.

6.1 Dispositif et méthodes

6.1.1 Conception du réacteur

Le réacteur choisi est de type “à chambre unique” selon le modèle de Dole et al. [7] (Figure 6.1 & 6.2.a). Il se compose d'une base en acier inoxydable (AI) 316L au travers de laquelle passent l'entrée et la sortie des gaz ainsi qu'un tube de céramique à quatre âme pour les fils électriques (également en AI 316L —fil “bend and stay”, diamètre 0.5 mm) et un thermocouple “non mis à la terre” (ungrounded) de type K. La céramique est isolante (OMEGATITE[®] 200, température maximale de 1650 °C, rigidité diélectrique de 9.8 kV mm⁻¹). Le réacteur est fermé par un tube extérieur (une “cloche”). Ce tube, initialement en quartz (lors des essais de ce chapitre) a été remplacé ultérieurement par une pièce de même forme en AI 316L. Le quartz s'est en effet fissuré à plusieurs reprises à haute température à cause de la différence entre son coefficient de dilatation thermique et celui de l'acier (Figure 6.2.b). L'étanchéité vis-à-vis des gaz est assurée par un joint en silicone haute température et une pince de serrage entre la cloche et la base, par un écrou de serrage entre la base et le tube en céramique et par un joint en caoutchouc entourant les fils au niveau des orifices de ce dernier.

La cellule électrochimique est maintenue au milieu de la chambre par un tube de quartz percé d'orifices pour laisser circuler le gaz. Elle est enserrée dans une capsule en céramique (Figure 6.2.c, en Mykroy/Mycalex, température maximale 760 °C, rigidité diélectrique de 45 kV mm⁻¹) fermée une pince en AI 316L qui presse les distributeurs de courant et l'électrode

Ni/NTCMF contre le support.

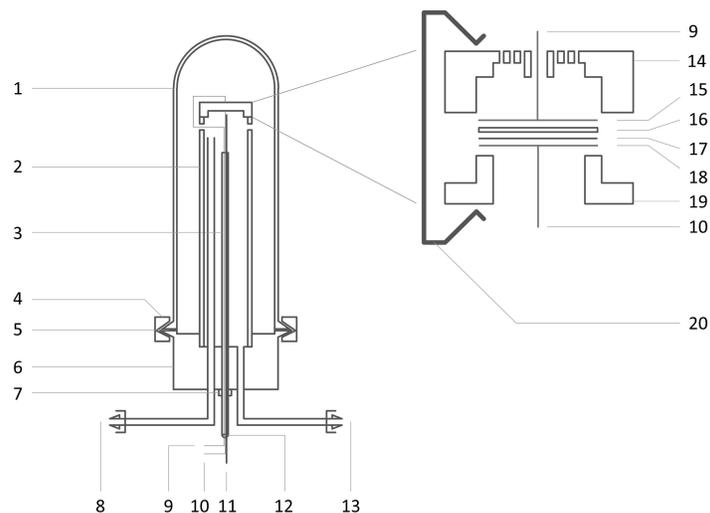


Figure 6.1 Schéma du réacteur à chambre unique de type Dole et al. [7]. **1-** tube extérieur (quartz ou AI 316L). **2-** tube intérieur (quartz). **3-** tube en céramique (OMEGATITE[®] 200) à 4 âmes. **4-** pince de serrage (AI 316L). **5-** joint (silicone haute température). **6-** socle du réacteur (AI 316L). **7-** écrou (AI 316L). **8-** entrée des gaz. **9-** fil anode (AI 316L). **10-** fil cathode (AI 316L). **11-** thermocouple “non mis à la terre” de type K. **12-** joint (caoutchouc). **13-** sortie des gaz. **14-** corps de la capsule (Mykroy/Mycalex). **15-** distributeur de courant anodique (AI 316L). **16-** support électrolytique (YSZ) et contre-électrode (Pt). **17-** électrode de travail (Ni/NTCMF). **18-** distributeur de courant cathodique (AI 316L). **19-** couvercle de la capsule (Mykroy/Mycalex). **20-** pince de serrage (AI 316L).

6.1.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (Figure 6.3) comporte 3 régulateurs de débit massique (mass flow controllers, MFCs) reliés respectivement à des cylindres d’Ar, de CO₂ et de H₂ (pureté > 99 %) qui alimentent le réacteur. Ce dernier est placé dans une fournaise et la sortie des gaz (Figure 6.1) est connectée à un spectromètre de masse (MS) et passe ensuite par une vanne 3 voies débouchant soit sur la ventilation, soit un chromatographe en phase gaz (GC). Un thermocouple “non mis à la terre” de type K mesure la température dans le réacteur au niveau de la cellule électrochimique. Cette dernière est alimentée en potentiel ou en courant par un potentiostat (SP50, Bio-Logic, domaine de tension de ± 10 V et d’intensité allant de 10 μ A à 800 mA).

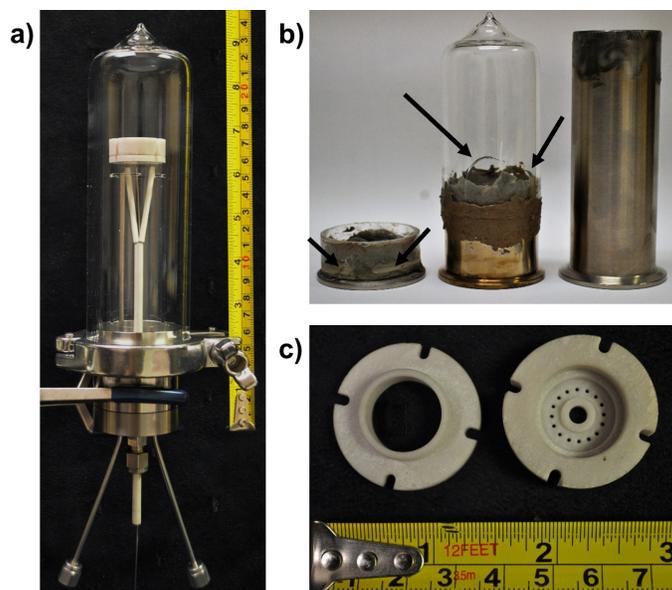


Figure 6.2 Photos du réacteur à chambre unique de type Dole et al. [7]. **a)** Réacteur au complet avec la cloche en quartz. **b)** à gauche, le quartz s'est fissuré à la base (flèches noires) au niveau de la jonction avec la pièce en Al 316L. Le reste de la cloche a été récupéré pour former une nouvelle cloche, au centre, qui s'est fissurée à son tour. Une pièce complètement en Al 316L, à droite, a été usinée pour la remplacer. **c)** Capsule de céramique pour la cellule électrochimique, à gauche le couvercle et à droite le corps. Les encoches sur le côté servent à accueillir les pinces de serrage.

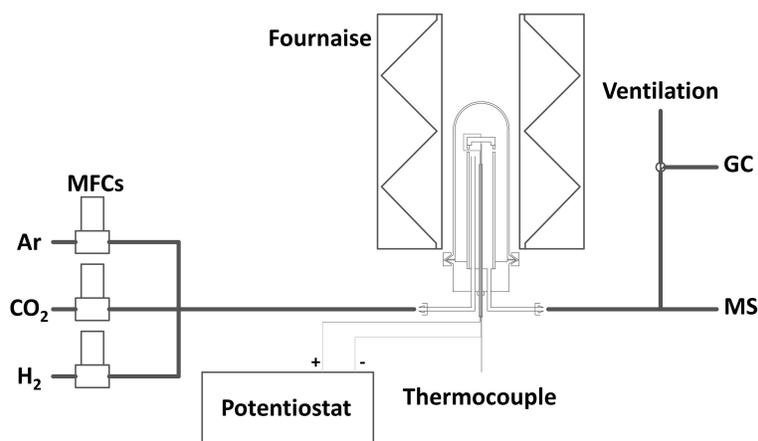


Figure 6.3 Schéma du dispositif expérimental. Ce dernier comprend 3 cylindres de gaz (Ar, CO₂ et H₂) et autant de MFCs, le réacteur, une fournaise, un thermocouple, un potentiostat, une MS et une GC.

6.1.3 Analyses

Le MS (Hiden QIC-200) mesure la concentration des gaz sortants du réacteur en continu à une fréquence de 3 Hz. Il est calibré deux fois par jour avant le début de toute manipulation puis après la dernière en contrôle par un mélange Ar, CO, CO₂, CH₄ et H₂ à deux niveaux de concentration différents. Le CO et le CH₄ sont les principaux produits attendus de la réaction d'hydrogénation. La présence d'éventuels hydrocarbures plus lourds serait tout de même détectés mais rendrait nécessaire une calibration plus large pour exploiter les résultats.

Le GC (Agilent 7890B) possède une colonne capillaire 140 POLT Q, (30 m × 0.53 mm × 40 μm) et un détecteur TCD. Elle échantillonne le flux sortant de gaz toutes les 7 min pour confirmer le signal détecté par le MS, soit deux fois par expérience. La chambre de la colonne est maintenue constante à 50 °C.

Le potentiostat (SP50, Bio-Logic) délivre une différence de potentiel avec une résolution de ± 5 μV. Il enregistre en continu l'intensité, i , traversant le système électrochimique avec un intervalle d'échantillonnage de 15 s et une résolution de ± 760 pA.

6.1.4 Protocole expérimental

Après calibration du MS, le réacteur est chauffé à 2.5 °C/min sous un flux d'Ar (50 mL/min TPN). Une fois à 410 °C, le flux d'Ar est coupé et le mélange réactionnel est envoyé au réacteur (125 mL/min TPN). Après stabilisation du niveau des réactifs au MS et constat de l'absence de composés autres que H₂, CO₂ et Ar (analyses MS et GC), le potentiel E_i est appliqué aux électrodes pendant 15 min. Le réacteur est ensuite purgé à l'Ar (125 mL/min TPN), ce qui conclut la séquence. Une fois le dernier test effectué, le réacteur est refroidi à 2.5 °C/min sous un flux d'Ar (50 mL/min TPN) jusqu'à température ambiante et le MS est recalibré. Le MS enregistre en continu entre les deux calibrations du jour.

Tests blancs

Des "blancs" sont effectués avant chaque série d'expériences : le potentiel E_i est appliqué aux électrodes dans une atmosphère d'Ar (125 mL/min TPN). Ces tests prouvent qu'à haute différence de potentiel (E_i de -5 V et -10 V), un léger court-circuit se crée au niveau de la cellule.

Soit i l'intensité mesurée par le potentiostat pendant le test, l'intensité de réaction i_r s'écrit alors :

$$i_r = i - i_{\text{blanc}} \quad (6.1)$$

Où i_{blanc} est l'intensité mesurée lors du "blanc" effectué pour les mêmes conditions de température, de pression et de différence de potentiel que la réaction d'hydrogénation. Dans les premiers tests, i_{blanc} représente environ 50 % du signal i , un chiffre qui peut toutefois monter jusqu'à 80 % lorsque la réaction est faible. Le ratio i_{blanc}/i diminue avec E_i .

6.2 Préparation et caractérisation de la cellule électrochimique

La cellule électrochimique est constituée de l'électrode de travail (Ni/NTCMF) et du support électrolytique en zircone yttrée, YSZ, au verso duquel est imprimé la contre-électrode de Pt

6.2.1 Mise en forme de l'électrolyte

Le support, discoïde, est formé en pressant une poudre de YSZ (TOSOH, TZ-8Y, surface spécifique de $16 \pm 3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, diamètre moyen $D_{50}=0.6 \mu\text{m}$, masse volumique de 1.3 g/cm^3) à 70 MPa. Les disques sont ensuite frittés à 1500 °C pendant 2 h réduisant leur diamètre de 2.5 cm à 1.8 cm pour 1 mm d'épaisseur. [7, 54]. Les analyses FE-SEM et AFM du support sont présentées dans l'article 2 (Chapitre 7.3.1, Figure 7.3).

6.2.2 Design de l'électrode de travail Ni/NTCMF

L'électrode de travail (Figure 6.4.a) est composée de nanotubes de carbone multifeuillets (NTCMF) développés directement sur une maille en acier inoxydable 316 (400 series, réseau de 25 μm , diamètre de 1.6 cm, McMaster-Carr, USA)) et décorés via laser ablation de nanoparticules de Ni (diamètre moyen de 4 nm). McArthur et al. [26] a publié en détail le protocole de fabrication et la caractérisation de l'électrode, incluant des images SEM et TEM. L'électrode est pressée contre le support par la capsule et le distributeur de courant afin d'assurer une surface de contact avec l'électrolyte.

6.2.3 Impression de la contre-électrode de Pt

Le Pt est choisi comme contre-électrode pour ses bonnes propriétés vis-à-vis de l'oxydation du H_2 en eau. En tant que tel, il est couramment utilisé comme contre-électrode lors de l'hydrogénation de CO_2 dans des réacteur à chambre unique [62, 64, 63]. Une pâte de Pt (SIGMA-ALDRICH, référence 791512) est déposée sur l'une des faces du support (Figure 6.4.b) à l'aide d'une lame d'acier inoxydable puis calcinée à 500 °C pendant deux heures. L'électrode obtenue (Figure 6.4.a) prend la forme d'un film de Pt poreux, à même d'offrir a priori une grande longueur de frontière triphasique, tpb (Figure 6.4.c&d).

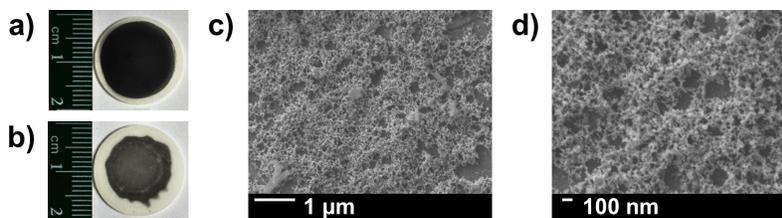


Figure 6.4 Cellule électrochimique : **a)** Électrode de travail Ni/NTCMF posée sur le support électrolytique. **b)** Contre-électrode de Pt imprimée sur la seconde face du support. **c)** et **d)** Images FE-SEM de la contre-électrode de Pt. L'appareil et la méthode d'acquisition sont décrits dans l'article 2 (Chapitre 7).

