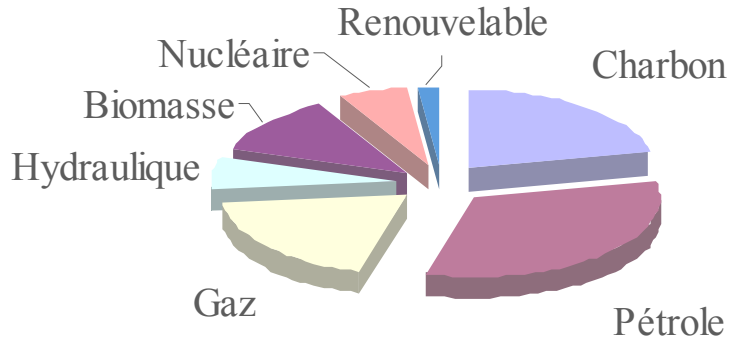


# Les milieux carbonates fondus, les piles à combustible et d'autres applications

**Michel Cassir**

**Ecole Nationale Supérieure de Paris  
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique  
UMR 7575 du CNRS  
*michel-cassir@enscp.fr***

# Energie et piles à combustible



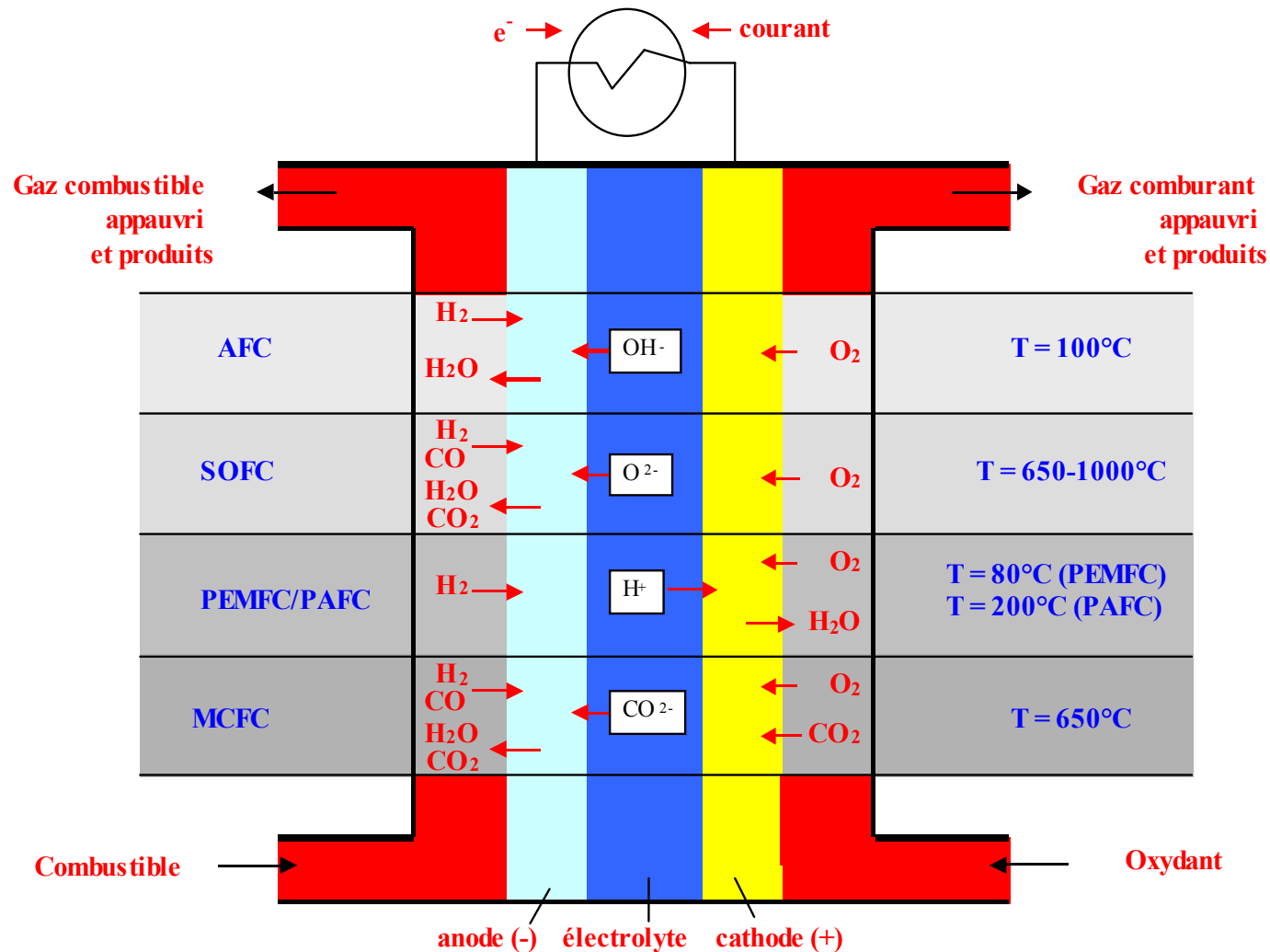
- 80 % énergie : combustibles fossiles
- Consommation énergétique accélérée
- Pollution croissante, *effet serre*

Consommation énergétique mondiale, Année 2001

## Recherche de systèmes moins polluants :

- ☐ Cellules photovoltaïques
- ☐ Super conducteurs
- ☐ Energies renouvelables : éolienne, hydroélectrique
- ☐ Batteries au lithium
- ☐ Piles à combustible : 5 familles

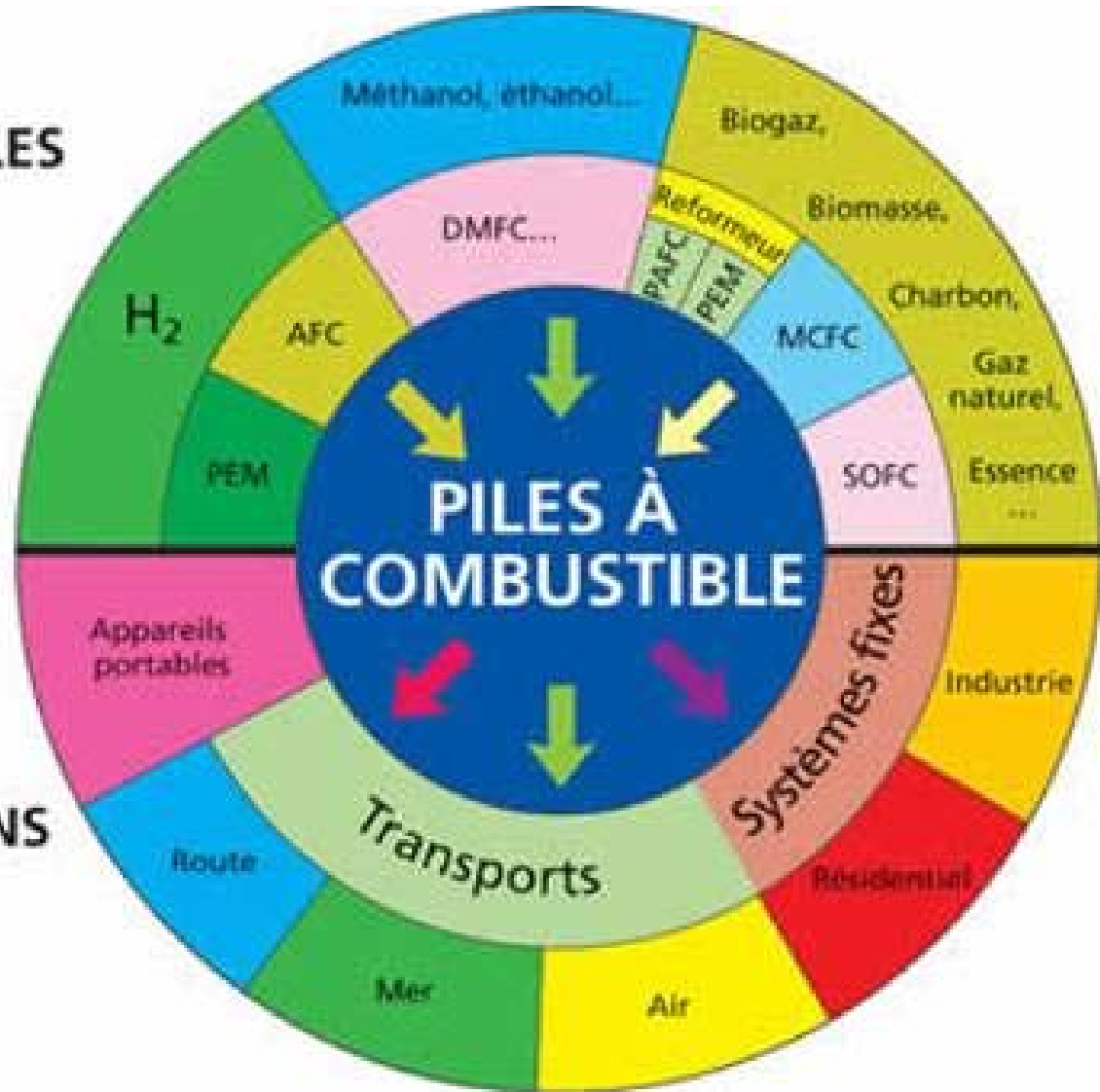
# Les Piles à Combustible



COMBUSTIBLES



APPLICATIONS

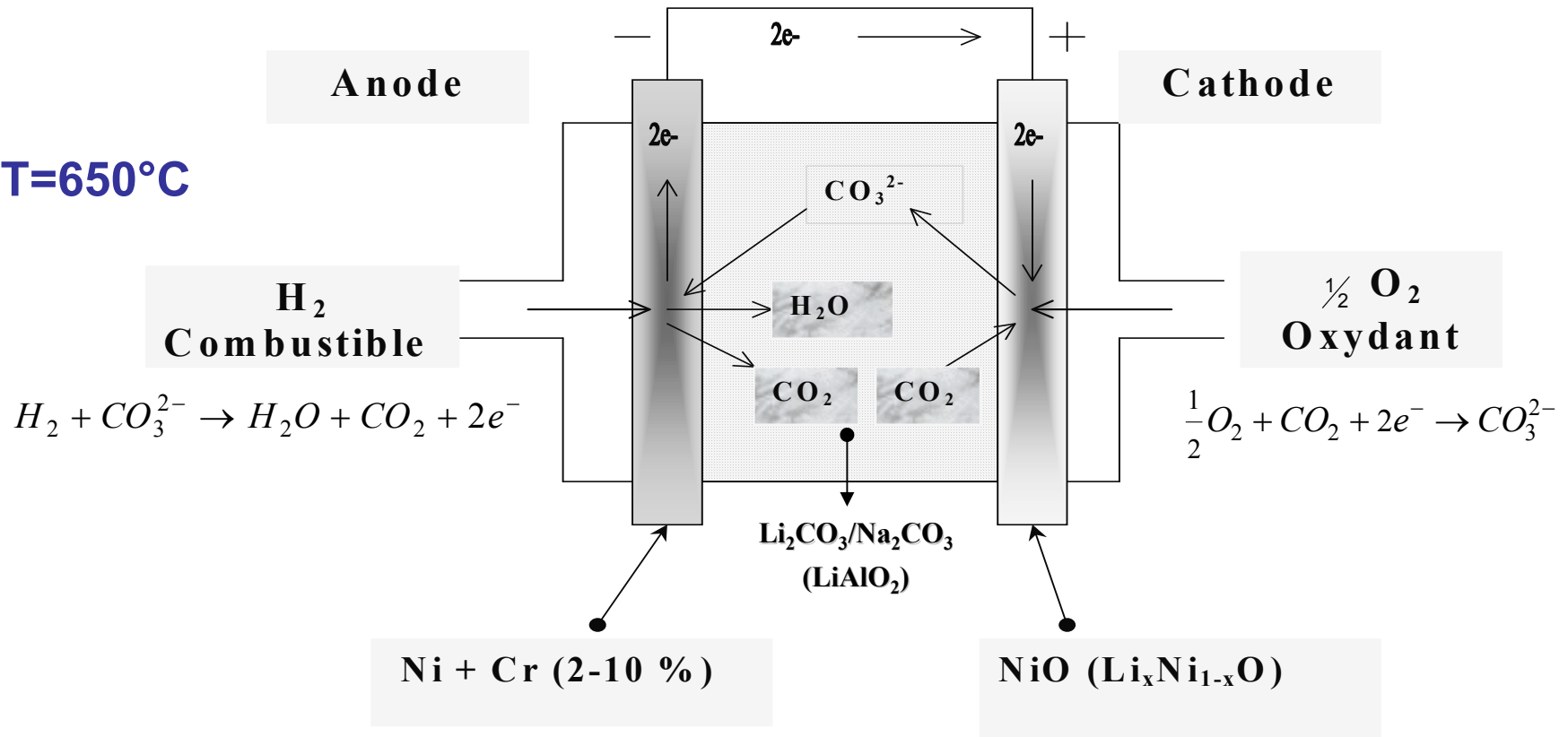


# AVANTAGES DES PAC-HT

- **Catalyseurs** : coûteux (Pt, Ru...) non nécessaires
- **Rendement** :  $R_{el}$  de plus de 50% déjà atteint. Global : 80%.
- **Cogénération** : énergie (électrique) + énergie (thermique) : chaleur des gaz d'échappement récupérée via échangeurs de chaleur. Plus efficace : production importante de chaleur.
- **Combustible** : opérations de reformage facilitées (utilisation directe sans métaux nobles) notamment pour les MCFC : CO (poison pour PAC-FT),  $CH_4$ , biomasse, charbon gazéifié, essence etc.
- **Pour les SOFC** : générateur tout solide : pas de problème de maintenance liée à la perte d'électrolyte, compacité et nature modulaire