6.3 Résultats et discussion

Les premiers tests fournissent des résultats mitigés : bien que le potentiostat détecte un faible courant de réaction ($\sim -10 \mu\text{A}$, Figure 6.5), le MS et le GC se révèlent incapables de détecter le moindre produit. La seule source d'ion O^{2-} est le CO_2 , le courant de réaction i_r (négatif) ne peut donc provenir que de sa réduction. Cela laisse deux possibilités, les produits de la cathode sont soit recombustés à l'anode, soit sous les seuils de détection des appareils.

i_r sert donc dans un premier temps de référence pour les performances de la cellule. Le taux de réaction croît avec $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ (Figure 6.5.a) et avec x_{CO_2} (Figure 6.5.b). L'absence de H_2 est préjudiciable à la réaction (Figure 6.5.c) mais ne l'empêche pas. Cela signifie que du CO devrait figurer parmi au compte des produits de la réaction. Ces tendances sont conformes avec les prédictions thermodynamiques établies au chapitre 4. À l'opposé, l'influence du potentiel appliqué, E_i , n'est pas claire à ce stade (Figure 6.5.d). Parmi les conditions testées, le meilleur taux de réaction est obtenu pour les couples $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 1$, $x_{\text{CO}_2} = 50 \%$ et $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4$, $x_{\text{CO}_2} = 16 \%$ ($E_i = -10 \text{V}$). Ce dernier couple de valeurs est retenu pour la suite des tests car il correspond aux maxima thermodynamiques pour la conversion du CO_2 et la sélectivité en hydrocarbures (hors CO).

La détection d'éventuels produits à la sortie du réacteur passe par l'amélioration du taux de réaction i_r . Le distributeur de courant, ddc, anodique utilisé jusqu'ici était minimaliste, misant sur la conductivité intrinsèque de l'électrode de Pt. Un "ddc amélioré", c'est à dire possédant un maillage plus étroit, est testé à l'anode. i_r s'en trouve multipliée par un facteur 10, passant de -0.013mA à -0.12mA (Figure 6.6.a). La structure de l'anode est donc un facteur limitant de la réaction puisqu'elle n'assure pas une bonne conductivité au courant électrique.

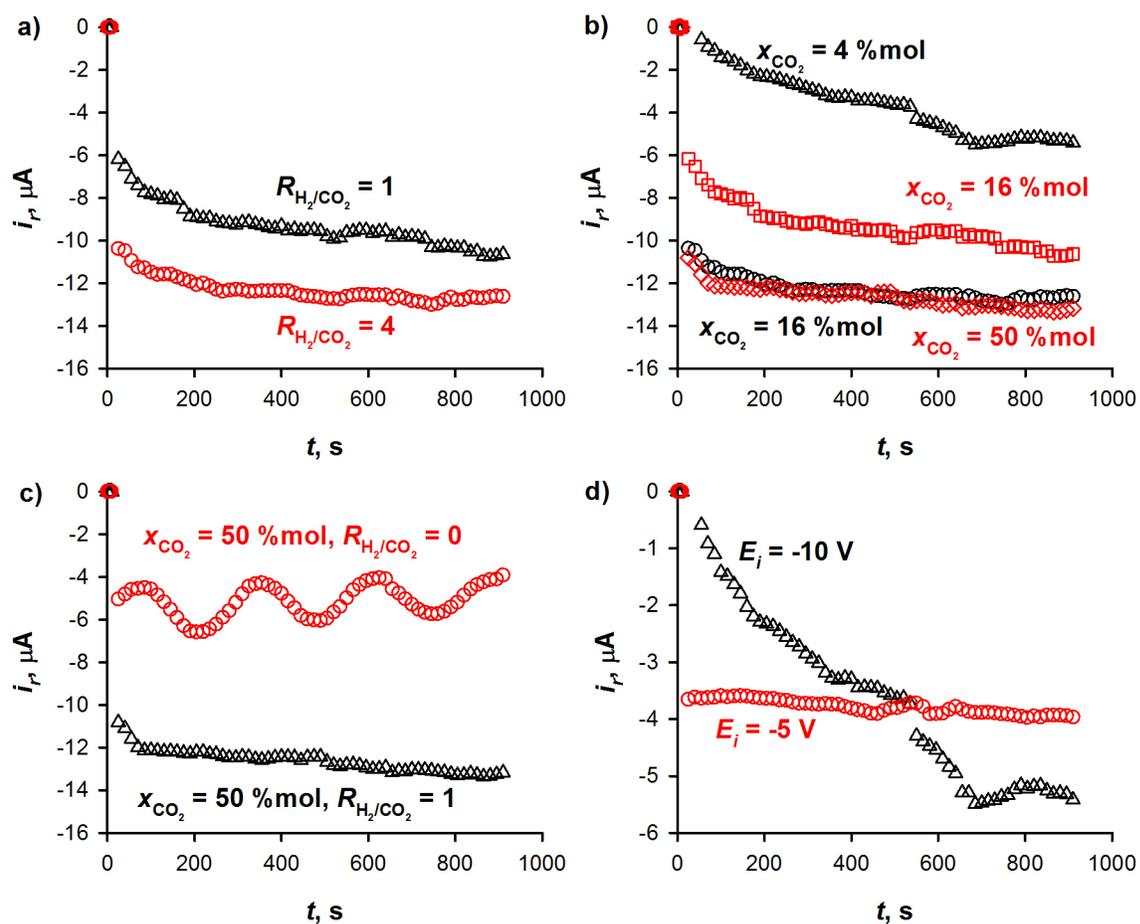


Figure 6.5 Hydrogénation de CO_2 à 410°C et 1 bar pour un débit de gaz de 125 mL min^{-1} :
a) Intensité de réaction en fonction de t et de $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2}$ — $E_i = -10\text{ V}$, $x_{\text{CO}_2} = 16\%$. **b)** Intensité de réaction en fonction de t et de x_{CO_2} — $E_i = -10\text{ V}$, $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 1$ (rouge) ou 4 (noir). **c)** Intensité de réaction en fonction de t , en présence d'hydrogène, $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 1$ (noir), et en son absence, $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 0$ (rouge) — $E_i = -10\text{ V}$, $x_{\text{CO}_2} = 50\%$. **d)** Intensité de réaction en fonction de t et de E_i — $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4$, $x_{\text{CO}_2} = 4\%$.

Le “ddc amélioré” (maillage plus étroit) est testé pour un système Pt|YSZ|Pt. Les électrodes Pt sont déposées tour à tour, chacune sur une face du support, selon la technique décrite dans le protocole expérimental. Après 15 min, i_r atteint -1.2 mA (Figure 6.6). Cette nouvelle augmentation peut traduire deux phénomènes :

- Le Pt se comporte mieux que le Ni/CNTMF vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du CO_2
- Le procédé consistant à plaquer l'électrode contre le support crée une barrière physique à la diffusion des ions O^{2-} et gêne leur transfert vers l'électrolyte en limitant la quantité

de frontière triphasique.

Ces hypothèses peuvent être éprouvées en déposant directement des nanotubes de carbones décorés de nanoparticules de Ni sur le support Le CeO_2 est connu pour être un matériau conducteur à la fois pour les ions O^{2-} et pour les électrons et pourrait servir de couche intermédiaire entre l'électrolyte YSZ et les nanotubes de carbone [119].

Dans le cas du système $\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Pt}$, i_r n'est pas à l'équilibre après 15 min (Figure 6.6.a). Lorsque le test est étendu à 1 h, i passe par un minimum à -28 mA après 40 min avant de remonter (Figure 6.6.b).

Cette brusque variation peut-être causée par l'évolution de la structure de l'anode qui est confirmée par FE-SEM. Le Pt s'est aggloméré ("sintering") altérant profondément la micro-structure de l'électrode (Figure 6.4.c&d and 6.7) : des pans entiers de Pt ne sont plus en contact avec l'électrolyte, formant des "arcades" au-dessus du support et réduisant ainsi la quantité de frontières triphasiques gaz/métal/électrolyte.

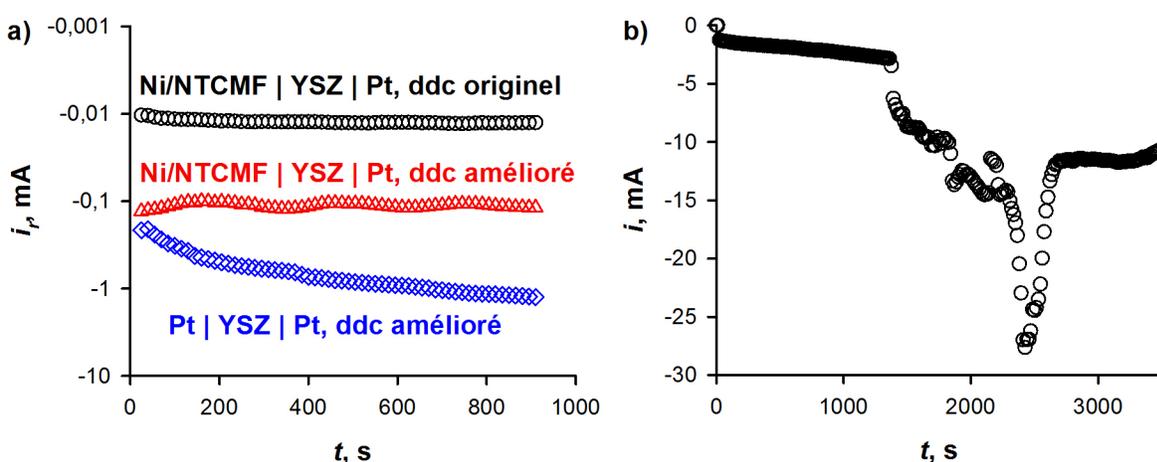


Figure 6.6 Hydrogénation de CO_2 à 410 °C , 1 bar pour un débit de gaz de 125 mL min^{-1} avec $R_{\text{H}_2/\text{CO}_2} = 4$, $x_{\text{CO}_2} = 16 \text{ %}$ et $E_i = -10 \text{ V}$. **a)** Evolution de i_r avec : -avec le distributeur de courant, ddc, originel à l'anode (cf. Figure 6.5) -avec le ddc anodique amélioré. -avec le ddc amélioré à l'anode et à la cathode sur un système $\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Pt}$. **b)** Évolution de i avec le ddc amélioré installé à l'anode et à la cathode sur un système $\text{Pt}|\text{YSZ}|\text{Pt}$

6.4 Perspectives

La pertinence de l'étude thermodynamique de la réaction est confortée par les résultats obtenus. La cellule électrochimique n'a cependant pas, à ce stade, les performances escomptées :

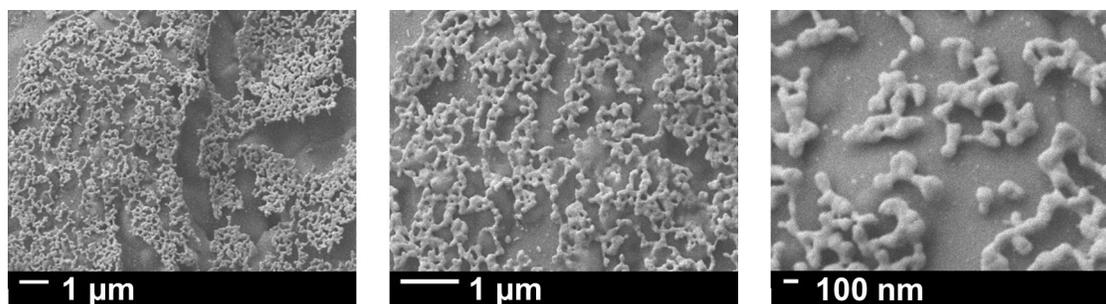


Figure 6.7 FE-SEM of the Pt electrode after reaction

i_r reste faible pour le système Ni/NTCMF|YSZ|Pt (~ 0.1 mA) avec un ratio bruit/signal important (de l'ordre de 0.5) tandis que les produits ne sont détectables ni au MS, ni au GC. La conductivité des ions O^{2-} est freinée à l'anode comme à la cathode par la nature de l'interface entre l'électrode et l'électrolyte.

L'objectif spécifique numéro 3 fixé au chapitre 1 n'est donc pas encore atteint et deux nouveaux objectifs secondaires émergent de ce constat :

1. Améliorer l'interface de contact entre l'électrolyte et les nanotubes de carbones décorés.
2. Développer une électrode de Pt offrant un maximum de frontières triphasiques et ayant une structure stable autour de 400°C .

Les travaux de Genovese [23] et Dole [119] peuvent servir de base pour le premier objectif qui restera à l'état de perspective dans ce mémoire.

Pour résoudre le second objectif, un nouveau protocole de déposition du Pt est proposé via ablation laser. Ce dispositif est connu pour pouvoir déposer des nanofilms de métal épousant la microstructure du support, assurant ainsi un bon contact avec l'électrolyte. La morphologie du film peut-être travaillée par un processus de recuit ("annealing") afin de maximiser la quantité de frontière triphasique et la conductivité de l'électrode [9]. L'évolution de ces films avec le temps à haute température n'est toutefois établie par aucune étude. L'article 2 (Chapitre 7) prétend contribuer à combler cette lacune et ainsi permettre de sélectionner les meilleures conditions pour la déposition et le recuit de l'électrode.

CHAPITRE 7 ARTICLE 2 : Pt THIN FILM TRANSIENT MOBILITY OVER YSZ

C. Bruel, R. Laraque, S. Omanovic, S. Coulombe, G.S. Patience, Pt thin film transient mobility over YSZ. Submitted to Thin Solid Films on 2016-jul-14.

Abstract

Platinum thin films cover supports like yttria stabilized zirconia, titanium dioxide and graphite as a precursor to create catalysts and electrodes with micro- and nanostructures which improve their characteristics. Due to the difference of free energy per area between a thin film and agglomerated particles, Pt migrates when annealed above 400 °C, thus forming three-phase boundaries. Kinetic studies based on temperature demonstrated that holes form first. As the holes grow larger, bridges form between Pt domains and finally break leaving isolated islets. Here we report how Pt thin films (15 nm to 30 nm-thick) morphology evolves as a function of both temperature (550 °C to 1000 °C) and time (up to 16 h). Starting from a 30 nm-thick film, Pt surface coverage and islet diameter reach a minimum at 12 h when annealed at 700 °C. We show that beyond this time, the platinum reforms bridges, the surface coverage increases and the particle height decreases. The inversion time is only 4 h for 15 nm and 700 °C and it is less than 8 h for 30 nm and 1000 °C. Current models ignore the mobility of Pt with respect to time and assume temperature and time are collinear factors.

Keywords

Platinum, Zirconia, Annealing, Sintering, Thin film, Kinetics.

7.1 Introduction

Electrochemical promotion of catalysis (EPOC), also known as non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity (NEMCA), refers to increased selectivity and activity beyond that predicted by Faraday's law when a current or electrochemical potential is applied across a system. Reaction rates can exceed 100 times the flux of charges through the system [24]. The most common solid electrolytic support for EPOC is Yttria Stabilized Zirconia (YSZ), 8 mol % Y_2O_3 in ZrO_2 . It is an O^{2-} conductor at temperatures above 250 °C [24] and sintered densities of 95 % or greater [54], which makes it ideal for solid oxide fuel cells

(SOFC) [120, 121, 122, 123], oxygen sensors [124], and solid oxide electrolysis cells (SOEC) for H_2O hydrolysis [125] or CO_2 reduction [126]. In EPOC, the substrates react at the three phase boundary (TPB)— gas/metal/electrolyte [121]. Maximizing the TPB by engineering the micro- and nanostructures improves cell efficiency [127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 9].

While the first reports of Pt electrode supported on YSZ date to the early 1900's [134], Pt/YSZ systems remain omnipresent in EPOC studies for mechanistic purposes [133], methodologic development [135], metal-support interactions comprehension [136, 137, 138, 139], SOFC improvements [120, 140] or post-deposition electrode's structure engineering [130, 141, 142]. When heated on an oxide surface, Pt percolates due to the difference of free energy per area between a thin film and agglomerated particles [143]. The process undergoes several steps from thin homogeneous film, to hole formation, hole growth and particle growth [8] (Figure 7.1). Pt is immiscible and has a chemically inert interface with ZrO_2 at temperatures below $1300\text{ }^\circ\text{C}$ [144].

Ryll et al. [9] demonstrated that increasing the annealing temperature from $625\text{ }^\circ\text{C}$ to $850\text{ }^\circ\text{C}$ increases the percolation rate but that it decreases with Pt film-thickness (15 nm to 360 nm) as there is more metal to displace. Several other studies investigated further the kinetics and thermodynamics of metal thin film agglomeration on dielectric substrates [145].

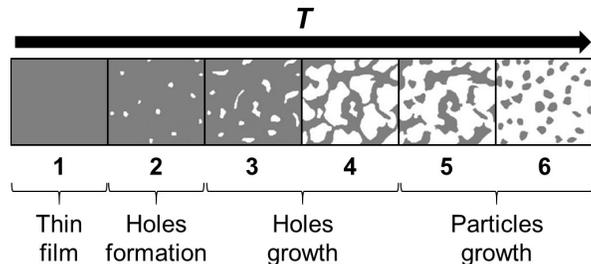


Figure 7.1 Thin film annealing as a function of temperature T at a fixed time. Holes form then grow to the point that the Pt is no longer a continuous phase. The Pt forms islets connected with bridges and these bridges finally break apart leaving isolated particles. The TPB reaches a maximum just before the bridges collapse into the Pt islets (5). The particles continue to fragment and grow in height as the particle projected diameter decreases (6). Pt surface coverage decreases continuously. Based on Srolovitz's [8] and Ryll's [9] work.

Galinski et al. [146] focused on the hole growth step of 50 nm-thick Pt films at $750\text{ }^\circ\text{C}$ between 10 min to 130 min. They proved that the hole radius, r , grows with time, t , $r \propto (t^{-\frac{3}{4}} \log^3 t)$. The morphological changes of the bridges and islets beyond this time remain undocumented. Presland et al. [147] demonstrated that 120 nm silver films on silica agglomerate following the same process (Figure 7.1) between 10 min to 150 min. They reported the metal surface

coverage with time (SC , %). After a 30 min induction period, it decreased asymptotically to a plateau. As a consequence of this assessment, researchers have assumed that time and temperature are collinear variables and that the Pt structure was reaching a thermodynamic equilibrium over time as SC converges toward a plateau. Many studies limit the annealing period to 2 h [9, 138].

In this study, we investigate the evolution of 15 nm and 30 nm-thick Pt films deposited by pulsed laser ablation over a YSZ support when exposed post-synthesis to temperatures ranging from 550 °C to 1000 °C for up to 16 h. Imaging by field-enhanced scanning electron microscopy (FE-SEM) demonstrates that Pt is mobile during the 16 h even after the Pt reached the minimum (*plateau*) SC . Annealing beyond the common 2 h dwell time changes the particle morphology that may lead to improved micro- and nanostructured Pt | YSZ electrodes.

7.2 Methods

7.2.1 Experimental

A press formed disks from YSZ powder (TOSOH, TZ-8Y, specific surface area 16 ± 3 m²g⁻¹, average size of $D_{50}=0.6$ μm, bulk density of 1.3 g/cm³) at 70 MPa. A furnace sintered the disks at 1500 °C for 2 h and their diameter shrunk from 2.5 cm to 1.8 cm [7, 54].

The bare YSZ supports were coated with Pt using Pulsed Laser Ablation (PLA). The setup consisted of a pulsed Nd :YAG laser (Brilliant B10, Qunatel, France : third harmonic at 355 nm, 10 Hz, 5 ns), a Pt target holder and a substrate holder mounted in a vacuum chamber. The laser beam was focused on the the platinum target (Kurt J. Lesker Company[®], 99.99% purity) at an angle of 45°. All deposits were made at a base pressure of 0.5 Pa. The YSZ substrate holder was mounted 7 cm away of the Pt target. The flashlamp Q-switch delay was set at 215 μs o provide a laser pulse fluence of 2.36 ± 0.01 Jcm⁻². The ablation times, t_a , were 2.5 min and 15 min corresponding to 1500 and 9000 laser pulses, respectively.

A Dentsply Ney[®] Vulcan[®] box furnace annealed the Pt coated samples in air at atmospheric pressure and at a heating rate of 10 °C min⁻¹. The hold period, t , ranged from 0 h to 16 h and the set point temperature, T , ranged from 550 °C to 1000 °C. The cooling rate was 10 °C min⁻¹ but happened in practice at a lower rate since heat diffusion becomes the limiting factor during the cooling step (Figure 7.2 & Table 7.1).

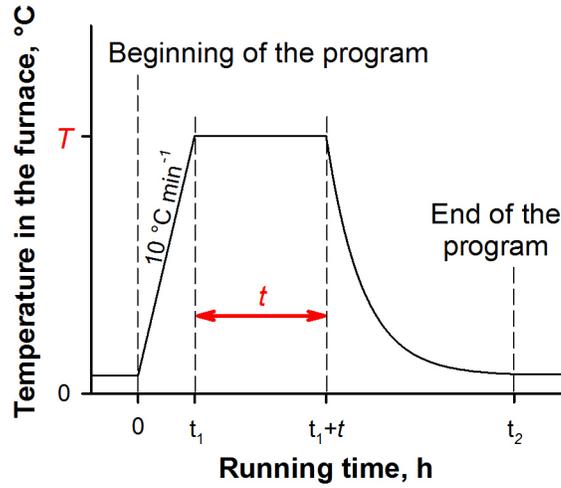


Figure 7.2 Temperature program in the furnace, T and t are respectively the setpoint temperature and the hold period of annealing at setpoint.

7.2.2 Analysis

A JSM-7600F Scanning Electron Microscope (JEOL Ltd., Tokyo, JAPAN) generated FE-SEM images. The electron beam settings were either 10 kV SEI for detailed surface analysis or 5 kV LEI for area calculations and particle size analysis, which were performed with ImageJ [148]. The particle diameter is based on the projected surface area, d_a (nm), with :

$$d_a = 2\sqrt{\frac{A_p}{\pi}} \quad (7.1)$$

where A_p is the projected particle area (μm^2). Microscopic TPB length per area, tpb (μm^{-1}), is defined as the total length of three-phase boundaries in μm per μm^2 of surface's area (unit abbreviated as μm^{-1}). Dispersion, D (μm^{-2}), corresponds to the average number of particles and islets per μm^2 . ImageJ reports both through perimeter and area calculation settings. (Table 7.1). The stated uncertainties represent 95 % confidence intervals [149].

An ICON Microscope (BrukerSanta Barbara, CA) produced AFM images in air at room temperature through Peak Force Tapping at a scan rate of 1 Hz using silicon nitride cantilevers (model : ScanAsyst-Air from Bruker). A scan Asyst parameter optimization routine assisted in acquiring the images. Sampling was made every 0.6 nm horizontally ($x - y$ plane) for substrate characterization and every 2 nm for the particle height analysis. The silicon tip resolves heights (z direction) to within 0.2 nm but the planar resolution is no better than

the tip geometry (diameter of 10 nm). Surface roughness, R_q is defined as the standard error deviation of the z values and is calculated as :

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (z_i)^2}{N}} \quad (7.2)$$

where z_i is the i^{th} z value and N is the total number of data points. The platinum height, h_{Pt} , correspond to the deviation of the probe tip from the support. It is calculated from the section profile (orthogonal to the $x - y$ plane).

7.3 Substrate characterization

7.3.1 YSZ support is atomically smooth at the nanoscale

Based on the FE-SEM images, we conclude that the microstructure of the YSZ support is similar to those reported by Capdevila et al. [150] (Figure 7.3.a). The poor image contrast is due to the low electronic conductivity of YSZ. We analyzed the surface in 3 locations at the nanoscale ($300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$). The average roughness was $R_q = 0.2 \text{ nm}$. This value corresponds to the minimal vertical resolution of the device and is in the range of van der Waals' atomic radii [151], which means that the support, while having a microstructure, is nearly atomically flat at nanoscale (Figure 7.3.b & c).

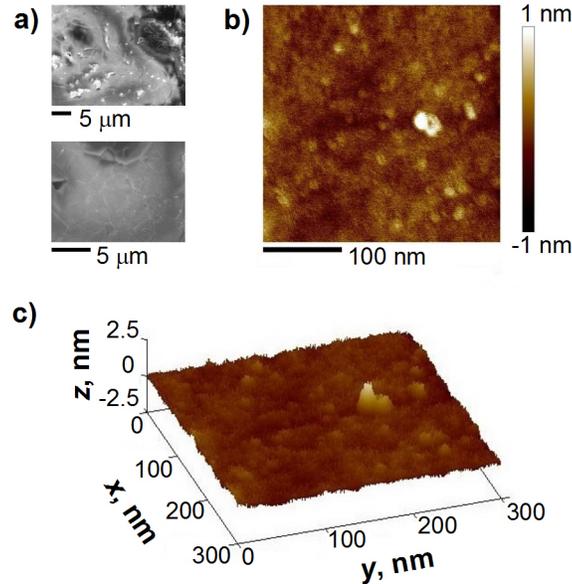


Figure 7.3 Bare support characterization : FE-SEM (a), AFM 2D (b) and 3D (c) profiles ($300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$), color scale is the same for both 2D and 3D profiles.

7.3.2 PLA deposits spatially homogeneous Pt nanofilms

The Pt-coated samples are as smooth as the uncoated YSZ based on the FE-SEM images (Figure 7.4.a & b). To ensure that the PLA process deposited Pt homogeneously, we measured the film thickness, δ (nm), as a function of the support's slope. It is defined as the angle α between the surface's normal and the vertical. To do so, we broke samples in pieces and imaged the edge at several locations. The thickness, δ , is independent of the support microstructure at angles up to 70° , above which δ varies (Figure 7.4.c). The average thickness below 70° was $\delta_{2.5min} = 15 \pm 1$ nm and $\delta_{15min} = 29 \pm 2$ nm. We refer to these samples as 15Pt and 30Pt.

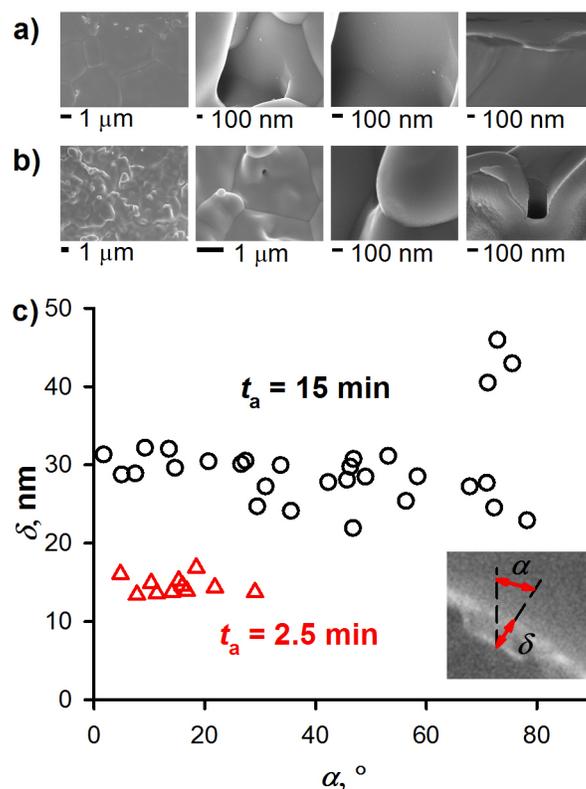


Figure 7.4 Pt-coated supports characterization : FE-SEM analysis of the surface and edge of samples 15Pt (a) and 30Pt (b), Pt layer thickness as a function of the support's slope (c)

The absence of grains on the Pt-film surface is unexpected given that other studies generated Pt nanoparticles over a highly oriented pyrolytic graphite support under similar PLA conditions [152]. The average diameter of these nanoparticles was close to 4 nm for 20 nm-thick films. AFM analysis were thus performed to confirm the surface structure. It revealed that both the 15Pt and 30Pt samples share the same flat nanostructure as the support with a roughness of 0.2 nm and 0.3 nm respectively, which confirms that there are no nanoparticles.