# Principe de fonctionnement d'une pile MCFC

**T=650°C**

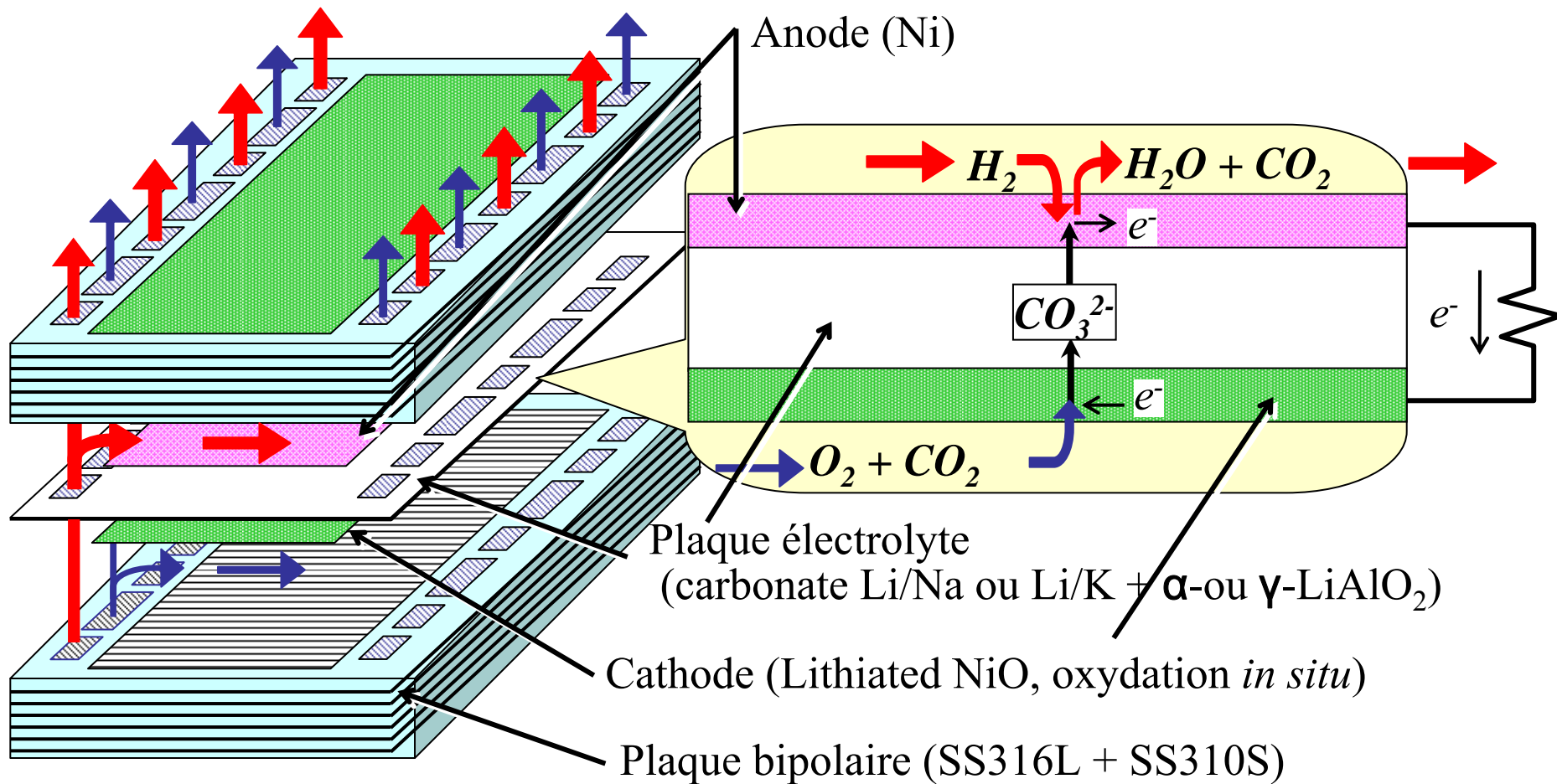


**Réaction globale**



**Autodissociation des carbonates (oxoacidité) :**  $CO_3^{2-} \rightleftharpoons CO_2 + O^{2-}$

# Empilement MCFC



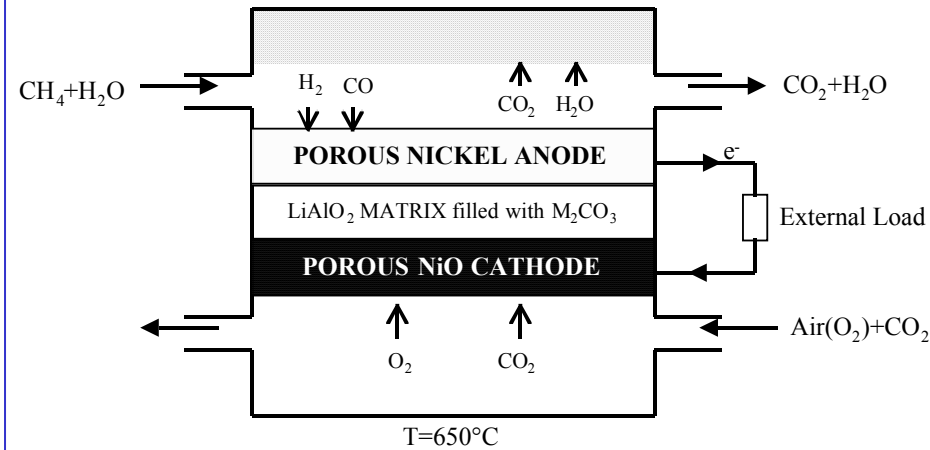
# BREF HISTORIQUE DES MCFC

- **1<sup>ère</sup> cellule 1921**
- **BROERS (années 1950) : premiers développements : anode de Ni,  $(\text{Li}+\text{Na}+\text{K})\text{CO}_3^{2-}$  / MgO**
- **1965 : utilisation de  $\text{LiAlO}_2$  : de plusieurs centaines d'heures à 12 000 h de fonctionnement**
- **Ralentissement dans les années 1970**
- **Importantes réalisations dans les 30 dernières années : de  $10 \text{ mW cm}^{-2}$  à  $300 \text{ mW cm}^{-2}$  (30 000 h)**
- **Prototypes de 10 kW à 2 MW**
- **Recherche : Europe, Etats-Unis, Japon, Corée, Chine**

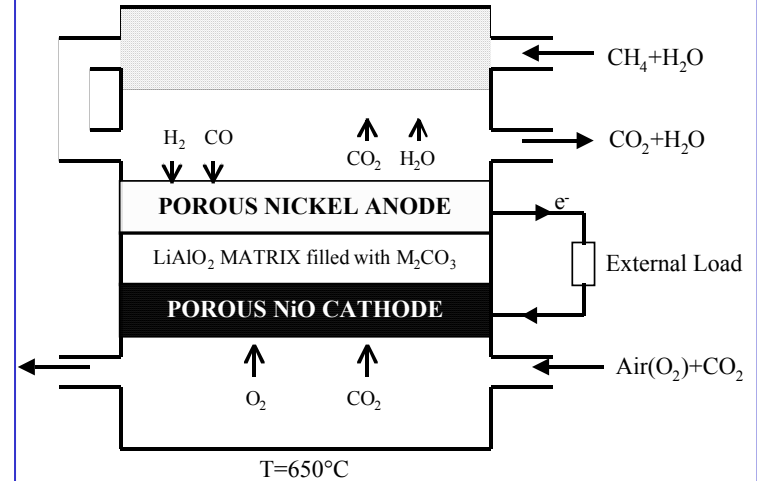


# Différentes techniques de reformage du gaz naturel

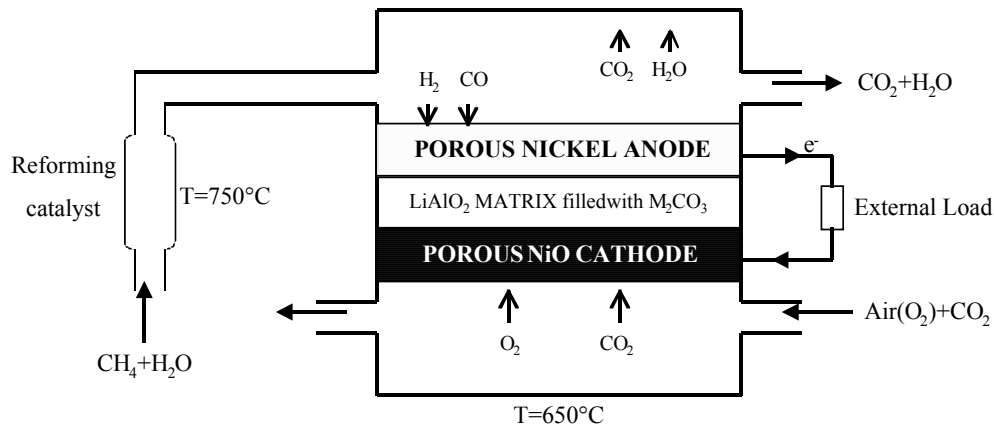
## DIRECT INTERNAL REFORMING



## INDIRECT INTERNAL REFORMING



## EXTERNAL REFORMING



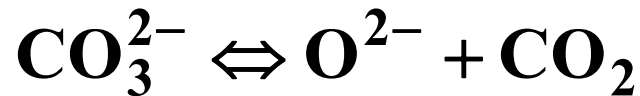
# Electrolyte et matrice support

- Carbonates alcalins fondus : milieux réactionnels très intéressants ;
- Stables sur large domaine de T, de 400 à 1000 °C et P de vapeur faibles ;
- Eutectiques à PF compris entre 397 °C ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ) et 710 °C ( $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ ) ;
- Très bonne conductivité ionique (à 700 °C, variant de 1,3 à 2,5 S cm<sup>-1</sup>) ;
- Bon marché et sans élément toxique pour l'environnement ;
- $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  (62/38 mole%), ou  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  (52/48 mole%), moins volatil, dissolvant moins la cathode de Ni ;
- Ajouts de Ca, Sr, Ba ↑ basicité du milieu et ↓ solubilité de NiO ;
- $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$  + MgO (3 mol %), idem ;
- Support céramique poreux de  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ , permettant d'immobiliser le sel fondu ;
- ~70% de Ri de la cellule dû à cette matrice d'où ↓ épaisseur;
- mélange de  $\alpha\text{-}$  et  $\beta\text{-LiAlO}_2$  bon substitut.

# Equilibre d'autodissociation



où (l), (s) et (g) représentent les phases liquide, solide et gazeuse, respectivement. La dissociation ionique étant très importante en milieu fondu, cet équilibre peut aussi s'exprimer sous forme ionique :



Constante d'équilibre :

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

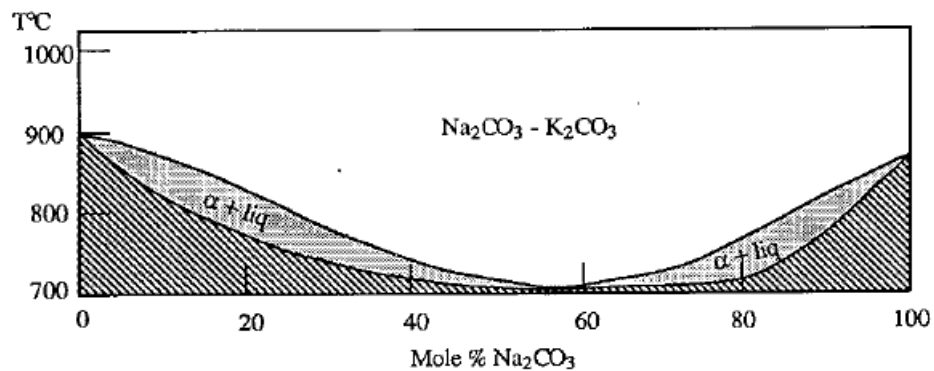
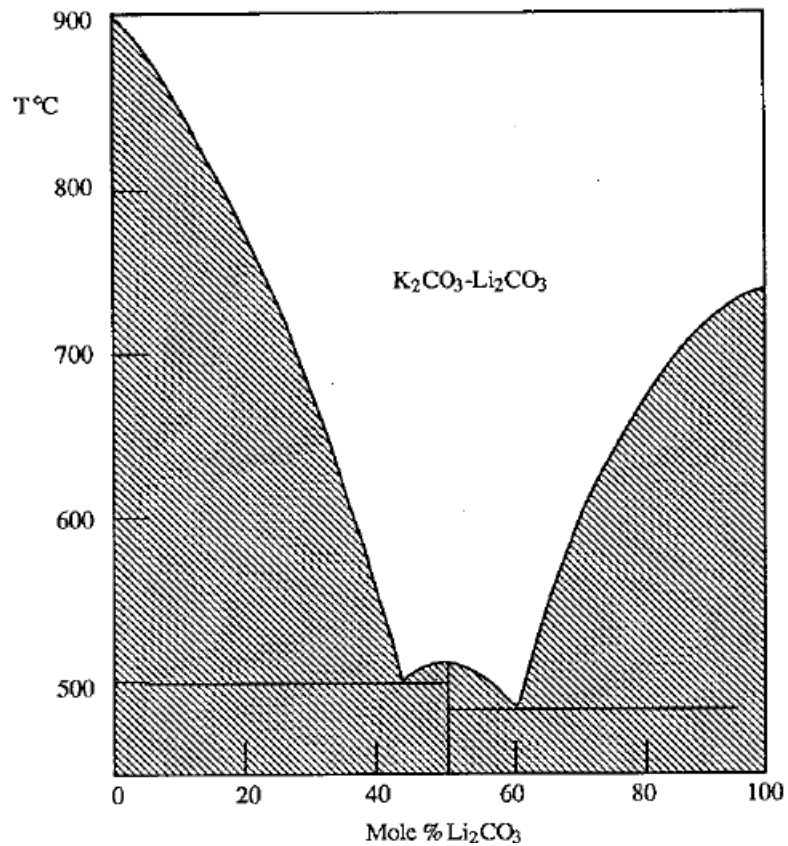
où  $a(\text{M}_2\text{O})$  est l'activité de l'oxyde,  $a(\text{M}_2\text{CO}_3)$  l'activité du carbonate alcalin considéré dans le mélange et  $P(\text{CO}_2)$  la pression de vapeur du dioxyde de carbone.