7.4 Results and discussion

7.4.1 Thin Pt film annealing is partially reversible

Annealing the 30Pt samples for 2 h from 550 °C to 1000 °C forms holes (step 1—2 h, 550 °C, Figure 7.5.a) that grow (step 2—2 h, 550 °C, Figure 7.5.a), then bridged islets which break apart to form isolated particles (step 3— \geq 700 °C, Figure 7.5.a).

The surface coverage of Pt decreases with T according to a power-law from 91 % at 550 °C to 13 % at 1000 °C while tpb increases with T up to $17.5 \mu\text{m}^{-1}$ (Figure 7.5.c). Isolated islets appear at 700 °C. The continuous decrease in d_a (from 420 nm to 200 nm) accounts for the rise in tpb (Figure 7.5.e). The drop in d_a accompanies the fragmentation of the islets (D from $5.1 \mu\text{m}^{-2}$ to $27 \mu\text{m}^{-2}$). Ryll et al. [9] reported a local maximum in tpb just before the bridges collapse. The Pt SC decreases continuously in our data. Based on a temperature study, thin film annealing is thus a one-way process which goes through percolated film, islets and then particles as described in the literature (Figure 7.1).

Presland et al. [147] data predicted that the silver SC approached a plateau beyond 150 min. We report a similar trend (Figure 7.5) but after 12 h, SC begins to increase (700 °C). At 700 °C and $t = 0$ h (Figure 7.2) the process is still mostly in the hole growth step and Pt covers 50 % of the surface. After 1 h, the bridges connecting the islets continue to break so that at 2 h the particles are fully isolated. During the first 12 h, SC continues to decrease and approaches 29 % while tpb reaches a local maximum of $(12.8 \mu\text{m}^{-1})$ after 1 h) and then begins to rise up to $14.8 \mu\text{m}^{-1}$ at 12 h as d_a drops from 420 nm to 290 nm and D increases from $5.1 \mu\text{m}^{-2}$ to $12 \mu\text{m}^{-2}$ Figure 7.5.b&d). The drop in SC correlates with an increase in h_{Pt} , which is consistent with a mass balance on Pt.

To validate the experimental data and analysis methods, we plotted SC as a function of h_{Pt} (Figure 7.6). Based on the assumption that Pt density is constant and on the approximation that Pt islets and agglomerates have a smooth surface parallel to the support, then the conservation of the mass gives :

$$SC \times h_{\text{Pt}} = V_a \quad (7.3)$$

where V_a represents the volume of Pt per surface area of support, expressed in nm, and is a constant that is independent of t . The best fit value of V_a to satisfy $SC = V_a/h_{\text{Pt}}$ is 2700 nm ($R^2 = 0.957$). This value corresponds to an initial Pt film thickness of 27 nm, which is within the 95 % confidence interval for the sample 30Pt and substantiates the SC based on FE-SEM analysis and h_{Pt} based on AFM imaging.

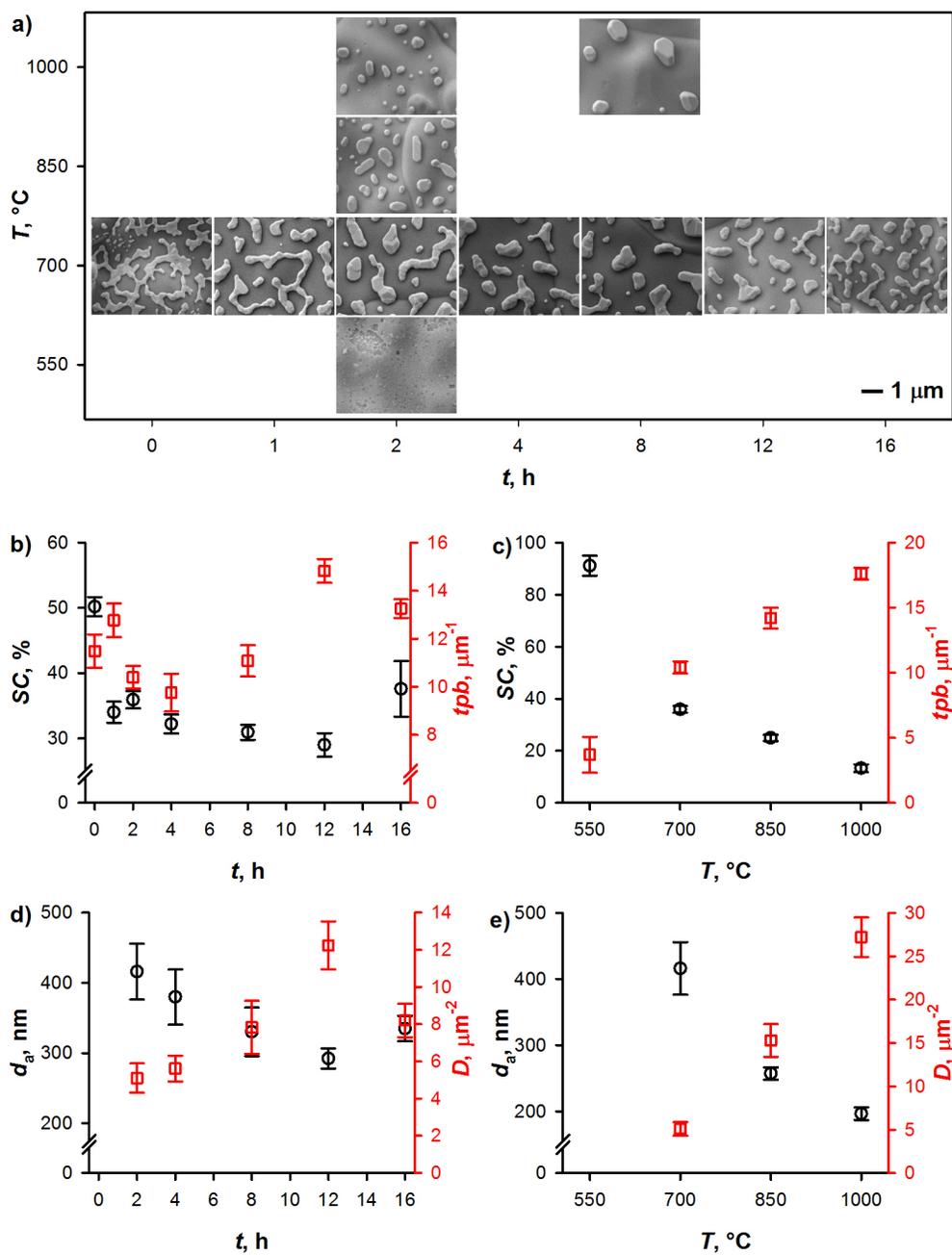


Figure 7.5 Annealed 30Pt sample as a function of T and t : FE-SEM imaging (a), time (at $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$) and temperature (at $t=2\text{ h}$) dependant evolution of SC and tpb (respectively b & c) and of d_a and D (respectively d & e)

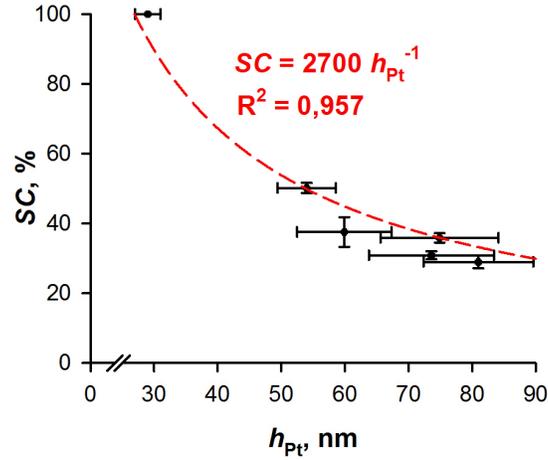


Figure 7.6 SC as a function of h_{Pt} for sample 30Pt at initial state and after annealing at $T = 700^\circ\text{C}$ and t ranging from 0 h to 16 h. The correlation $SC = 2700/h_{Pt}$ accounts for 95.7 % of the variance. Error bars represent 95% confidence intervals for $n = 7$.

The evolution of the Pt morphology up to 16 h is surprising : rather than a plateau, all the morphological properties reverse (95% confidence intervals). SC and d_a increase up to 38 % and 330 nm, respectively while tpb , D and h_{Pt} drop to $13.3\ \mu\text{m}^{-1}$, $8.2\ \mu\text{m}^{-2}$ and 60 nm. Furthermore, bridges between particles begin to form.

At 1000°C , between 2 h and 8 h, the process is also reversed with an increase of SC from 13 % to 15 % and of d_a from 200 nm to 385 nm while tpb and D decrease from $17.6\ \mu\text{m}^{-1}$ to $9.8\ \mu\text{m}^{-1}$ and from $27\ \mu\text{m}^{-2}$ to $7.6\ \mu\text{m}^{-2}$, respectively.

To confirm this phenomenon, we repeated the time-dependent study at 700°C from 0 h to 16 h with the 15 Pt sample for which particles are expected to form faster since there is less Pt to displace [9] (Figure 7.7.a). Indeed, during the temperature ramp up to $T=700^\circ\text{C}$, the film had already developed isolated particles. The change in morphology with time shows that d_a passes through a minimum of 34 nm after 4 h, down from 49 nm at the beginning, before rising up to 119 nm at 16 h. All other variables reach their peak values at 4 h : $SC = 20\ \%$, $tpb = 120\ \mu\text{m}$ and $D = 1300\ \mu\text{m}^{-2}$ (Figure 7.7.n&c).

7.4.2 Insights on Pt thin film annealing

The transient experiments show that the Pt annealing process is dynamic and that morphological descriptors maxima and minima are not thermodynamic equilibrium. Temperature and initial thickness of the Pt film are the two factors that affect the rate most. Beginning

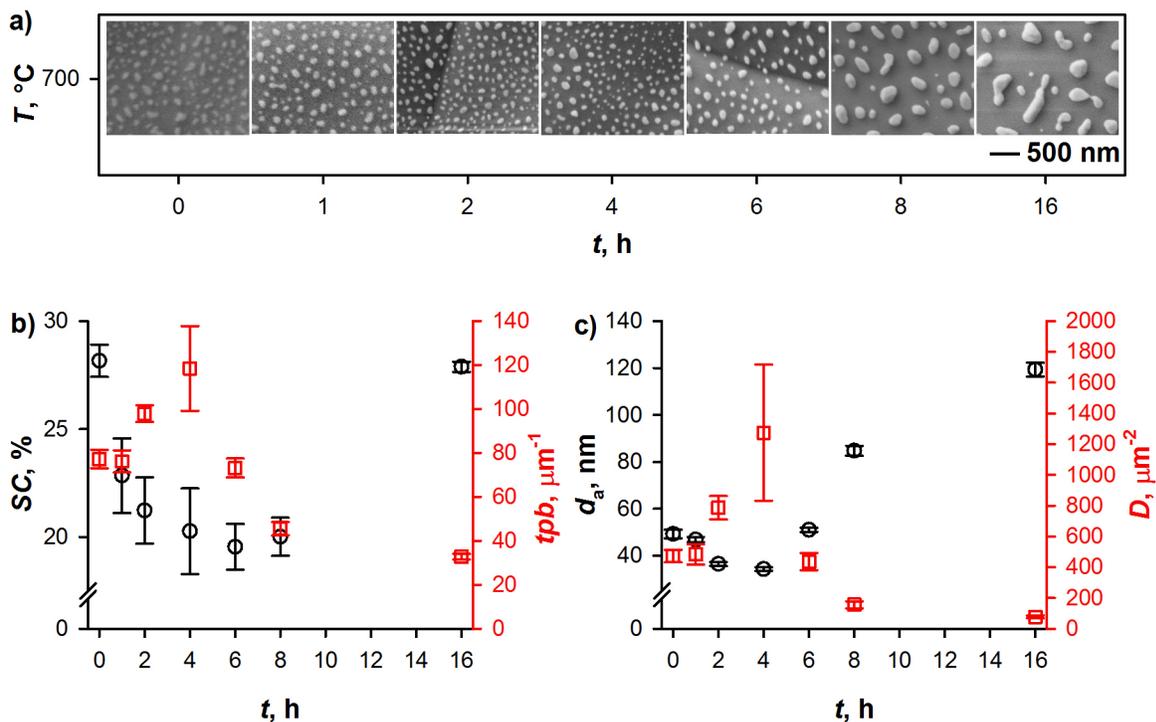


Figure 7.7 Annealing of sample 15Pt at 700 °C and for t ranging from 0 h to 16 h : FE-SEM imaging (a), time dependant evolution of SC and tpb (b) and of d_a and D (c)

with a 15 nm rather than a 30 nm film at 700 °C results in a decrease in particle size. It also drops if temperature is increased from 700 °C to 1000 °C for a 30 nm film. For the sample 30Pt annealed at 700 °C, bridges reform and reconnect particles from 12 h to 16 h. The reversal, from dispersed small particles to flattened re-bridged particles/islets occurs respectively after 4 h and 12 h at 700 °C for the 15Pt and 30Pt samples, and before 8 h at 1000 °C (30Pt sample). The reversal time is, thus, negatively correlated with T and positively correlated with δ .

This reversal contradicts the general consensus that SC decreases asymptotically to a plateau and could be justified by the competition between at least 2 processes : a kinetically-favored one, and a thermodynamically-favored one. We present data supporting that the 3-step process—hole formation, hole growth, and particle growth—should be modified to include particle coalescence.

The direct consequence of this work demonstrates that annealing time and temperature are not collinear variables. Increasing the temperature accelerates the process but it also modifies the kind of morphology the Pt films undergo. For instance, particle diameter of the

30Pt sample annealed at $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $t = 2\text{ h}$ ($d_a = 200\text{ nm}$) is less than the minimum particle diameter at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($d_a = 290\text{ nm}$). In the same way, a temperature-based kinetic study of the same sample at 8 h would be altered since the measures at $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ would be taken after the point of inflection.