Mélange saturé de  $\text{M}_2\text{O}$  |  $\longleftrightarrow$  | Mélange sous  $P(\text{CO}_2) = 1\text{bar}$

$\text{pK}^*\text{d} =$

$-\log K^* - \log a(\text{M}_2\text{CO}_3)$

# Diagrammes de phases



# Diagrammes de phases

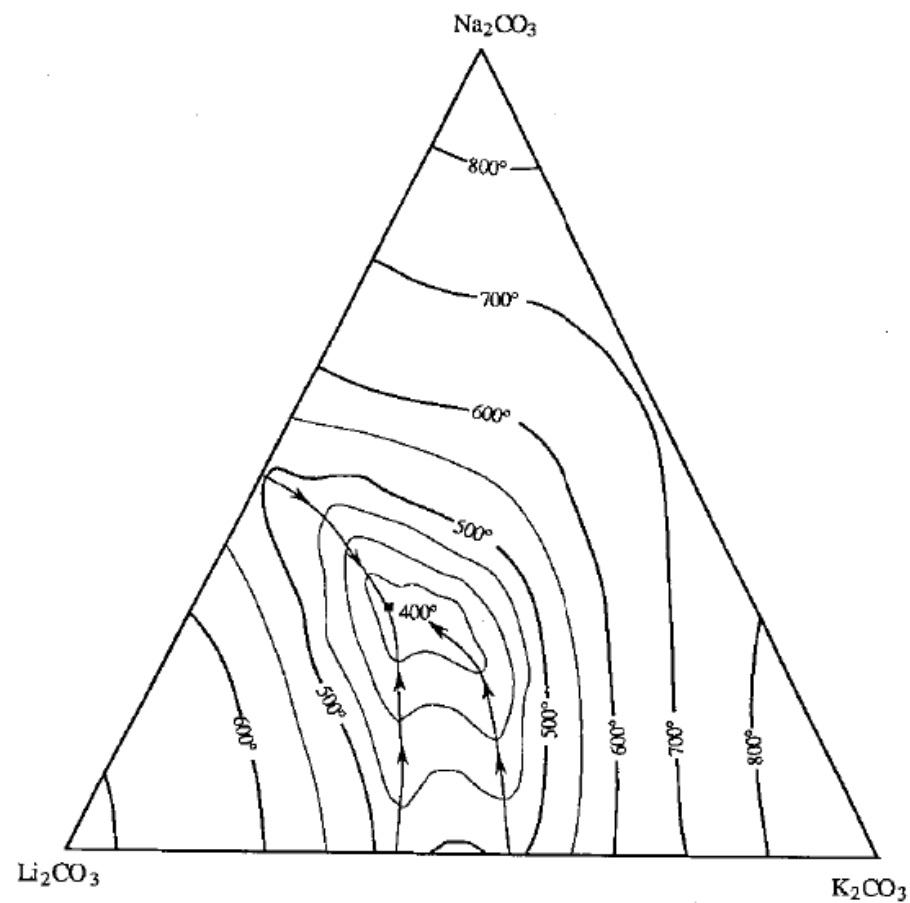
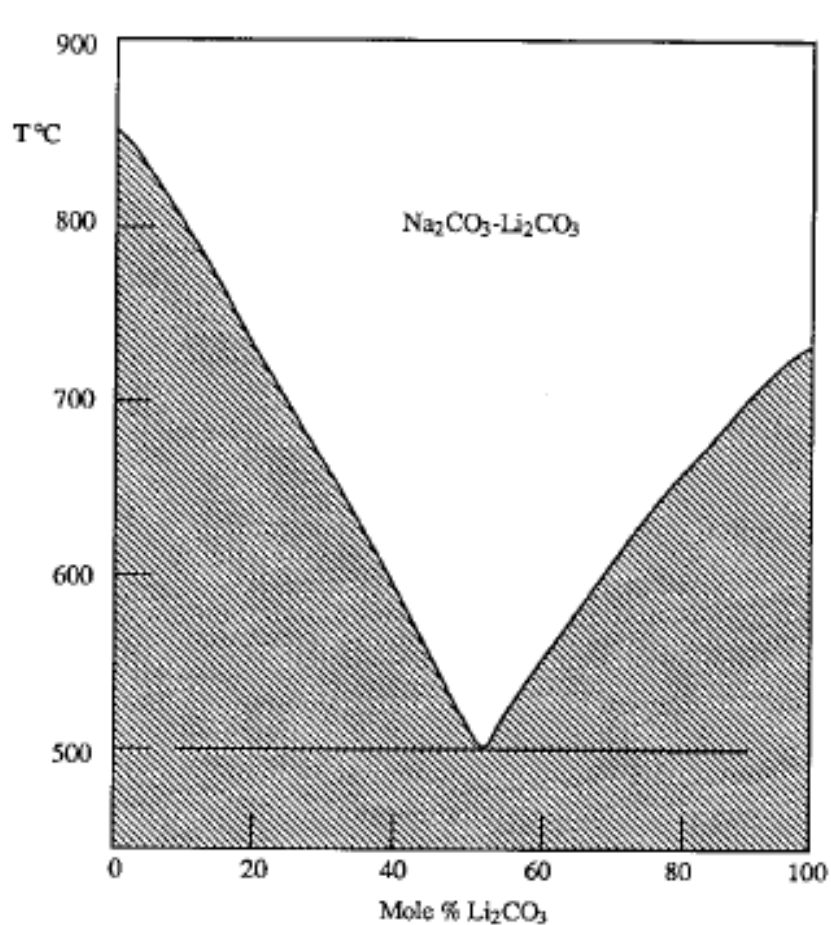
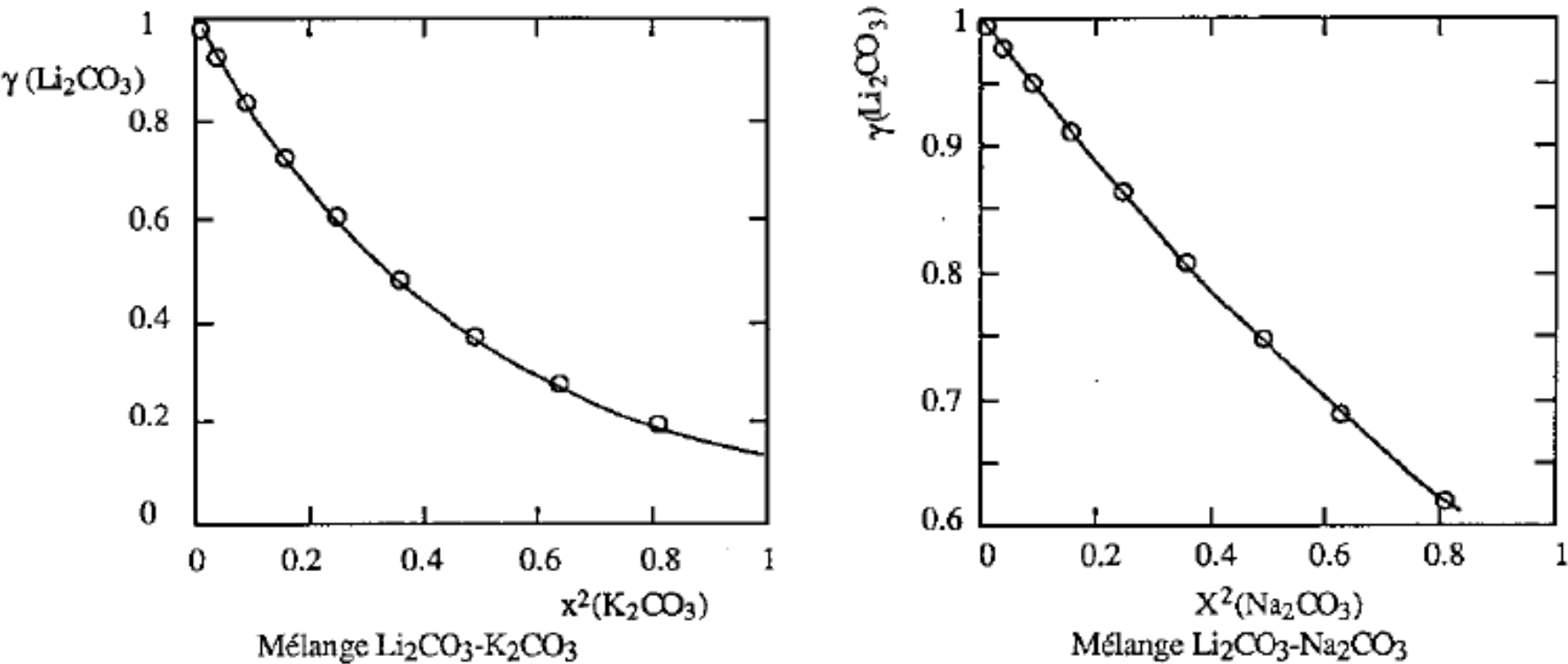


Figure (1-II-1): Diagrammes de phase des principaux mélanges de carbonates alcalins d'après [39 et 40]

**FIGURE (1-II-2):** Evolution du coefficient d'activité de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en fonction de la teneur en  $\text{K}_2\text{CO}_3$  pour le mélange Li-K et en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pour le mélange Li-Na d'après les résultats de [43].



# Prévisions thermodynamiques

## Basicité des carbonates fondus à 650°C

Electrolyte	Composition	Li-X-Y (mol%)	pK <sub>d</sub> * idéal	pK <sub>d</sub> * Non-idéal
LiK	62-38 mol%	62-38-0	5.07	5.52
LiKRb5	(62-38)-5	58.9-36.1-5	5.09	?
LiKRb10	(62-38)-10	55.8-34.2-10	5.12	?
LiKCs10	(62-38)-10	55.8-34.2-10	5.12	?
LiNa	(62-38)	62-38-0	5.07	5.32
LiNaCs5	(62-38)-5	58.9-36.1-5	5.09	?

# Prévisions thermodynamiques

## Tendance générale

élément	$R_{\text{ion}}$ (pm)	$\text{pK}^*(\text{M}_2\text{CO}_3)$ (650°C)	$\Delta G_f(\text{M}_2\text{O})$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f(\text{MO}_2)$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f(\text{M}_2\text{O}_2)$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )
Li	69	4.86	-480.2	?	-242.4 <sup>[2]</sup>
Na	102	11.02	-294.2	-146.8	-318.3
K	138	14.82	-238.0	-172.5	-339.4 <sup>[3]</sup>
Rb	149	15.19	-219.1 <sup>[1]</sup>	-148.7	?
Cs	170	18.67	-177.7 <sup>[2]</sup>	-166.5	?

↓  
basicité ↗

↑  
Stabilité  
oxyde ↗

↑  
Stabilité  
superoxide ≈

↓  
Stabilité  
peroxide ↗

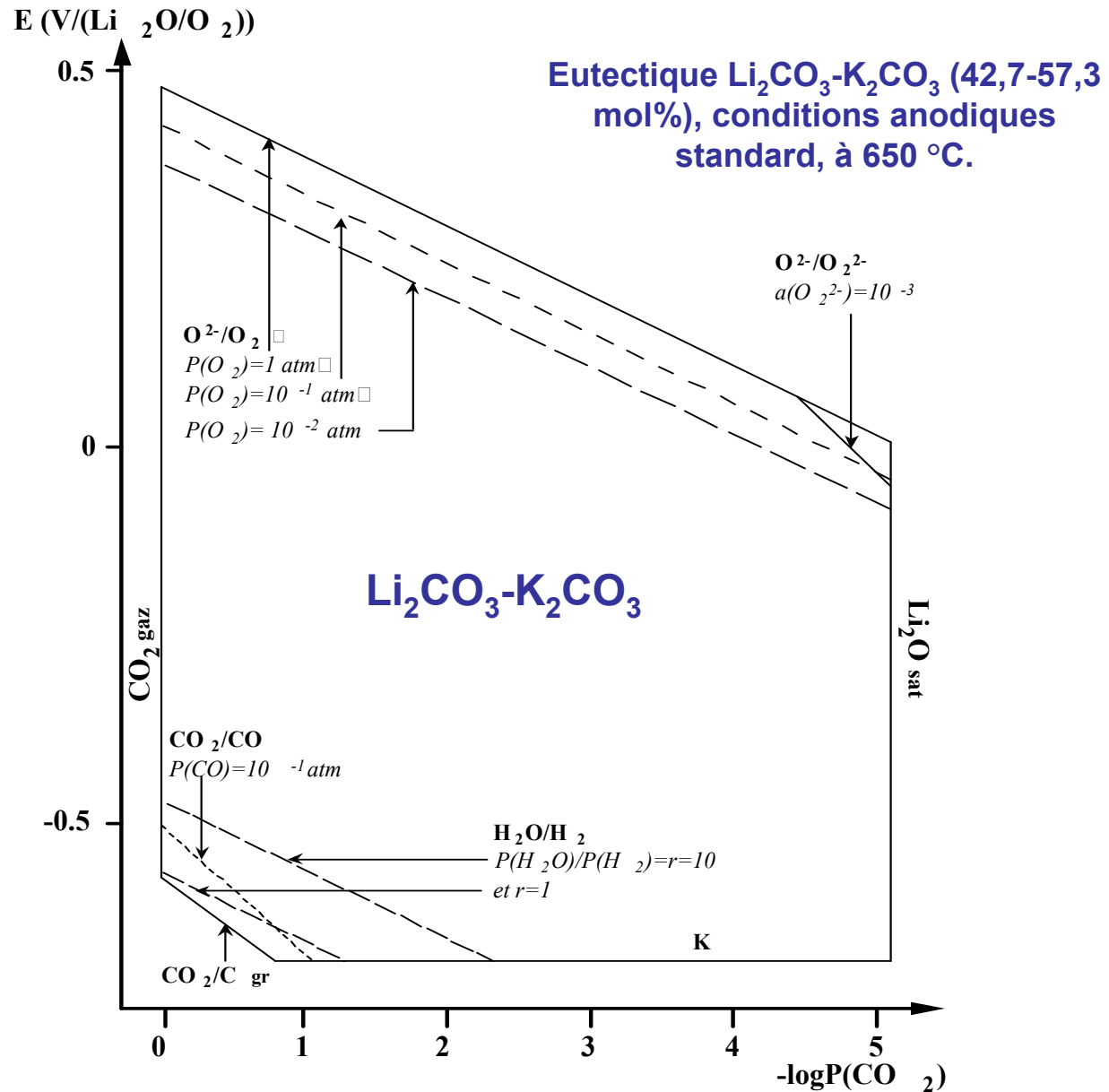
mélange	LiK	LiKRb5	LiKRb10	LiKCs10
$\langle R_{\text{ion}} \rangle$ (pm)	95.22	97.9	100.6	102.7
Solubilité mol ppm	3.85	7	8-9	?



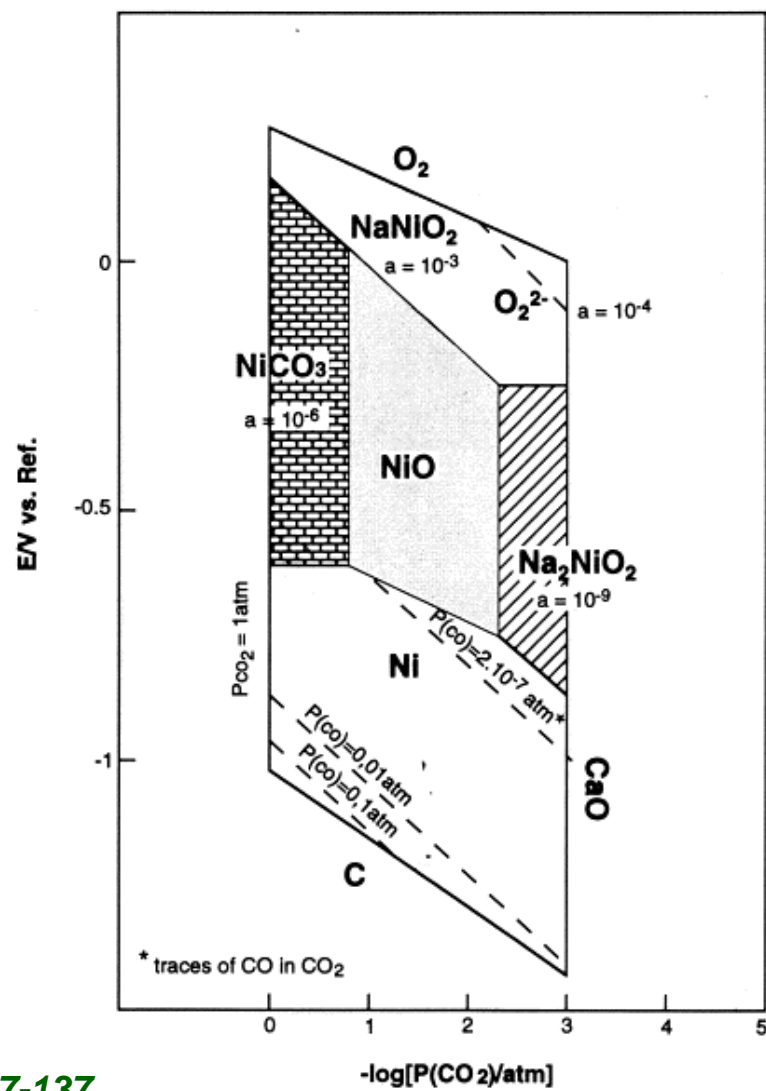
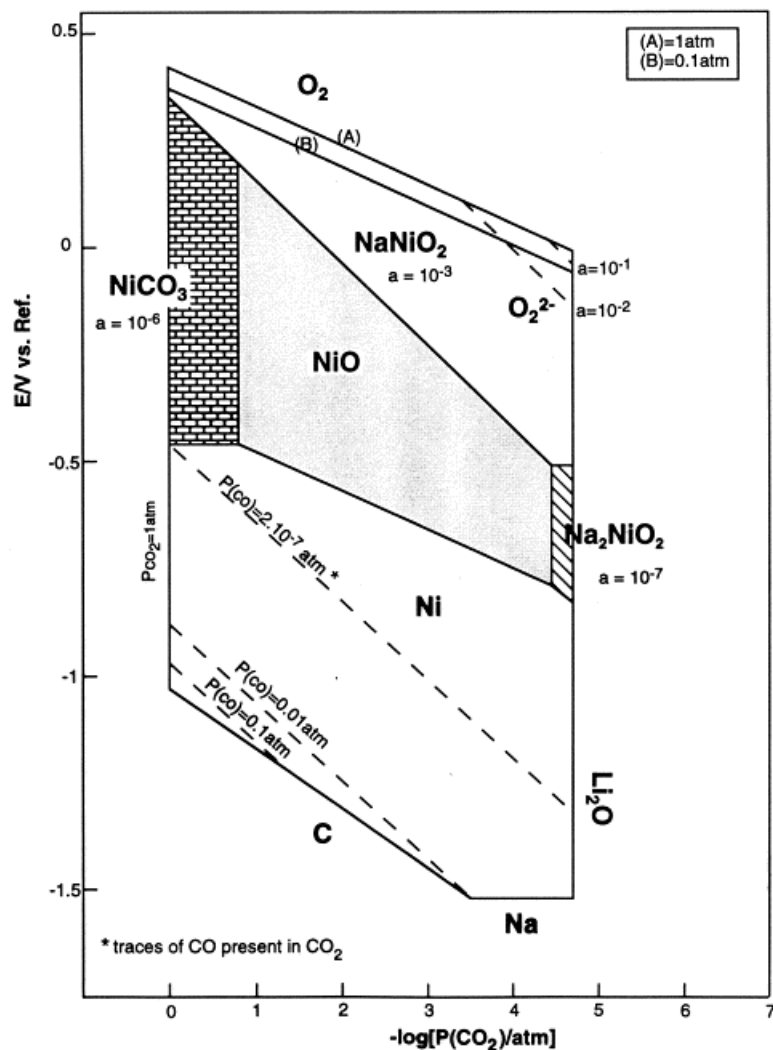
## Propriétés physico-chimiques des eutectiques Li-Na et Li-K à 650°C

Parameters	Li-Na (52-48)	Li-K (62-38)
Conductivity S/cm	2.4	1.65
Surface tension mN/m	243	217
Density g/cm <sup>3</sup>	1.96	1.94
Hydroxide vaporisation constant, atm <sup>2</sup>  $M_2CO_3(l) + H_2O(g) \rightarrow 2MOH(g) + CO_2(g)$	10-14	10-13
O <sub>2</sub> Solubility mol/cm <sup>3</sup> .atm x 10 <sup>-7</sup>	1	2
Cathode dissolution mg/cm <sup>2</sup> after 2000 h	4.6	14.6

# Diagrammes de stabilité (potentiel-oxoacidité)

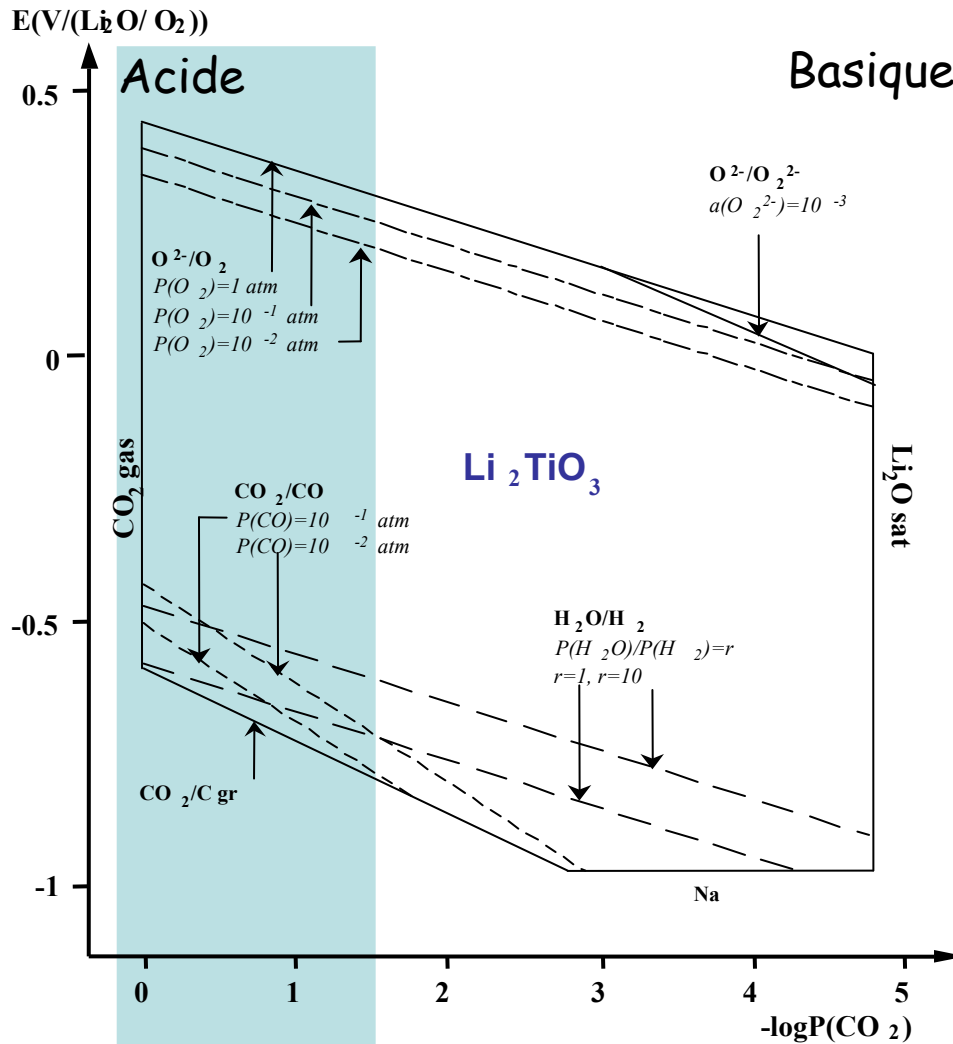


# Effet de l'ajout de $\text{CaCO}_3$ sur les diagrammes potentiel-oxoacidité de l'eutectique Li-Na

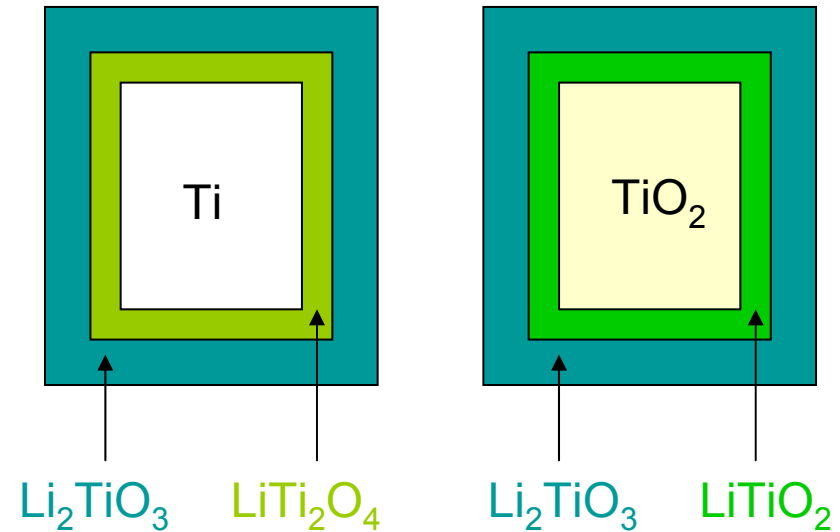


M. Cassir et al; J. Electroanal. Chem., 452 (1998) 127-137

# Prévisions thermodynamiques



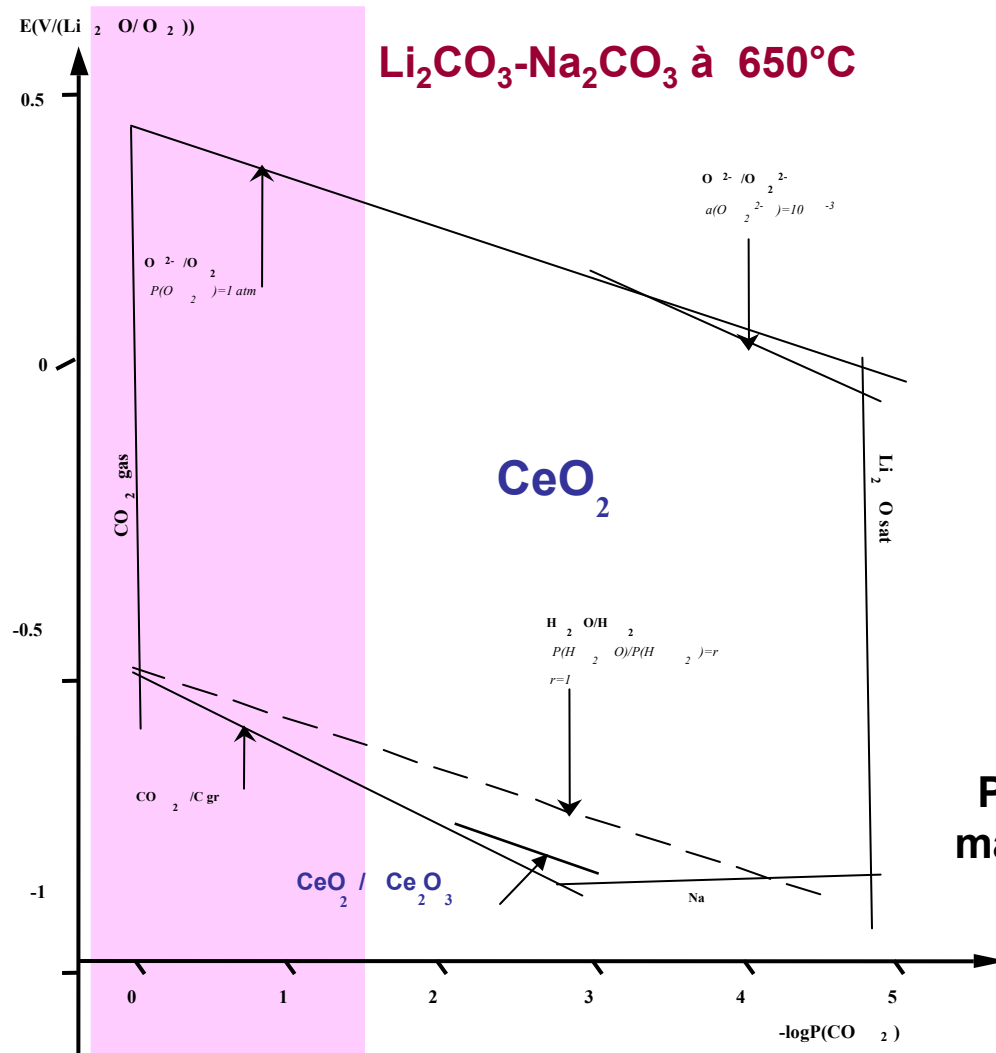
**$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  à 650°C**



**Parmi 12 espèces de Ti, seul  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  est stable**

Solubilité  $< 10^{-4} \text{ mol/kg}$

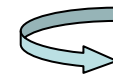
# Prévisions thermodynamiques



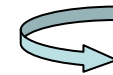
Chauvaut et al, J. Applied Electrochemistry, 30 (2000) 1405-1413

Parmi 6 espèces du  
cérium, seule  $\text{CeO}_2$  stable

$\text{Ce}_2\text{O}_3$  partiellement  
soluble dans  $\text{CeO}_2$



$\text{CeO}_2$  (DRX)



$\text{Ce}^{\text{III}}$  (XPS) :  $\text{M CeO}_2$

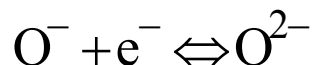
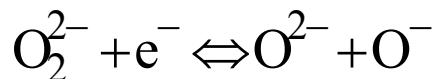
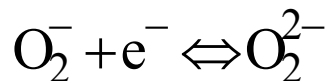
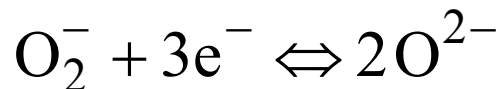
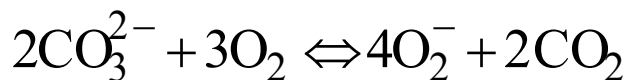
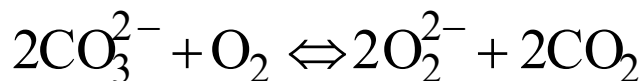
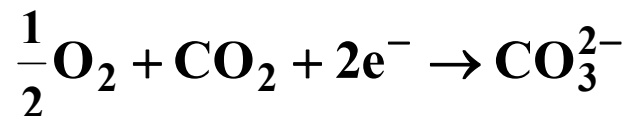
Pas de variation nette de la valence de Ce  
mais phénomènes électrochim. liés à la non  
Stoechiométrie et la lithiation.