7.5 Conclusions

The morphology of Pt films deposited on a YSZ support evolves with time, temperature and initial film thickness. We demonstrate that the commonly-accepted view that islet morphology approaches an asymptote over time is incorrect. Time and temperature are not collinear factors :

1. Islet formation from an initially-uniform thin film is a partially reversible process as all descriptive variables undergo an extremum over time.
2. The 3-step model described by current kinetic studies thus corresponds to the first phase of a larger process, at least in the case of Pt over YSZ substrates.
3. The inflexion time, t_i , at which agglomeration reverses rises with increasing initial film thicknesses and decreasing annealing temperatures.

Acknowledgements

The authors acknowledge the help of H. Dole and Prof. E. Baranova for the YSZ disk preparation, of N. MacDonald for FE-SEM imaging and of P. Moraille for AFM analysis. The Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT) is also acknowledged for its financial support.

Table 7.1 Thin Pt film annealing over YSZ support as a function of δ , T and t . Uncertainties represent 95 % confidence intervals, $n = 7$

δ nm	T °C	t h	SC %	tpb μm^{-1}	d_a nm	D μm^{-2}	h_{Pt} nm
15±1	700	0	28±1	77±4	49±2	470±40	
-	-	1	23±2	76±5	47±1	480±70	
-	-	2	21±2	98±4	36±1	790±70	
-	-	4	20±2	120±20	34±1	1300±400	
-	-	6	20±1	73±4	51±1	440±60	
-	-	8	20±1	45±3	85±2	160±20	
-	-	16	27.9±0.2	33±1	119±3	77±9	
29±2	550	2	91±4	3.7±1.4	^a	^a	
-	700	0	50±1	11.5±0.7	^a	^a	54±5
-	-	1	34±2	12.8±0.7	^a	^a	
-	-	2	36±1	10.4±0.5	420±40	5.1±0.8	75±9
-	-	4	32±1	9.8±0.8	380±40	5.6±0.7	
-	-	8	31±1	11.1±0.7	330±30	7.8±1.4	74±10
-	-	12	29±2	14.8±0.5	290±15	12.2±1.3	81±9
-	-	16	38±4	13.3±0.4	330±20	8.2±0.9	60±7
-	850	2	25±1	14.20.8	257±9	15±2	
-	1000	2	13±1	17.6±0.5	197±10	27±2	
-	-	8	15±1	9.8±0.3	385±11	7.6±0.6	

Uncertainties are 95% confidence intervals.

^a d_a and D cannot be calculated for percolated films.

CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

L'objectif secondaire fixé au chapitre 6 est de “développer une électrode de Pt offrant un maximum de frontières triphasiques et ayant une structure stable autour de 400 °C”. La morphologie recherchée est de type monolithique, c'est-à-dire continue, afin d'assurer la conductivité électrique de la couche métallique. Ryll et al. [9] montrent qu'après 2 h de recuit, ce genre de morphologie est majoritairement obtenu sur un support en YSZ pour des couches de Pt ayant une épaisseur initiale allant de 50 nm à 200 nm et pour des températures de 650 °C à 800 °C. Ils prouvent de plus que tpb croît lorsque δ diminue et en concluent qu'une faible épaisseur de Pt est préférable pour maximiser tpb .

L'article 2 (Chapitre 7) démontre pour des nanofilms de Pt de 15 nm et 30 nm d'épaisseur que la surface couverte par le Pt, SC , passe par un minimum avec t à la suite de quoi des ponts peuvent se reformer entre les îlots de Pt. La nature de la morphologie lors de ce minimum dépend de la température de recuit et de l'épaisseur du film :

- des nanoparticules bien définies pour $\delta=15$ nm, $T=700$ °C et pour $\delta=30$ nm, $T=1000$ °C
- des îlots pour $\delta=30$ nm, $T=700$ °C

Le temps nécessaire pour d'atteindre ce minimum augmente de plus avec l'épaisseur initiale en Pt et diminue avec la température d'opération. Ce qui signifie qu'une épaisseur de film δ importante favorise la stabilité morphologique de l'électrode et en préserve ainsi la conductivité électrique. Cette conclusion, une fois synthétisée avec celle de Ryll et al. [9], pointe vers l'existence d'un δ optimal qui offrirait à la fois une tpb importante et une bonne stabilité morphologique à 400 °C. L'article 2 pave ainsi la voie vers la réalisation de cet objectif.

CHAPITRE 9 CONCLUSION

L'hydrogénation du CO_2 en hydrocarbures est une réaction d'avenir qui devrait permettre à terme de réduire la dépendance aux énergies fossiles, de limiter les émissions anthropiques de CO_2 et de stocker et transporter de l'énergie électrique. Cela permettra de compenser les lacunes des énergies renouvelables que sont leur intermittence et l'éloignement parfois important entre les endroits propices à leur productions et les centres de consommation. C'est un procédé qui gagnera en crédibilité économique à mesure des progrès de la technologie et de l'instauration progressive d'une fiscalité incitative, notamment sous la forme de taxe carbone. Cette évolution à venir de la réglementation est déjà actée par la loi dans de nombreux pays, notamment en Europe.

9.1 Synthèse des travaux

Des trois objectifs spécifiques formulés dans l'introduction (Chapitre 1, deux ont été remplis tandis que le troisième n'a pu aboutir. La recherche de solutions alternatives a toutefois été entreprise avec un certain succès.

L'étude thermodynamique de la réaction d'hydrogénation, menée sur le logiciel FactsageTM 7.0 a permis de déterminer les conditions expérimentales optimales vis-à-vis de la conversion de CO_2 et de la sélectivité envers le méthane en terme : de température ($< 400^\circ\text{C}$), de pression ($> 1\text{ bar}$) et de ratios H_2/CO_2 (4) et réactifs/inertes (> 0.25). Ces conclusions ont pu être confortées dans une certaine mesure par une série d'expériences menées dans un réacteur à oxyde solide construit pour l'occasion selon le modèle de Dole et al. [7]. En effet le taux de réaction sur un système Ni/NTCMF|YSZ|Pt, lequel est corrélé à l'intensité de réaction i_r , suit les tendances prédites thermodynamiquement. En revanche aucun produit n'a pu être détecté, ni au spectromètre de masse, ni au chromatographe en phase gaz, probablement à cause de la faiblesse des intensités de réaction ($\sim -10\ \mu\text{A}$). L'utilisation d'un distributeur de courant possédant un maillage plus étroit augmente i_r d'un facteur 10 sans pour autant permettre la détection de produits.

Ces résultats mitigés sont attribués, à l'anode comme à la cathode, à la nature de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. Ainsi à la cathode, les nanotubes de carbone multifeuillets, décorés de nanoparticules de Ni, ne sont pas déposés directement sur le support mais simplement pressés contre lui. À l'anode, le film de Pt (déposé à l'aide d'une pâte métallique) est instable et, sous l'effet de la température, s'agglomère en formant des "arcades" au dessus

du support, minimisant ainsi la quantité de frontières triphasiques, tpb .

Un nouveau protocole, via ablation laser, est proposé pour la déposition de la contre électrode de Pt. L'objectif est de développer une électrode offrant le meilleur compromis entre quantité de frontières triphasiques et stabilité de la structure à 400 °C. Des nanofilms de Pt de 15 nm et 30 nm d'épaisseur sont donc déposés sur un support de YSZ et recuits à des températures variant de 400 °C à 1000 °C pour des durées allant jusqu'à 16 h. L'évolution de leur morphologie est suivie par FE-SEM et par AFM. De façon inattendue, le processus d'agglomération passe par un extremum. En effet, SC et d_a atteignent simultanément un minimum, et tpb et D un maximum. Le temps d'inversion, t_i , est positivement corrélé avec δ et négativement avec T . Associés aux travaux de Ryll et al. [9], ces résultats pointent vers l'existence d'une épaisseur de film δ pour laquelle la morphologie de l'électrode pourra combiner une importante tpb avec une bonne stabilité, accomplissant ainsi l'objectif fixé.

L'étude thermodynamique a également représenté l'occasion de s'intéresser à la manière dont les propriétés thermodynamiques des gaz sont modélisées. La capacité calorifique, C_p en particulier, est aujourd'hui communément calculée comme une fonction de la température à partir de polynômes impropres aux extrapolations et dont les paramètres, nombreux (16 pour FactsageTM 7.0, 10 pour la NASA [104]), sont dépourvus de sens physique. Ici, nous proposons une nouvelle expression avec seulement 3 paramètres pour la capacité calorifique des gaz (alcanes linéaires C₁-C₇, N₂, H₂O, O₂, C₂H₄, H₂, CO et CO₂) valide jusqu'à 6000 K. Les coefficients de ce modèle sont reliés aux propriétés moléculaires des composés telles que le nombre d'atomes ou de degrés de liberté. Des formes intégrées pour les calculs de variations d'enthalpies, ΔH , et d'entropies, ΔS sont de plus proposées.

9.2 Limitations de la solution proposée

Bien que l'existence d'une faible réaction sur le système Ni/NTCMF|YSZ|Pt ait pu être attestée, aucun produit n'a pu être détecté à la sortie, ni MS, ni au GC. Des deux pistes de travail proposées pour surmonter ce blocage, seule celle concernant l'anode a pu être explorée. Et si des découvertes importantes ont pu être faites dans le domaine de l'agglomération des nanofilms de Pt, cela n'a pas encore résulté en la production d'une électrode optimisée vis-à-vis de ses performances et de sa durée de vie. Au final, l'objectif principal du projet n'a pu être accompli dans sa totalité.

9.3 Perspectives

Les perspectives s'inscrivent dans la lignée des failles mentionnées précédemment. Ce travail pointe vers l'existence d'une épaisseur initiale de Pt optimale qui permettrait après recuit de combiner une importante *tpb* avec une bonne stabilité morphologique. Pour ce qui est de l'électrode de travail, des pistes ont été proposées pour en améliorer les performances. Elles se basent notamment sur le travail de Genovese et al. [23] pour la déposition de nanotubes de carbone sur un électrolyte et sur celui de Dole et al. [119] qui a développé des systèmes catalytiques combinant CeO_2 et YSZ. Le CeO_2 est en effet un matériau conducteur à la fois pour les ions O^{2-} et pour les électrons ce qui permet d'améliorer les performances de la cellule électrochimique. Des électrodes de type Ni/NTCMF/ CeO_2 /YSZ pourraient constituer une perspective d'intérêt dans le cadre d'une éventuelle suite à ce projet.

En ce qui concerne les articles, le premier présente un modèle de capacité calorifique des gaz qui a été testé pour 13 molécules. Il serait intéressant de l'appliquer à davantage de composés pour tester son applicabilité et éventuellement trouver de nouvelles corrélations entre coefficients et propriétés moléculaires. Le second article ouvre de nombreuses perspectives en matière de stabilité des nanofilms métalliques. Il est démontré que le processus d'agglomération, tel qu'envisagé jusqu'alors est incomplet. Cela signifie que la morphologie d'équilibre des nanofilms et les étapes qui y mènent restent encore à découvrir. Il reste de même à prouver que ce phénomène est valable pour tous les nanofilms métalliques (Au, Ni, Pd, ...) et non seulement pour ceux de Pt.

RÉFÉRENCES

- [1] G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, and A. Goepfert. Anthropogenic Chemical Carbon Cycle for a Sustainable Future. *Journal of the American Chemical Society*, 133 :12881–12898, 2011.
- [2] J. A. Dean. *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, 15th edition, 1998.
- [3] M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini. Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon : from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂. *Chemical Review*, 114 :1709–1742, 2014.
- [4] D. Fray, A. Varga, S. Mounsey, and J. Chong Tan. Fuel cells, 2006.
- [5] L. C. Brown, G. E. Besenbruch, K. R. Schultz, S. K. Showalter, A. C. Marshall, P. S. Pickard, and J. F. Funk. High efficiency generation of hydrogen fuels using thermochemical cycles and nuclear power, 2002.
- [6] S. C. Yuan and Y. I. Mok. New look at heat capacity prediction. *Hydrocarbon Processing*, 47 :133, 1968.
- [7] H. A. E. Dole, L. F. Safady, S. Ntais, M. Couillard, and E. A. Baranova. Improved Catalytic Reactor for the Electrochemical Promotion of Highly Dispersed Ru Nanoparticles with CeO₂ Support. *ECS Transactions*, 61 :65–74, 2014.
- [8] D. J. Srolovitz and M. G. Goldiner. The Thermodynamics and Kinetics of film agglomeration. *JOM*, 47 :31–36, 1995.
- [9] T. Ryll, H. Galinski, L. Schlagenhauf, P. Elser, J. L. M. Rupp, A. Bieberle-Hutter, and L. J. Gauckler. Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte. *Advanced Functional Materials*, 21 :565–572, 2011.
- [10] M. Aresta and A. Dibenedetto. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock : opportunities and challenges. *Dalton Transactions*, pages 2975–2992, 2007.
- [11] C. Le Quéré, R. Moriarty, R. M. Andrew, J. G. Canadell, S. Sitch, J. I Korsbakken, P. Friedlingstein, G. P. Peters, R. J. Andres, T. A. Boden, R. A. Houghton, J. I. House, R. F. Keeling, P. Tans, A. Arneeth, D. C. E. Bakker, L. Barbero, L. Bopp, J. Chang, F. Chevallier, L. P. Chini, P. Ciais, M. Fader, R. Feely, T. Gkritzalis, I. Harris, J. Hauck, T. Ilyina, A. K. Jain, E. Kato, V. Kitidis, K. Klein Goldewijk, C. Koven, P. Landschützer, S. K. Lauvset, N. Lefèvre, A. Lenton, I. D. Lima, N. Metzl, F. Millero, D. R. Munro, A. Murata, J. E. M. S. Nabel, S. Nakaoka, Y. Nojiri, K. O'Brien, A. Olsen,