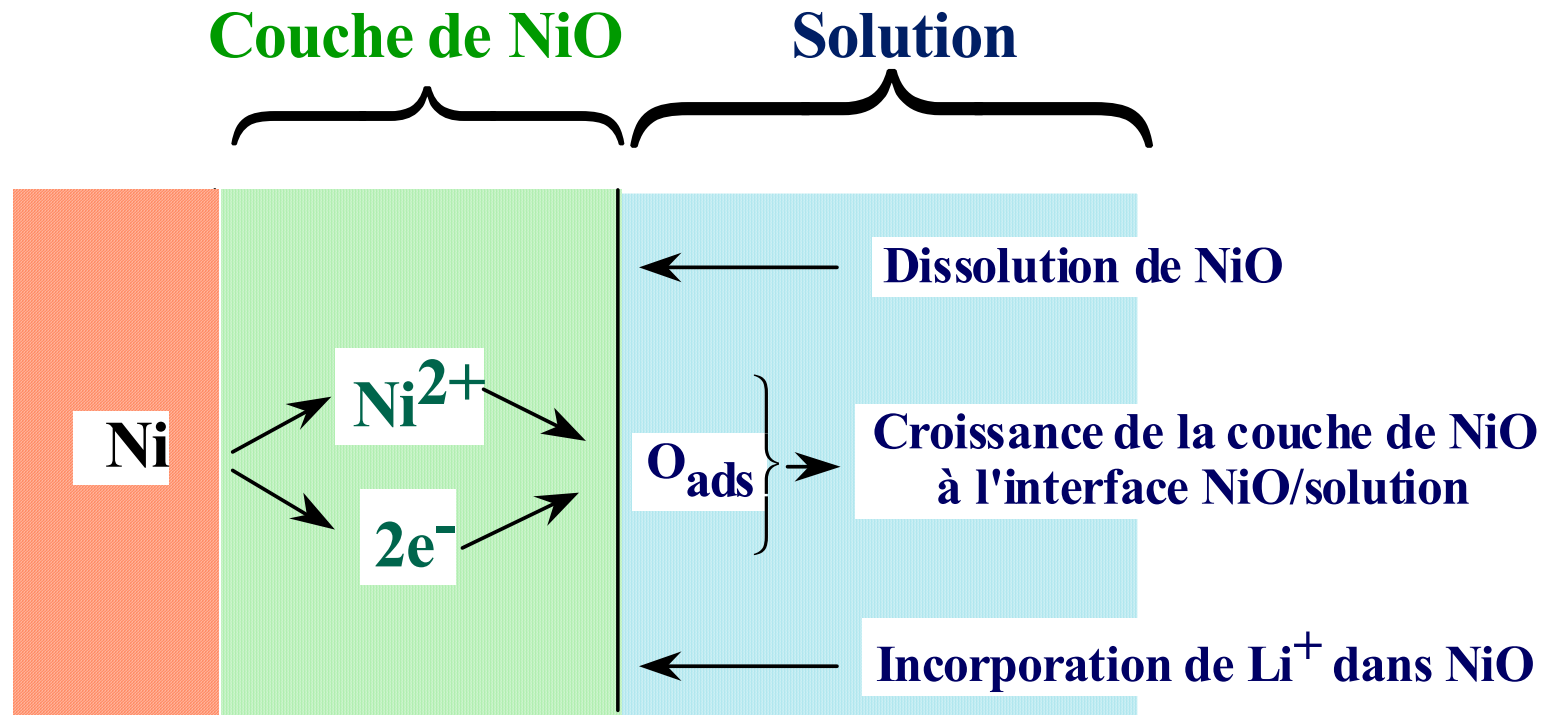
Solubilité :  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/kg

# Cathode

- Conductivité électrique convenable ( $>70 \text{ S cm}^{-1}$ ) ;
- Bonne résistance mécanique ;
- Bonne mouillabilité ;
- Porosité suffisante ;
- Faible solubilité dans les carbonates fondus ;
- Ni oxydé *in situ*, semi-conducteur de type p :  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  ;

## Mécanisme de réduction de l'oxygène air/ $\text{CO}_2$ (70:30)



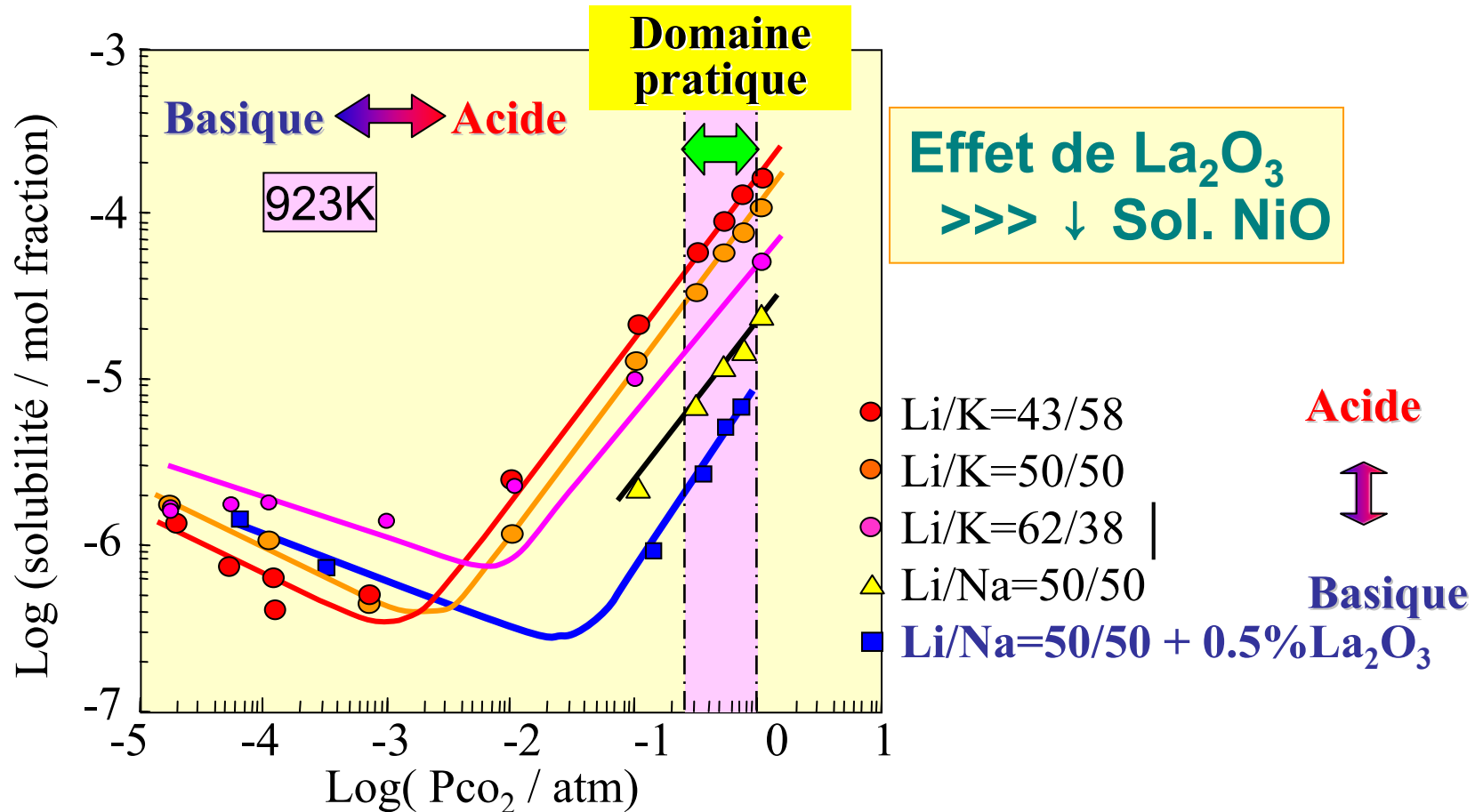


## Cathode des piles MCFC

1.  $\text{Ni} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{NiO} + \text{CO}_2 + 2e^-$
2.  $\text{NiO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
3.  $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{Ni} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Court-circuit}$

➤ *Diminution de la durée de vie*

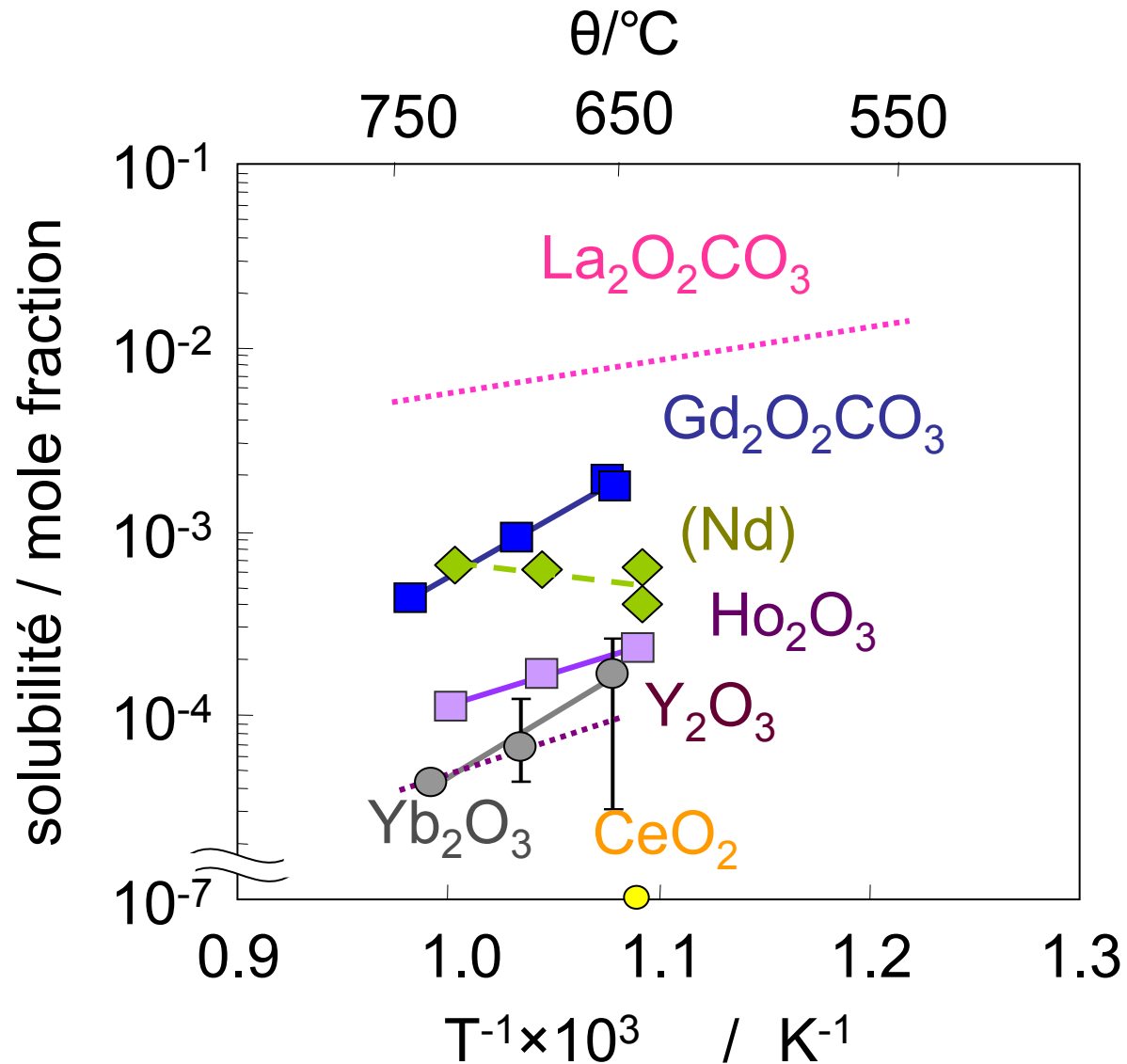
# Solubilité de NiO dans les carbonates fondus