- T. Ono, F. F. Pérez, B. Pfeil, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, C. Rödenbeck, S. Saito, U. Schuster, J. Schwinger, R. Séférian, T. Steinhoff, B. D. Stocker, A. J. Sutton, T. Takahashi, B. Tilbrook, I. T. van der Laan-Luijkx, G. R. van der Werf, S. van Heuven, D. Vandemark, N. Viovy, A. Wiltshire, S. Zaehle, and N. Zeng. Global carbon budget 2015. *Earth System Science Data*, 7 :349–396, 2015.
- [12] H. Yang, Z. Xu, M. Fan, R. Gupta, R. B. Slimane, A. E. Bland, and I. Wright. Progress in carbon dioxide separation and capture : A review. *Journal of Environmental Sciences*, 20 :14–27, 2008.
- [13] G. Pekridis, K. Kalimeri, N. Kaklidis, E. Vakouftsi, E. F. Iliopoulou, C. Athanasiou, and G. E. Marnellos. Study of the reverse water gas shift (rwgs) reaction over pt in a solid oxide fuel cell (sofc) operating under open and closed-circuit conditions. *Catalysis Today*, 127 :337–346, 2007.
- [14] Z. Zhan and L. Zhao. Electrochemical reduction of CO₂ in solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources*, 195 :7250–7254, 2010.
- [15] E. Ruiz, P. J. Martínez, Á. Morales, G. San Vicente, G. de Diego, and J. M. Sánchez. Electrochemically assisted synthesis of fuels by co₂ hydrogenation over fe in a bench scale solid electrolyte membrane reactor. *Catalysis Today*, 268 :46–59, 2016.
- [16] B. Kumar, M. Asadi, D. Pisasale, S. Sinha-Ray, B. A. Rosen, R. Haasch, J. Abiade, A. L. Yarin, and A. Salehi-Khojin. Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction. *Nature Communication*, 4 :3819, 2013.
- [17] X. Mao and T. A. Hatton. Recent Advances in Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Metal-Free Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54 :4033–4042, 2015.
- [18] M. Asadi, B. Kumar, A. Behranginia, B. A. Rosen, A. Baskin, N. Repnin, D. Pisasale, P. Phillips, W. Zhu, R. Haasch, R. F. Klie, P. Kral, J. Abiade, and A. Salehi-Khojin. Robust carbon dioxide reduction on molybdenum disulphide edges. *Nature Communication*, 5 :4470, 2014.
- [19] B. A. Rosen, J. L. Haan, P. Mukherjee, B. Braunschweig, W. Zhu, A. Salehi-Khojin, D. Dlott, and R. I. Masel. In Situ Spectroscopic Examination of a Low Overpotential Pathway for Carbon Dioxide Conversion to Carbon Monoxide. *J. Phys. Chem. C.*, 116 :15307, 2012.
- [20] A. Salehi-Khojin, H.-R. Molly Jhong, B. A. Rosen, W. Zhu, S. Ma, P. J. A. Kenis, and R. I. Masel. Nanoparticle Silver Catalysts That Show Enhanced Activity for Carbon Dioxide Electrolysis. *J. Phys. Chem. C.*, 117 :1627, 2013.

- [21] S. Ma, Y. Lan, G. M. J. Perez, S. Moniri, and P. J. A. Kenis. Silver Supported on Titania as an Active Catalyst for Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *ChemSusChem*, 7 :866–874, 2014.
- [22] K. Manthiram, B. J. Beberwyck, and A. P. Alivisatos. Enhanced Electrochemical Methanation of Carbon Dioxide with a Dispersible Nanoscale Copper Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 136 :13319–13325, 2014.
- [23] C. Genovese, C. Ampelli, S. Perathoner, and G. Centi. Electrocatalytic conversion of CO₂ to liquid fuels using nanocarbon-based electrodes. *Journal of Energy Chemistry*, 22 :202–213, 2013.
- [24] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, and D. Tsiplakides. *Electrochemical activation of catalysis : promotion, electrochemical promotion, and metal-support interactions*. Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [25] V. Jiménez, C. Jiménez-Borjaa, Paula Sánchez, A. Romero, E. I. Papaioannou, D. Theleritis, S. Souentie, S. Brodaci, and J. L. Valverde. Electrochemical promotion of the CO₂ hydrogenation reaction on composite ni or ru impregnated carbon nanofiber catalyst-electrodes deposited on ysz. *Applied Catalysis B : Environmental*, 107 :210–220, 2011.
- [26] M. A. McArthur, L. Jorge, S. Coulombe, and S. Omanovic. Synthesis and characterization of 3d ni nanoparticle/carbon nanotube cathodes for hydrogen evolution in alkaline electrolyte. *Journal of Power Sources*, 266 :365–373, 2014.
- [27] M. A. McArthur, N. Hordy, S. Coulombe, and S. Omanovic. A binder-free multi-walled carbon nanotube electrode containing oxygen functionalities for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 162 :245–253, 2015.
- [28] D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, and C. G. Vayenas. Hydrogenation of CO₂ over ru/ysz electropromoted catalysts. *ACS Catalysis*, 2 :770–780, 2012.
- [29] B. Schrader. Greenhouse Gas Emission Policies in the UK and Germany : Influences and Responses. *European Environment*, 12 :173–184, 2002.
- [30] H. Balat and C. Öz. Technical and Economic Aspects of Carbon Capture and Storage – A Review. *Energy Exploration & Exploitation*, 25 :357–392, 2007.
- [31] X. Xiaoding and J. A. Moulijn. Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion : Plausible Chemical Reactions and Promising Products. *Energy & Fuels*, 10 :305–325, 1996.
- [32] R. Russo and V. Boutueil. Towards low-carbon mobility : Tackling road transport emissions. Information and debate series 11, Climate Economics Chair, Septembre 2011.

- [33] J. D. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, and R. D. Srivastava. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2 :9–20, 2008.
- [34] M. Ha-Duong and A. S. Campos A. Nadai. A survey on the public perception of CCS in France. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3, 5 :633–640, 2009.
- [35] B. W. Terwel and D. D. L. Daamen. Initial public reactions to carbon capture and storage (CCS) : differentiating general and local views. *Climate Policy*, 12 :288–300, 2012.
- [36] B. W. Terwel, E. ter Mors, and D. D. L. Daamen. It’s not only about safety : Beliefs and attitudes of 811 local residents regarding a CCS project in Barendrecht. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 9 :41–51, 2012.
- [37] P. Upham and T. Roberts. Public perceptions of CCS : Emergent themes in pan-European focus groups and implications for communications. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 5 :1359–1367, 2011.
- [38] Lenzing. The global fiber market in 2014, 2014.
- [39] A. Couto. *Les Polymères à l’assaut du bâtiment*. Plastiques & Caoutchoucs Magazine, Septembre 2013.
- [40] C. Jojarth. The end of easy oil : estimating average production costs for oil fields around the world. Working Paper 72, Center on Democracy, Development, and The Rule of Law-Stanford, 2008.
- [41] C. Knocke and J. Vogt. Challenges & Chances : How Biofuel Development Can Benefit from Advanced Process Technology. *Engineering in Life Science*, 9 :96–99, 2009.
- [42] P. J. L. Williams and L. M. L. Laurens. Microalgae as Biodiesel & Biomass Feedstocks : Review & Analysis of the Biochemistry, Energetics & Economics. *Energy and Environmental Science*, 3 :554–590, 2010.
- [43] H. Ibrahim, A. Ilinca, and J. Perron. Energy storage systems—Characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 :1221–1250, 2008.
- [44] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 :1513–1522, 2009.
- [45] J. S. Anagnostopoulos and D. E. Papantonis. Pumping station design for a pumped-storage wind-hydro power plant. *Energy Conversion and Management*, 48 :3009–3017, 2007.

- [46] R. Jiang, J. Wang, and Y. Guan. Robust Unit Commitment With Wind Power and Pumped Storage Hydro. *Power Systems, IEEE Transactions on*, 27 :800–810, 2011.
- [47] A. Garric. La belgique veut créer une île pour stocker l'énergie éolienne, 2013.
- [48] IEC. Efficient electrical energy distribution. Technical report, International Electrotechnical Commission, 2007.
- [49] Larousse. *Électrochimie*, 2015.
- [50] M. Bates. *Investigation of the Alkaline Electrochemical Interface and Development of Composite Metal/Metal-Oxides for Hydrogen and Oxygen Electrodes*. PhD thesis, Northeastern University, 2015.
- [51] D. Devilliers and E. Mahé. Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques. *L'Actualité Chimique*, 262 :31–40, 2003.
- [52] M. Stoukides and C. G. Vayenas. The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of ethylene oxidation on polycrystalline. *Journal of Catalysis*, 70 :137–146, 1981.
- [53] H. A. E. Dole and E. A. Baranova. *Handbook of Nanoelectrochemistry*, chapter Implementation of Nanostructured Catalysts in the Electrochemical Promotion of Catalysis. Springer International Publishing AG, Cham, 2016.
- [54] I. R. Gibson, G. P. Dransfiels, and J. T. S. Irvine. Sinterability of commercial 8 mol % yttria-stabilized zirconia powders and the effect of sintered density on the ionic conductivity. *Journal of Materials Science*, 33 :4297–4305, 1998.
- [55] T.-J. Huang and C.-L. Chou. Electrochemical CO₂ reduction with power generation in sofc's with cu-added lscf-gdc cathode. *Electrochemistry Communications*, 11 :1464–1467, 2009.
- [56] S. D. Ebbesen and M. Mogensen. Electrolysis of carbon dioxide in solid oxide electrolysis cells. *Journal of Power Sources*, 193 :349–358, 2009.
- [57] D. J. Moon and J. W. Ryu. Electrocatalytic reforming of carbon dioxide by methane in sofc system. *Catalysis Today*, 87 :255–264, 2003.
- [58] H. Sumi, Y.-H. Lee, H. Muroyama, T. Matsui, and K. Eguchi. Electrochemical CO₂ reduction with power generation in sofc's with cu-added lscf-gdc cathode. *Journal of The Electrochemical Society*, 8 :B1118–B1125, 2010.
- [59] C. Graves, S. D. Ebbesen, and M. Mogensen. Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells : Performance and durability. *Solid State Ionics*, 192 :398–403, 2011.

- [60] K. Xie, Y. Zhang, G. Mengb, and J. T. S. Irvine. Direct synthesis of methane from $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyser. *Energy & Environmental Science*, 4 :2218–2222, 2011.
- [61] S. Li, Y. Li., Y. Gana, K. Xie, and G. Meng. Electrolysis of H_2O and CO_2 in an oxygen-ion conducting solid oxide electrolyzer with a $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3+\delta}$ composite cathode. *Journal of Power Sources*, 218 :244–249, 2012.
- [62] E. I. Papaioannou, S. Souentie, A. Hammad, and C. G. Vayenas. Electrochemical promotion of the CO_2 hydrogenation reaction using thin rh, pt and cu films in a monolithic reactor at atmospheric pressure. *Catalysis Today*, 146 :336–344, 2009.
- [63] S. Bebelis, H. Karasali, and C. G. Vayenas. Electrochemical promotion of CO_2 hydrogenation on rh/ysz electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38 :1127–1133, 2008.
- [64] S. Bebelis, H. Karasali, and C. G. Vayenas. Electrochemical promotion of the CO_2 hydrogenation on pd/ysz and pd/ β'' - Al_2O_3 catalyst-electrodes. *Solid State Ionics*, 179 :1391–1395, 2008.
- [65] A. L. Lapidus, N. A. Gaidai, N. V. Nekrasov, L. A. Tishkova, Y. A. Agafonov, and T. N. Myshenkova. The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts. *Petroleum Chemistry*, 47 :75–82, 2007.
- [66] C. Schild, A. Wokaun, and A. Baker. On the mechanism of co and CO_2 hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts : a diffuse reflectance ftir study : Part ii. surface species on copper/zirconia catalysts : implications for methanoi synthesis selectivity. *Journal of Molecular Catalysis*, 63 :243–254, 1990.
- [67] X. Wang, H. Shi, J. H. Kwak, and J. Szanyi. Mechanism of CO_2 hydrogenation on pd/ Al_2O_3 catalysts : Kinetics and transient drifts-ms studies. *ACS Catalysis*, 5 :6337–6349, 2015.
- [68] H. J. Herzog. The economics of CO_2 separation and capture. Technical report, Massachusetts Institute of Technology, 2006.
- [69] K. Z. House, A. C. Baclig, M. Ranjam, E. A. van Nierop, J. Wilcox, and H. J. Herzog. Economic and energetic analysis of capturing CO_2 from ambient air. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108 :20428–20433, 2011.
- [70] T. K. Sherwood. *Mass Transfer Between Phases*. Phi Lambda Upsilon Univ. Press, 1959.
- [71] G. Holmes and D. W. Keith. An air–liquid contactor for large-scale capture of CO_2 from air. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 370 :4380–4403, 2012.

- [72] J. J. Conti, P. D. Holtberg, J. A. Beamon, J. M. Kendell, and A. S. Kydes. Annual energy outlook 2005 with projections to 2025. Technical report, Energy Information Administration, 2005.
- [73] Bec Crew. Scientists are building a system that could turn atmospheric CO₂ into fuel, 2015.
- [74] A. Quinet. La valeur tutélaire du carbone. Note de veille 101, Centre d'Analyse Stratégique, Juin 2008.
- [75] C. Benoit. Système de tarification du carbone au canada. Master's thesis, Université de Sherbrooke, 2013.
- [76] J. P. J. Trudeau. Déclaration nationale du canada à la cop21, 2015.
- [77] C. Acar and I. Dincer. Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 :1–12, 2014.
- [78] K. Yoshida, H. Kameyama, T. Aochi, M. Nobue, M. Aihara, R. Amir, H. Kondo, T. Sato, Y. Tadokoro, T. Yamaguchi, and N. Sakai. A simulation study of the UT-3 thermochemical hydrogen production process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 15 :171–178, 1990.
- [79] S. Gordelier and R. Cameron. Évaluation de risques d'accidents nucléaires comparés à ceux d'autres filières énergétiques. Technical report, Organisation de coopération et de développement, 2010.
- [80] PRIS. The database on nuclear power reactors, 2015.
- [81] F. Nodé-Langlois and C. Bruneau. L'Allemagne décide de sortir du nucléaire d'ici 2022, 2011.
- [82] P. Le Hir. L'atome a encore de beaux jours devant lui, 2014.
- [83] U.S. EIA. Levelized cost and levelized avoided cost of new generation resources in the annual energy outlook 2015. Technical report, U.S. Energy Information Administration, 2015.
- [84] ITER Organization. Iter - une énergie pour notre avenir - le programme, 2015.
- [85] Lockheed Martin. Compact fusion, 2015.
- [86] P. Fabry. Fusion nucléaire : pourquoi lockheed va réussir son pari, 2015.
- [87] CRCT. Factsage TM7.0, 2015.
- [88] A. Perche. Modifications de l'état d'un système à l'équilibre, lois qualitatives de le chatelier, 2000.

- [89] INERIS AFHYPAC. Inflammabilité et explosivité de l'hydrogène. Technical report, Association Française pour l'hydrogène et les piles à combustible, 2015.
- [90] B. J. McBride, S. Heibel, J. G. Ehlert, and S. Gordon. Thermodynamic properties to 6000 k for 210 substances involving the first 18 elements. Technical Report SP-3001, NASA, 1963.
- [91] D. W. Scott. Correlation of the chemical thermodynamic properties of alkane hydrocarbons. *Journal of Chemical Physics*, 8 :3144–3165, 1974.
- [92] L. V. Gurvich, I. V. Veyts, and C. B. Alcock. *Thermodynamic Properties of Individual Substances*. Hemisphere, New York, 1989.
- [93] E. B. Moore and V. Molinero. Structural transformation in supercooled water controls the crystallization rate of ice. *Nature*, 479 :506–509, 2011.
- [94] C. A. Angell. Insights into Phases of Liquid Water from Study of Its Unusual Glass-Forming Properties. *Science*, 319 :582–587, 2008.
- [95] M. W. Graham, S.-F. Shi, D. C. Ralph, J. Park, and P. L. McEuen. Photocurrent measurement of supercollision cooling in graphene. *Nature Physics*, 9 :103–108, 2013.
- [96] S. Yamashita, T. Yamamoto, Y. Nakazawa, M. Tamura, and R. Kato. Gapless spin liquid of an organic triangular compound evidenced by thermodynamic measurements. *Nature Communications*, 2 :275, 2010.
- [97] T. Liang, S. M. Koohpayeh, J. W. Krizan, T. M. McQueen, R. J. Cava, and N. P. Ong. Heat capacity peak at the quantum critical point of the transverse Ising magnet CoNb_2O_6 . *Nature Communications*, 6 :7611, 2015.
- [98] A. C. Jacko, J. O. Fjrestad, and B. J. A. Powell. A unified explanation of the Kadowaki-Woods ratio in strongly correlated metals. *Nature Physics*, 5 :422–425, 2009.
- [99] M. H. Khademi, A. Z. Hezave, A. Jahanmiri, and J. Fathikaljahi. An Expression for Ratio of Critical Temperature to Critical Pressure with the Heat Capacity for Low to Medium Molecular Weight Compounds. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54 :690–700, 2009.
- [100] A. T. Petit and P. L. Dulong. Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur. *Annales de chimie et de physique*, 10 :395–413, 1819.
- [101] R. Fitzpatrick. *Thermodynamics and Statistical Mechanics : An Intermediate Level Course*. Lulu Marketplace, 2006.
- [102] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 3rd edition, 1977.

- [103] C. L. Yaws, X. Lin, L. Bu, S. Nijhawan, D. R. Balundgi, and S. Tripathi. *Chemical Properties Handbook : Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety, and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill, New York, 1999.
- [104] B. J. McBride, S. Gordon, and M. A. Reno. Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species. Technical Report TM-4513, NASA, 1993.
- [105] A. G. Whittaker, P. L. Kintner, L. S. Nelson, and N. Richardson. Carbon vapor pressure in the range 3450 to 4500 k and evidence for melting at approximately 3800 k. Technical Report SD-TR-81-60, DTIC, 1981.
- [106] A. D. Kirshenbaum and A. Grosse. The combustion of carbon subnitride, C_4N_2 , and a chemical method for the production of continuous temperatures in the range of 5000-6000 K. *Journal of the American Chemical Society*, 78 :2020, 1956.
- [107] V. A. Bychinskii, A. A. Tupitsyn, A. V. Mukhetdinova, K. V. Chudnenko, S. V. Fomichev, and V. A. Krenev. Method of Approximation of Dependence of Isobaric Heat Capacity on Temperature. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 58 :1511–1517, 2013.
- [108] G. V. Belov. *Thermodynamic Modeling : Methods, Algorithm, Programs*. Nauchnyi Mir, Moscow, 2002.
- [109] S. W. Benson. *Thermochemical Kinetics : Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. Wiley, New York, 2nd edition, 1976.
- [110] P. E. Liley, G. H. Thomson, D. G. Friend, T. E. Daubert, and E. Buck. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, New York, 7th edition, 1997.
- [111] N. Cohen and S. W. Benson. Estimation of heats of formation of organic compounds by additivity methods. *Chemical Review*, 93 :2419–2438, 1993.
- [112] T. P. Thinh, J. Duran, and R. S. Ramalho. Estimation of ideal gas heat capacities of hydrocarbons from group contribution techniques. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 10 :576, 1971.
- [113] S. O. Colgate, C. F. Sona, and A. Sivaraman K. R. Reed. Experimental ideal gas reference state heat capacities of gases and vapors. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 35 :1–5, 1990.
- [114] S. W. Benson, F. R. Cruickshank, D. M. Golden, G. R. Haugen, H. E. O'Neal, A. S. Rodgers, R. Shaw, and R. Walsh. Additivity rules for the estimation of thermochemical properties. *Chemical Review*, 69 :279–324, 1969.

- [115] T. A. Albahri. Accurate prediction of the standard net heat of combustion from molecular structure. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 32 :377–386, 2014.
- [116] T. P. Thinh and T. K. Trong. Estimation of standard heats of formation, standard entropies of formation, standard free energies of formation and absolute entropies of hydrocarbons from group contributions : an accurate approach. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 54 :344, 1976.
- [117] R. Van de Vivjer, N. M. Vandewiele, P. L. Bhoorasingh, B. L. Slakman, F. Seyedzadeh Khanshan, H.-H. Carstensen, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, R. H. West, and K. M. Van Geem. Automatic Mechanism and Kinetic Model Generation for Gas- and Solution-Phase Processes : A Perspective on Best Practices, Recent Advances, and Future Challenges. *International Journal of Chemical Kinetics*, 47 :199–231, 2015.
- [118] D. W. Marquardt. An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial & Applied Mathematics*, 11 :11, 1963.
- [119] H. Dole. *Connecting Metal-Support Interaction and Electrochemical Promotion Phenomena for Nano-structured Catalysts*. PhD thesis, University of Ottawa, 2015.
- [120] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, and K. Balani. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology : A review. *Progress in Materials Science*, 72 :141–337, 2015.
- [121] S. C. Singhal and K. Kendall. *High Temperature and Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, 2003.
- [122] A. J. Jacobson. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*, 22 :660–674, 2010.
- [123] A. Evans, A. Bieberle-Hütter, J. L. M. Rupp, and L. J. Gauckler. Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes. *Journal of Power Sources*, 194 :119–129, 2009.
- [124] R. Radhakrishnan, A. V. Virkar, S. C. Singhal, G. C. Dunham, and O. A. Marina. Design, fabrication and characterization of a miniaturized series-connected potentiometric oxygen sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 105 :312–321, 2005.
- [125] M. A. Laguna-Bercero. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells : A review. *Journal of Power Sources*, 203 :4–16, 2012.
- [126] W. Li, Y. Shi, Y. Luo, Y. Wang, and N. Cai. Carbon monoxide/carbon dioxide electrochemical conversion on patterned nickel electrodes operating in fuel cell and electrolysis cell modes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 :3762–3773, 2016.

- [127] T. Suzuki, Z. Hasan, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, and M. Awano. Impact of Anode Microstructure on Solid Oxide Fuel Cells. *Science*, 325 :852–855, 2009.
- [128] K. Kerman, B.-K. Lai, and S. Ramanathan. Pt/ $Y_{0.16}Zr_{0.84}O_{1.92}$ /Pt thin film solid oxide fuel cells : Electrode microstructure and stability considerations. *Journal of Power Sources*, 196 :2608–2614, 2011.
- [129] A. Lanzini, C. Guerra, P. Leone, M. Santarelli, F. Smeacetto, S. Fiorilli, A. Gondolini, E. Mercadelli, A. Sanson, and N. P. Brandon. Influence of the microstructure on the catalytic properties of SOFC anodes under dry reforming of methane. *Materials Letters*, 164 :312–315, 2016.
- [130] L. Lizarraga, M. Guth, A. Billard, and P. Vernoux. Electrochemical catalysis for propane combustion using nanometric sputtered-deposited Pt films. *Catalysis Today*, 157 :61–65, 2010.
- [131] C. Jiménez-Borja, F. Matei, F. Dorado, and J. L. Valverde. Characterization of Pd catalyst-electrodes deposited on YSZ : Influence of the preparation technique and the presence of a ceria interlayer. *Applied Surface Science*, 261 :671–678, 2012.
- [132] K. T. Lee and E. D. Wachsman. Role of nanostructures on SOFC performance at reduced temperatures. *MRS Bulletin*, 39 :783–791, 2014.
- [133] A. Wieckowski, E. R. Savinova, and C. G. Vayenas. *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*. Marcel Dekker, 2003.
- [134] H.-H. Möbius. On the history of solid electrolyte fuel cells. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1 :2–16, 1997.
- [135] L. Lizarraga, S. Souentie, L. Mazri, A. Billard, and P. Vernoux. Investigation of the CO oxidation rate oscillations using electrochemical promotion of catalysis over sputtered-Pt films interfaced with YSZ. *Electrochemistry Communications*, 12 :1310–1313, 2010.
- [136] S. Ntais, R. J. Isaifan, and E. A. Baranova. An X-ray photoelectron spectroscopy study of platinum nanoparticles on yttria-stabilized zirconia ionic support : Insight into metal support interaction. *Materials Chemistry and Physics*, 148 :673–679, 2014.
- [137] D. A. Siegel, F. El Gabaly, K. F. McCarty, and N. C. Bartelt. In situ characterization of the formation of a mixed conducting phase on the surface of yttria-stabilized zirconia near Pt electrodes. *Physical Review B*, 92 :125421, 2015.
- [138] H. Galinski, T. Ryll, L. Schlagenhauf, L. J. Gauckler, P. Stender, and G. Schmitz. Hillock formation of Pt thin films on single-crystal yttria-stabilized zirconia. *Physical Review B*, 85 :125408, 2012.

- [139] H. Galinski, T. Ryll, P. Reibisch, L. Schlagenhauf, I. Schenker, and L. J. Gauckler. Temperature-dependent 2-D to 3-D growth transition of ultra-thin Pt films deposited by PLD. *Acta Materialia*, 61 :3297–3303, 2013.
- [140] U. P. Muecke, D. Beckel, A. Bernard, A. Bieberle-Hütter, S. Graf, A. Infortuna, P. Müller, J. L. M. Rupp, J. Schneider, and L. J. Gauckler. Micro Solid Oxide Fuel Cells on Glass Ceramic Substrates. *Advanced Functional Materials*, 18 :3158–3168, 2008.
- [141] A. Toghan, M. Khodari, F. Steinbach, and R. Imbihl. Microstructure of thin film platinum electrodes on yttrium stabilized zirconia prepared by sputter deposition. *Thin Solid Films*, 519 :8139–8143, 2011.
- [142] J. Park, Y. Lee andv I. Chang, W. Lee, and S. W. Cha. Engineering of the electrode structure of thin film solid oxide fuel cells. *Thin Solid Films*, 584 :125–129, 2015.
- [143] N. Baumann, E. Mutoro, and J. Janek. Porous model type electrodes by induced dewetting of thin Pt films on YSZ substrates. *Solid State Ionics*, 181 :7–15, 2010.
- [144] F.-H. Lu, M. L. Newhouse, R. Dieckmann, and J. Xue. Platinum—a non-inert material reacting with oxides. *Solid State Ionics*, 75 :187–192, 1995.
- [145] C. V. Thompson. Solid-state dewetting of thin films. *Annual Review of Materials Research*, 42 :399–434, 2012.
- [146] H. Galinski, T. Ryll, L. Schlagenhauf, I. Schenker, R. Spolenak, and L. J. Gauckler. Time-dependent analysis of agglomerating pt thin films on YSZ single crystals. *Comptes Rendus Physique*, 13 :590–600, 2013.
- [147] A. E. B. Presland, G. L. Price, and D. L. Trimm. Kinetics of hillock and island formation during annealing of silver films. *Progress in Surface Science*, 3 :63–96, 1972.
- [148] M. D. Abramoff, P. J. Magalhaes, and S. J. Ram. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics International*, 11 :36–42, 2004.
- [149] D. C. Boffito, P. A. Patience, B. Srinivisan, M. Perrier, and G. S. Patience. How do you Write and Present Research Well? 10-State the Uncertainty, but Not Too Precisely. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016.
- [150] X. G. Capdevila, J. Folch, A. Calleja, J. Llorens, M. Segarra, F. Espiell, and J. R. Morante. High-density YSZ tapes fabricated via the multi-folding lamination process. *Ceramics International*, 35 :1219–1226, 2009.
- [151] W. M. Haynes, T. J. Bruno, and D. R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 96th edition, 2016.
- [152] R. Dolbec, E. Irissou, M. Chaker, D. Guay, F. Rosei, and M. A. El Khakani. Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates. *Physical Review B*, 70 :201406, 2004.