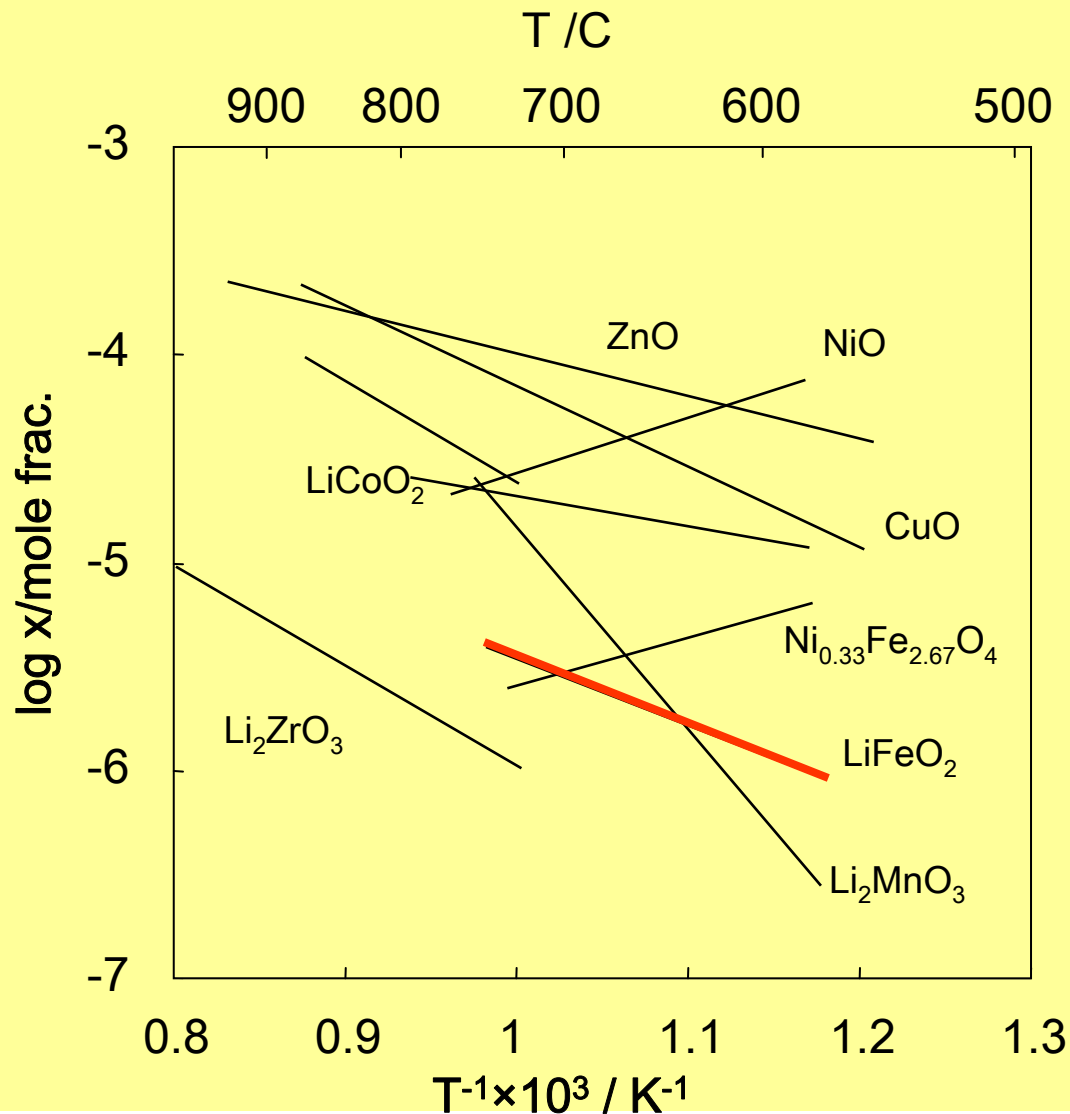
**Solubilité de NiO en fonction de  $\text{Pco}_2$  dans les carbonates fondus.**



# Solubilité d'oxydes de lanthanides



# Solubilité des oxydes dans les carbonates fondus



Li/K(62/38)

Faible sol. Co  
très faible sol. Fe

## Autres cathodes

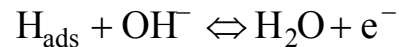
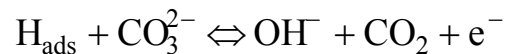
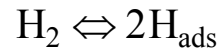
- Cathode de Ni recouverte de dépôts protecteurs : oxydes de cobalt, cérium, titane etc.
- Oxydes simples :  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{LiCoO}_2$  ;
- NiO modifié par des terres rares, par  $\text{ZnO}$ , par  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , par  $\text{LiTi}_{0,05}\text{Mg}_{0,05}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  ou par  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ .
- $\text{LiFeO}_2$ - $\text{LiCoO}_2$ -NiO, NiO- $\text{LiCoO}_2$ , NiO-MgO- $\text{LiCoO}_2$ , NiO- $\text{CeO}_2$  ;
- Ni-Ti, Ni-Ti-Co ;
- Diminuer l'oxoacidité de l'électrolyte par ajouts de CaO, MgO, ou  $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ .

# Anode

- conductivité électrique convenable ( $100 \text{ S cm}^{-1}$ ) ;
- bon électrocatalyseur de l'oxydation de  $\text{H}_2$  (ou combustible) ;
- bonne résistance mécanique ;
- rôle de barrière gazeuse et de réservoir et d'électrolyte ;
- Bonne mouillabilité ;
- porosité suffisante (55 à 70 %) ;
- Ni renforcé par Cr (ajout 2 à 10 %), mais formation de  $\text{LiCrO}_2$  ;

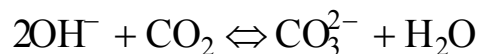
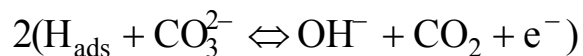
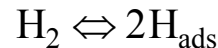
## Mécanisme de réduction de l'oxygène air/ $\text{CO}_2$ (70:30)

Ang & Sammels :



$$i = i^0 \cdot x_{\text{H}_2}^{0.25} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{0.25} \cdot x_{\text{CO}_2}^{0.25}$$

Jewulski & Suski :

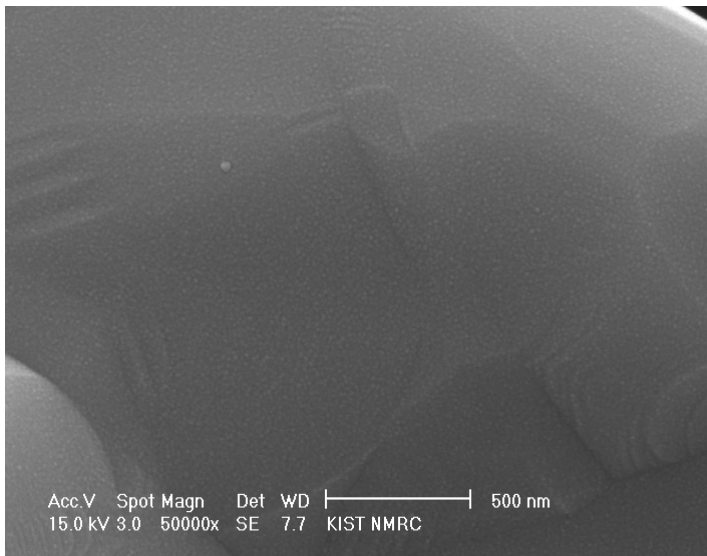


$$i = i^0 \cdot x_{\text{H}_2}^{0.25} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^{0.25} \cdot x_{\text{CO}_2}^{0.25}$$

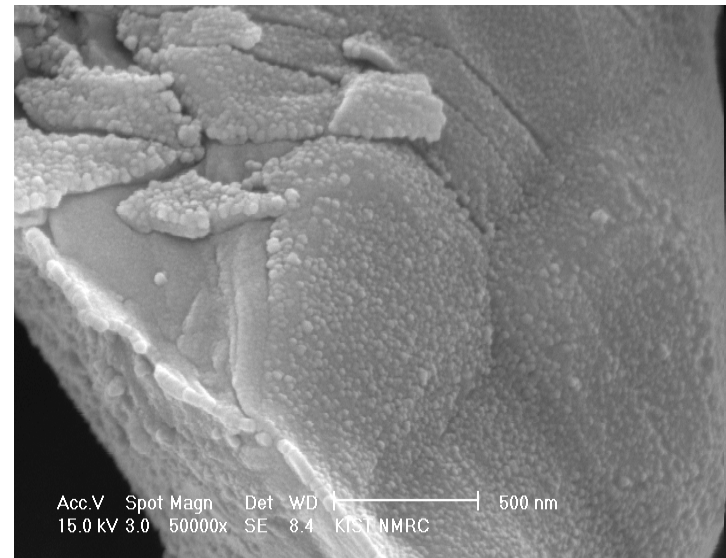
# CeO<sub>2</sub> piège à S pour protéger Ni ?