ANNEXE A CHRONOLOGIE DU PROJET DE MAÎTRISE

Tableau A.1 Chronologie du projet de maîtrise

Chap.	2015												2016									
	J.	F.	M.	A.	M.	J.	J.	A.	S.	O.	N.	D.	J.	F.	M.	A.	M.	J.	J.	A.		
Activités																						
Revue de littérature	2																					
Conception du réacteur	6																					
Étude thermodynamique	4																					
Tests hydrogénation	6																					
Tests films minces	7																					
Biens livrables																						
Article 1	5																					
Article 2	7																					
Rédaction du mémoire	/																					
Présentation du mémoire	/																					

ANNEXE B ARTICLE 1 : SUPPLEMENTARY INFORMATION (SI)

FIGURES

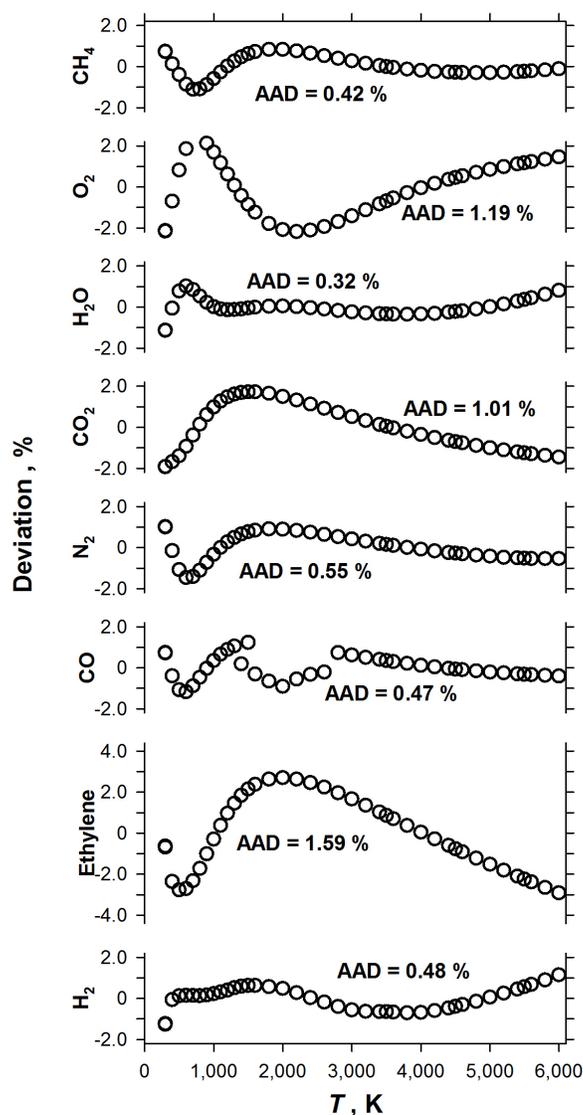


Figure B.1 Model's deviations to C_p experimental data for common gases. Model deviations have generally a sinusoidal pattern for common gases, which indicates that it has no systematic error. The exception being CO, whose pattern might reveal mistakes during the acquisition of experimental data between 1500 K and 3000 K

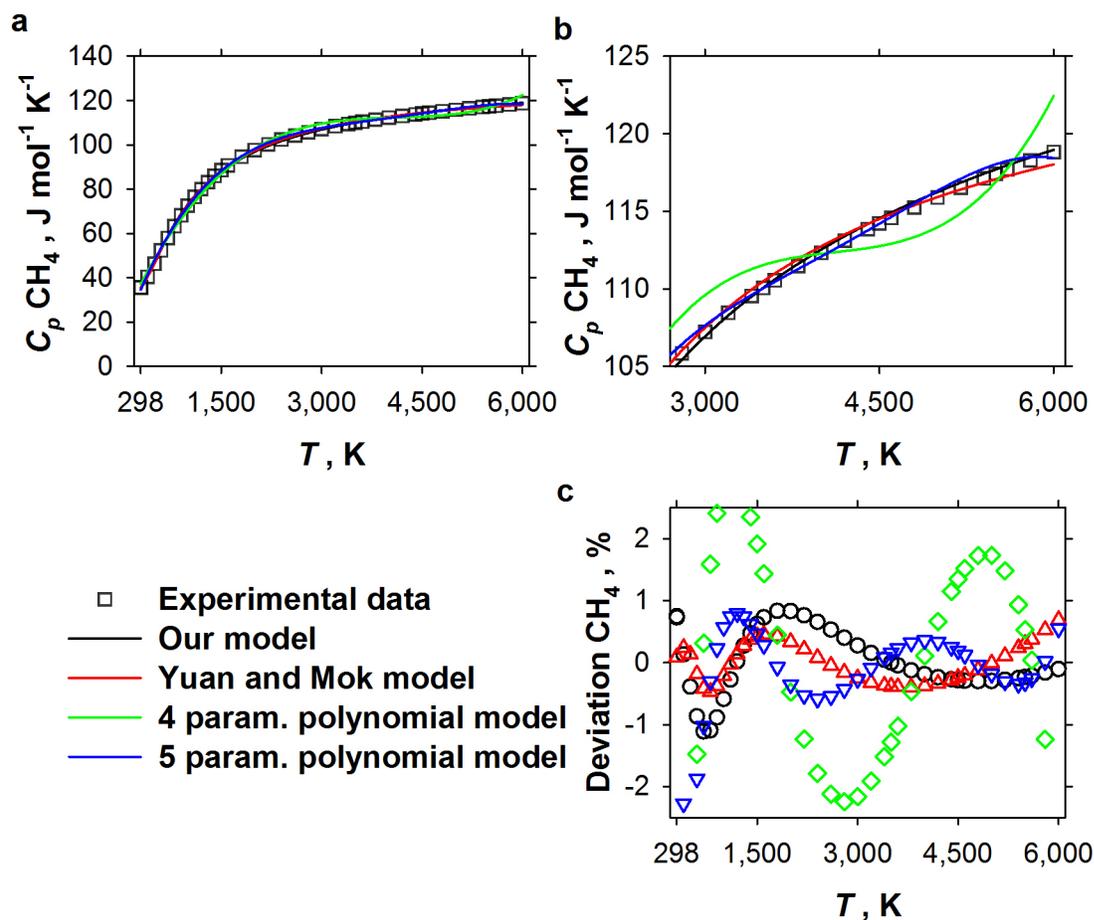


Figure B.2 Comparisons of our model with the Yuan and Mok model [6] and a 4 and 5-parameters polynomial models fitted for methane : (a) In the case of methane, the fit for C_p with experimental data is generally good for all models between 298 K and 6000 K. In the upper region, above 3000 K in b, the 4-parameter model is however limited. It has a twice higher deviation than other models (c). Our expression is competitive with the 5-parameter polynomial and with Yuan and Mok model.

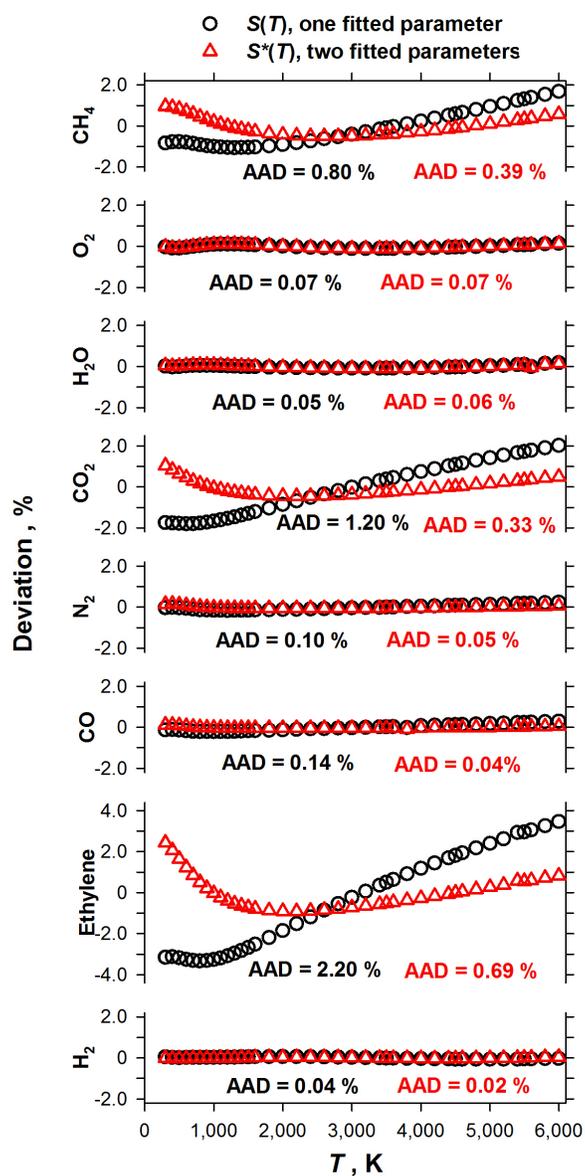


Figure B.3 Models deviations to S^0 experimental data for common gases. Deviations for $S(T)$ are generally below the percent at low temperature but may become significant, up to 4 % for ethylene, above 4000 K. It reveals the limits of the approximation when the ratio T/T_i increases. The lower the T_i , the more likely the approximation will deviate at high T . The addition of a second fitted parameter ε allows far better fitting in the high temperature region as deviation is divided by two above 4000 K.

TABLES

Table B.1 Comparison of our model with pre-existing models for the fitting on C_P data.

	T range	Our model		Yuan and Mok [6]		4 param. polynomial		5 param. polynomial		Data
		R^2	AAD	R^2	AAD	R^2	AAD	R^2	AAD	
	298 K to (K)		%		%		%		%	
Methane	6000	0.9997	0.42	0.9998	0.28	0.9956	1.84	0.9996	0.62	[90]
Ethane	3000	0.9992	0.64	0.9998	0.41	0.9997	0.45	0.99998	0.14	[92]
Propane	1500	0.9999	0.33	0.99999	0.08	0.99999	0.09	0.99999	0.08	[92]
n-Butane	1500	0.9999	0.28	0.99999	0.08	0.99999	0.09	0.99999	0.08	[92]
n-Pentane	1500	0.99995	0.13	0.999998	0.02	0.99996	0.20	0.99998	0.14	[91]
n-Hexane	1500	0.9999	0.25	0.9999	0.16	0.9999	0.20	0.99996	0.15	[92]
n-Heptane	1500	0.99995	0.16	0.99997	0.10	0.99996	0.17	0.99996	0.16	[92]
O ₂	6000	0.9857	1.19	0.999	0.34	0.9924	0.86	0.9977	0.48	[90]
H ₂ O	6000	0.9996	0.32	0.9998	0.26	0.9985	0.63	0.9987	0.63	[90]
CO ₂	6000	0.9924	1.01	0.9999	0.13	0.9673	2.11	0.9931	0.97	[90]
N ₂	6000	0.9944	0.55	0.9998	0.10	0.9943	0.56	0.9954	0.41	[90]
CO	6000	0.9955	0.47	0.9964	0.35	0.9902	0.64	0.9937	0.53	[90]
Ethylene	6000	0.9936	1.59	0.9995	0.53	0.9843	3.02	0.9980	1.08	[90]
H ₂	6000	0.9980	0.48	0.9994	0.29	0.9960	0.73	0.9986	0.44	[90]

AAD is the average absolute standard deviation

Table B.2 Heat capacity $C_P(T) = C_P^0 + C_P^\infty \left[1 + \ln\left(\frac{T}{T_i}\right) \left(1 + \frac{T_i}{T} \right) \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right)$ for the first linear hydrocarbons and most common gases.

	T range	C_P^0	C_P^∞	T_i	R^2	AAD	Data
	298 K to (K)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	K		%	
Methane	6000	32.45	9.31	1390.2	0.9997	0.42	[90]
Ethane	3000	40.38	15.71	1068.7	0.9992	0.64	[92]
Propane	1500	56.33	22.34	1050.9	0.9999	0.33	[92]
n-Butane	1500	75.21	28.46	1030.0	0.9999	0.28	[92]
n-Pentane	1500	90.08	35.59	1021.8	0.99995	0.13	[91]
n-Hexane	1500	104.3	41.46	987.4	0.9999	0.25	[92]
n-Heptane	1500	117.4	47.43	955.1	0.99995	0.16	[92]
O ₂	6000	29.92	1.43	1940.8	0.9857	1.19	[90]
H ₂ O	6000	33.90	3.23	2368.1	0.9996	0.32	[90]
CO ₂	6000	29.96	3.69	654.5	0.9924	1.01	[90]
N ₂	6000	28.60	1.05	1525.8	0.9944	0.55	[90]
CO	6000	28.64	1.04	1437.4	0.9955	0.47	[90]
Ethylene	6000	29.25	11.15	855.2	0.9936	1.59	[90]
H ₂	6000	29.20	1.60	4124.2	0.9980	0.48	[90]

AAD is the average absolute standard deviation

Table B.3 Entropy $S(T) \approx C_P^0 \ln(T) + C_P^\infty \ln(T) \left[\frac{1+(5T)/(3T_i)}{(1+(2T)/(3T_i))} \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) + S_0$ and $S^*(T) \approx C_P^0 \ln(T) + C_P^\infty \ln(T) \left[\frac{1+(1+\epsilon)T/T_i}{1+\epsilon T/T_i} \right] \exp\left(-\frac{T_i}{T}\right) + S_0^*$ for the first linear hydrocarbons and most common gases.

	T range	S			S^*				Data
		S_0	R^2	AAD	S_0^*	ϵ	R^2	AAD	
	298 K to (K)	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$		%	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$			%	
Methane	6000	2.27	0.9984	0.80	-1.08	0.5757	0.9997	0.38	[90]
Ethane	1500	-1.58	0.9979	0.66	-4.07	0.4545	0.99994	0.10	[91]
Propane	1500	-55.03	0.9997	0.28	-56.32	0.5776	0.99996	0.13	[91]
n-Butane	1500	-126.1	0.9999	0.21	-125.74	0.6890	0.99992	0.20	[91]
n-Pentane	1500	-174.2	0.9998	0.31	-172.27	0.7185	0.9996	0.10	[91]
n-Hexane	1500	-218.9	0.9998	0.31	-217.06	0.7222	0.99997	0.13	[91]
n-Heptane	1500	-257.8	0.9998	0.34	-255.68	0.7247	0.99997	0.13	[91]
O ₂	6000	34.63	0.99995	0.07	34.62	0.6635	0.99995	0.07	[90]
H ₂ O	6000	-4.48	0.99998	0.05	-4.54	0.6564	0.99998	0.06	[90]
CO ₂	6000	45.89	0.9930	1.18	39.87	0.4824	0.9994	0.36	[90]
N ₂	6000	28.55	0.9999	0.10	28.22	0.5761	0.99998	0.05	[90]
CO	6000	34.60	0.9998	0.14	34.10	0.5462	0.99999	0.04	[90]
Ethylene	6000	55.06	0.98998	2.20	42.75	0.5053	0.9991	0.69	[90]
H ₂	6000	-35.85	0.99999	0.04	-35.78	0.7326	0.999998	0.02	[90]

AAD is the average absolute standard deviation