Adsorbant de S

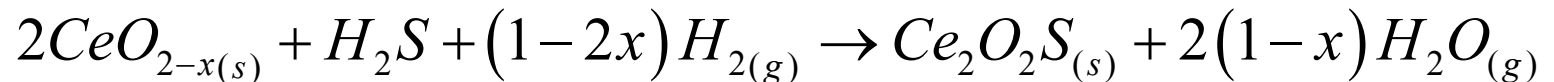
Film de CeO<sub>2</sub>



Ni10Cr

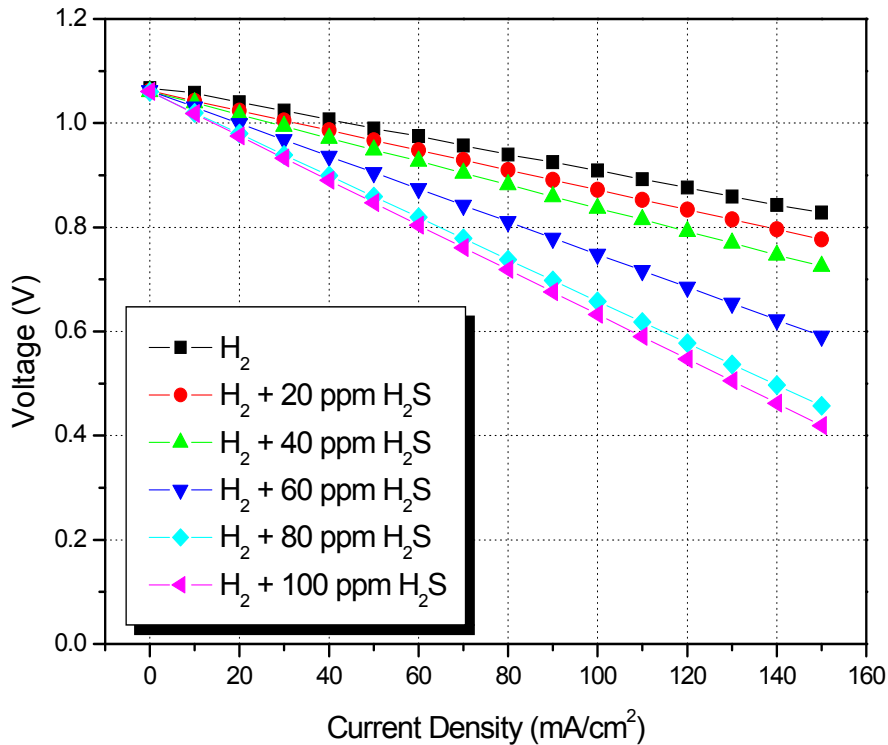


CeO<sub>2</sub>/Ni10Cr

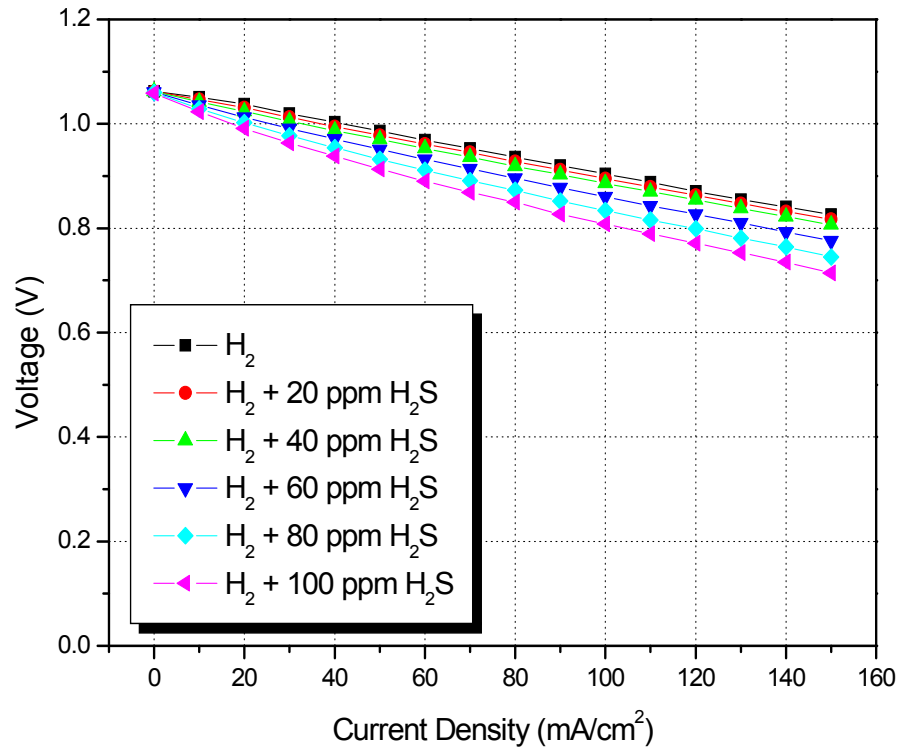


where  $0 < x < 0.5$

# Tolérance au soufre

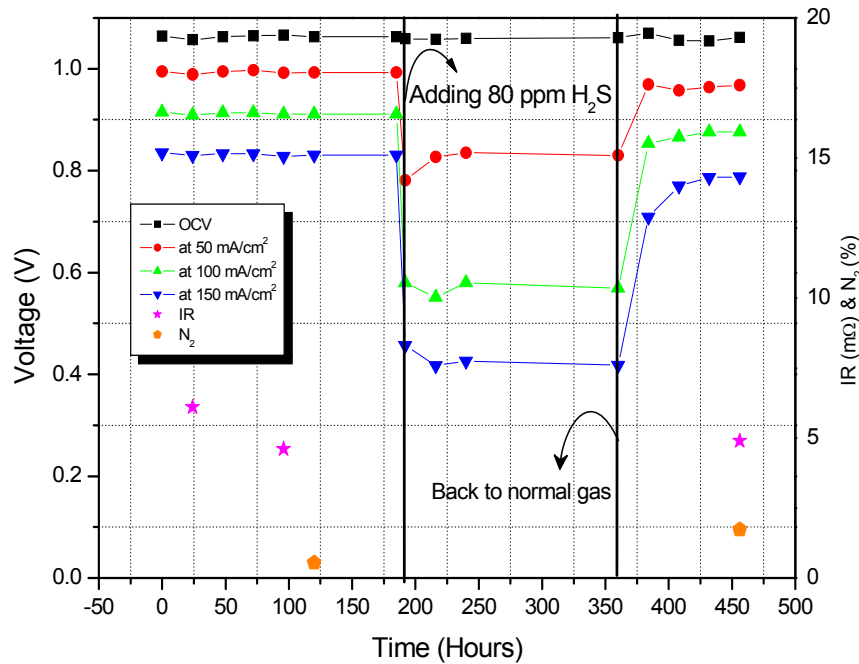


● Ni10Cr

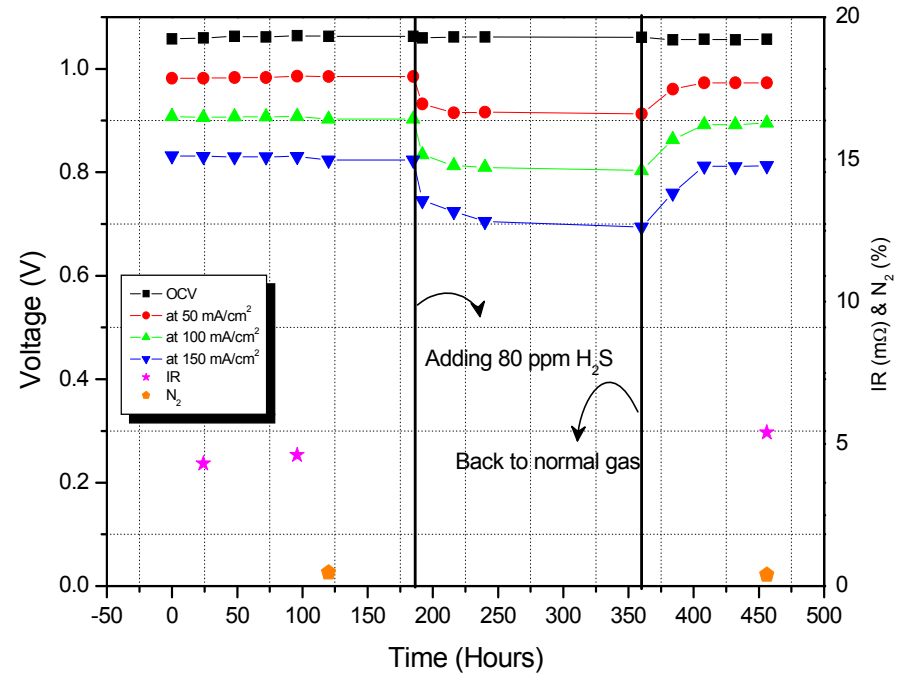


●  $\text{CeO}_2/\text{Ni10Cr}$

# Potentiel à circuit ouvert et sous courant à l'anode



● Ni10Cr



● CeO₂/Ni10Cr

## Autres anodes

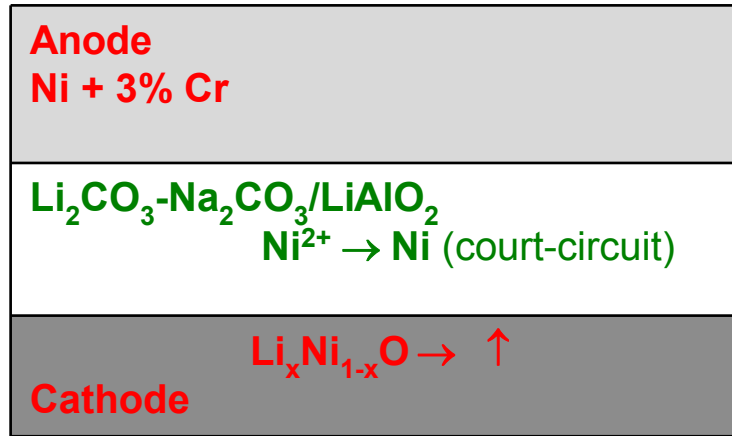
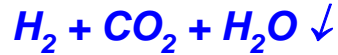
- Matériau d'anode multicouche de zircone yttrée YSZ et de NiCr pour augmenter la mouillabilité ;
- Ni-Al, solution la plus prometteuse pour renforcer l'anode : bonne protection en améliorant sa tenue mécanique. Porosité comprise entre 45 et 70 % ;
- Ni-Al + inclusions de Cr : tenue mécanique optimale ;
- Cu-Ni et Ni-Pd (activité électrocatalytique) ;
- Ni recouvert par couche de niobium (mouillabilité, catalyse) ;
- Couche de  $\text{CeO}_2$  : bon électrocatalyseur d'oxydation directe de  $\text{CH}_4$  ?



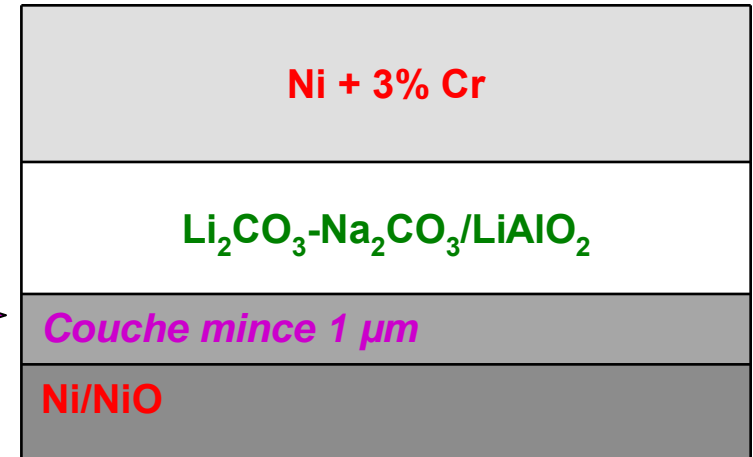
# Plaques bipolaires

- Résistance à la corrosion dans les environnements oxydant et réducteur dans un domaine de température allant de 550 à 700°C ;
- Résistance à la carburation en atmosphère anodique,
- Bonne conductivité électrique ;
- Protégées par une couche de passivation permettant une conduction électronique suffisante ;
- Coûts raisonnables ;
- Compromis actuels : aciers SS 316L et 310S couramment utilisés ; mais performances insuffisantes ;
- Côté cathode : aciers riches en Cr, éventuellement + FeAl, Al+FeAl,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  ou NiAl ;
- Côté anode : aciers riches en Al, revêtement de Ni (problématique) ou Cu, FeAl,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  ou NiAl ;
- Récemment couche protectrice à base de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{CeO}_2$ .

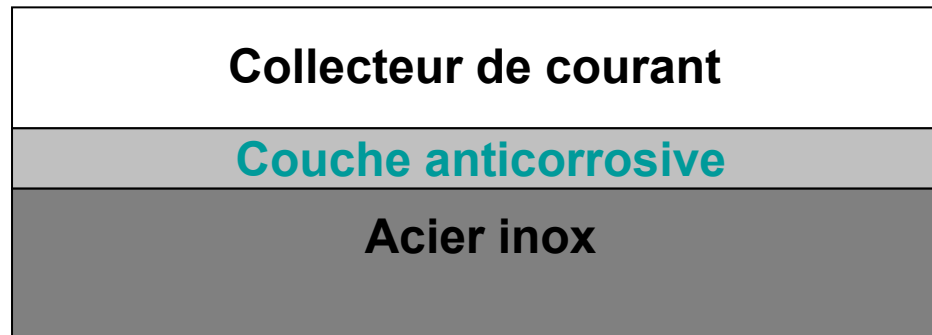
# Développement de couches minces



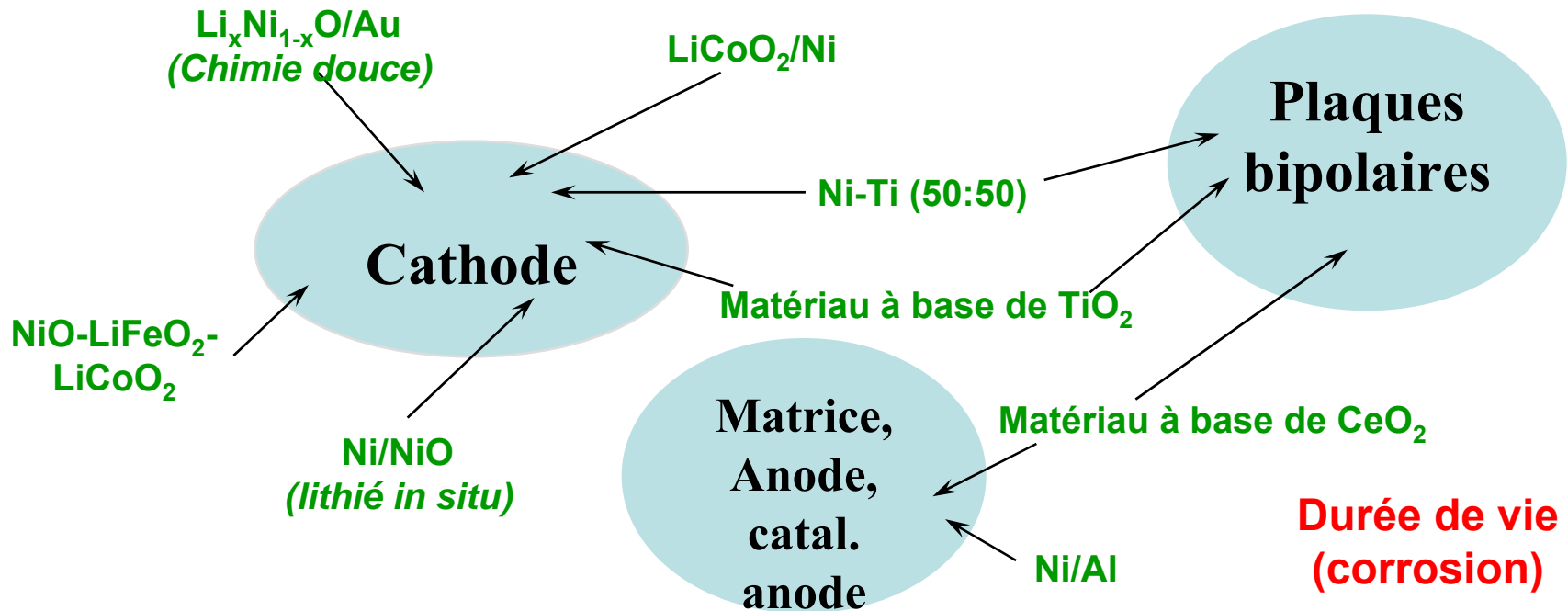
Couche protectrice de la cathode MCFC



Couche protectrice des plaques bipolaires

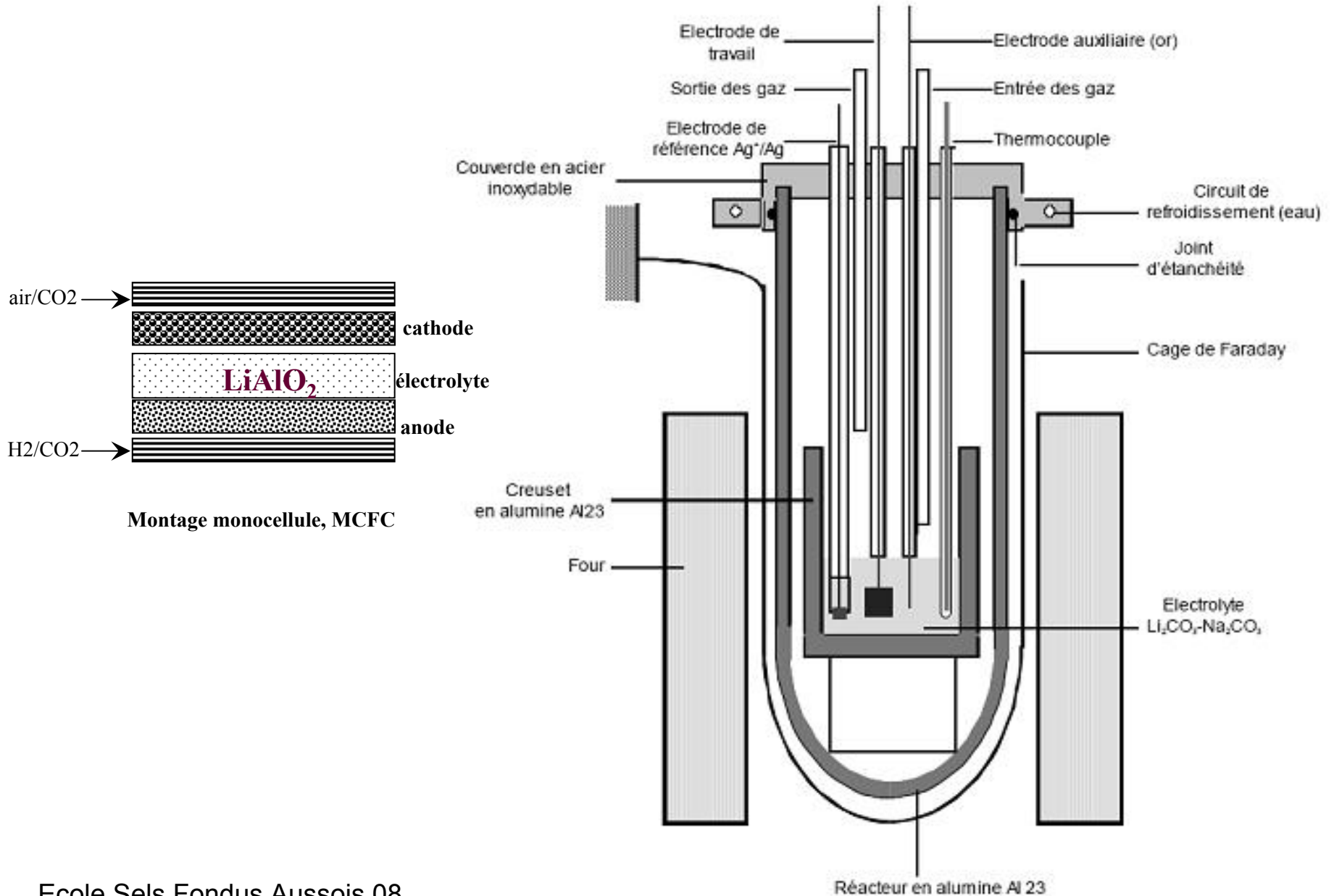


# MCFC 650 °C - Matériaux analysés



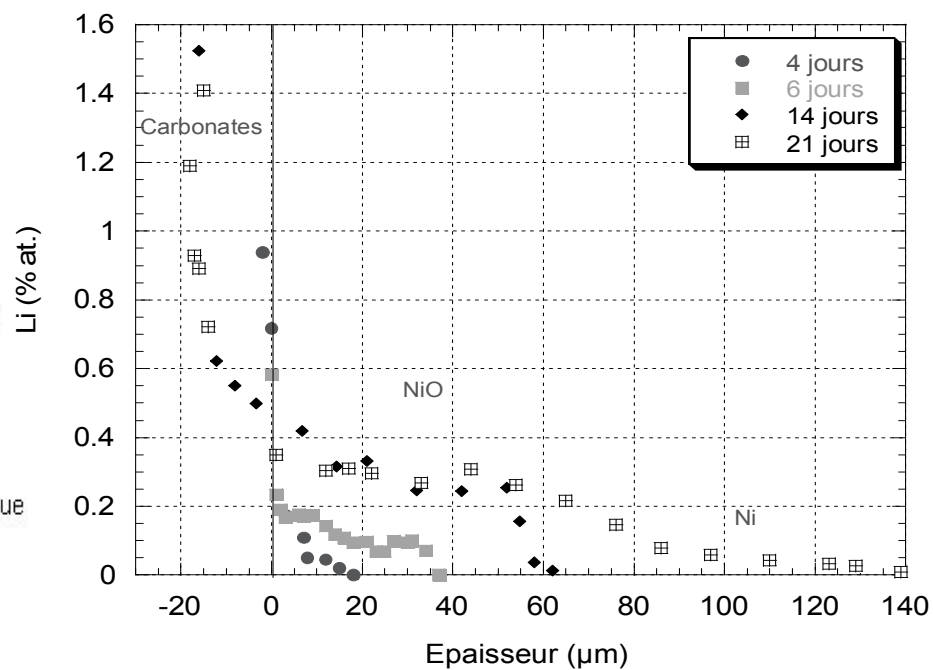
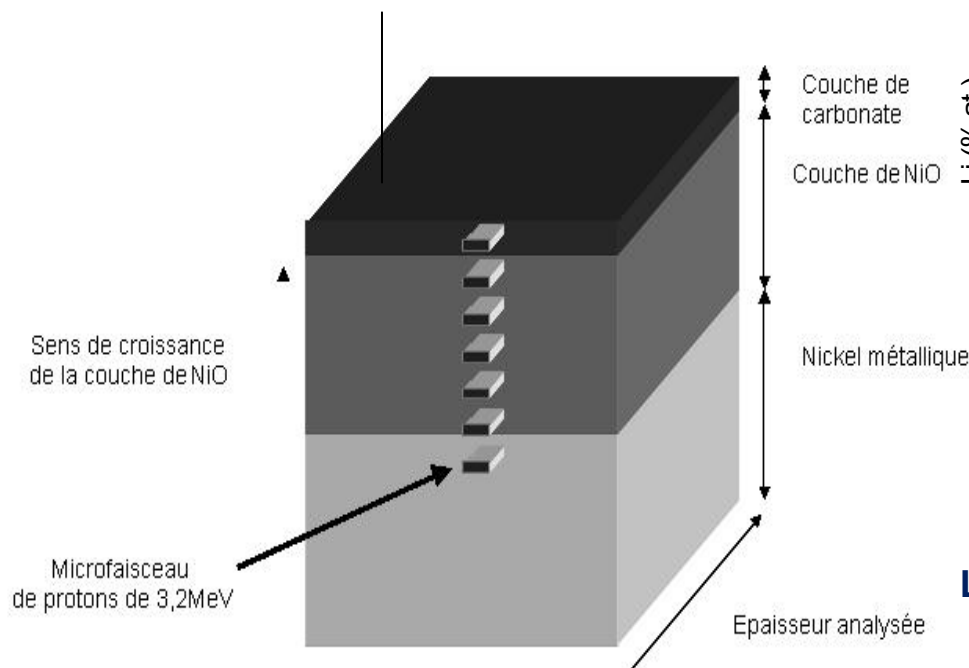
- Revêtements protecteurs en couches minces : cathode, plaques bipolaires et collecteurs de courant
- Nouveaux matériaux : cathode, anode et plaques bipolaires
- Performances (comportement et propriétés électrocatalytiques de la cathode)
- Maîtrise de la composition et de l'oxoacidité du milieu carbonates fondus

# Cellule électrochimique utilisée pour les études en milieu carbonates fondus (650°C sous air + CO<sub>2</sub> 70/30)



# Teneur en Li de la cathode Ni par $\mu$ -sonde nucléaire

Coupe transversale de l'électrode de nickel analysée par PIGE (*Particle Induced Gamma Emission*)

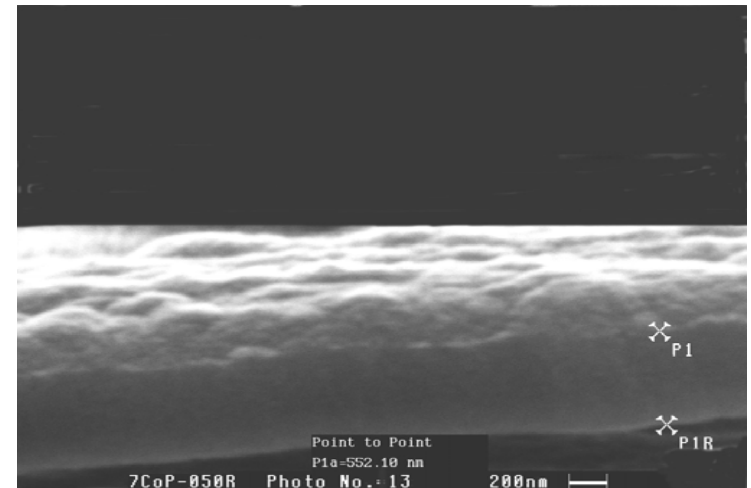
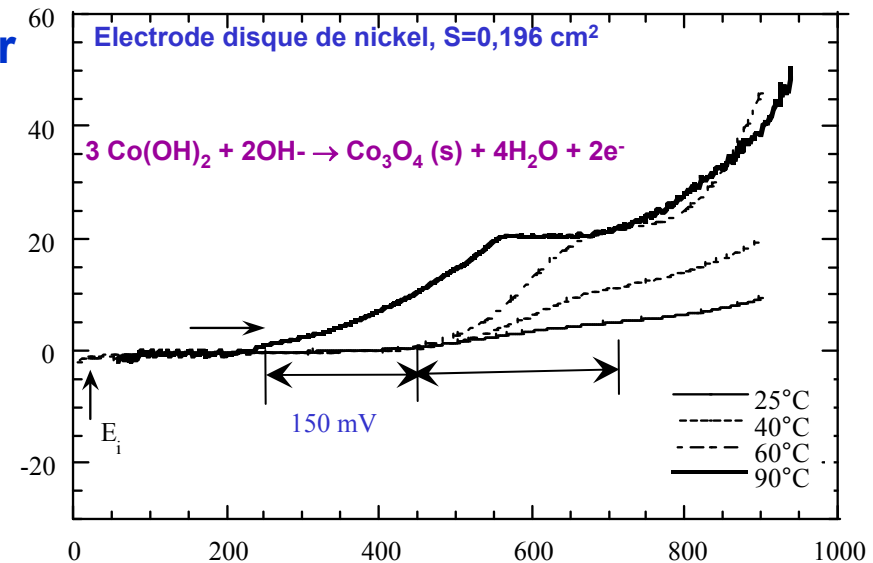


$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  à 650°C  $P(\text{air})+P(\text{CO}_2) = 0,7+0,3$  atm.  
Microsonde nucléaire :  $\text{H}^+$ , 3,2 MeV,  
Raie Gamma : 478 keV.

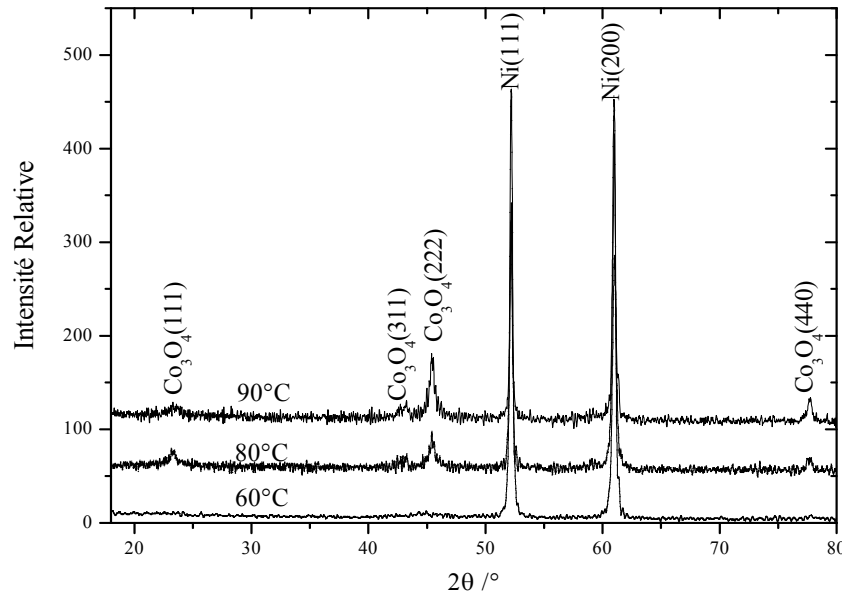
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  : 0,2 atm%  $\text{Li}^+$

# Revêtements protecteurs ( $\text{LiCoO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) pour la cathode des piles MCFC (thèse de Leonardo Mendoza)

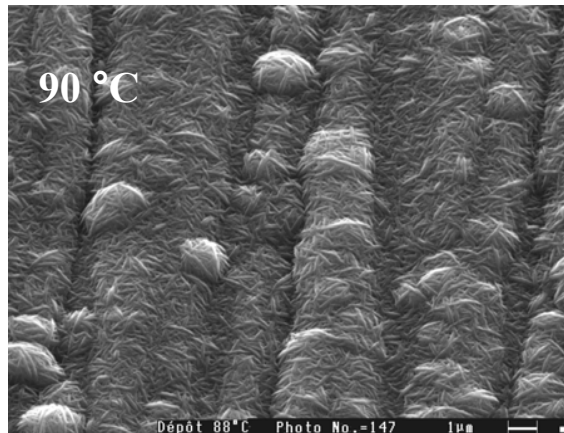
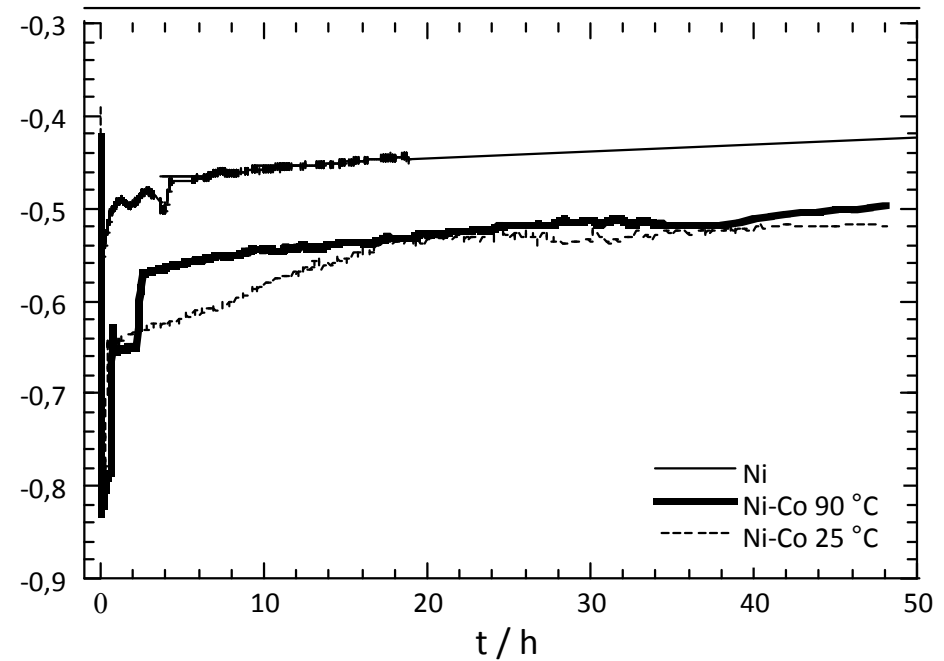
- **Optimisation/caract. dépôts de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  par coulométrie à E cte / Ni dense**  
25°C : milieu, pH, E, t, substrat, recuit
- **Comportement en milieu carbonates fondus**
  - $\text{LiCoO}_2$  : DRX, ESCA, électrochimie
  - $S_i \downarrow$
  - $\Phi$  cubique spinelle (Raman)
- **Influence T**
  - Préviation thermo. / données récentes
  - $V_{\text{croissance}} \uparrow$  avec T ( $\mu$ -balance à quartz)
  - 60-90 °C, dépôts cristallisés sans recuit
- **Dépôts sur cathode de Ni poreux**
  - Porosité du substrat inchangée
  - Meilleure adhérence
- **Dépôts de  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{CeO}_2$  / Ni dense**
  - Très bonne qualité :  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$
  - $\text{CeO}_2$  plus stable, cristallin après séjour



# Electrodépôt d'oxyde de cobalt sur nickel à différentes températures



E V/ Ag |  $\text{Ag}^+$



□ meilleure cristallisation avec  $\uparrow T$

↪ taille de cristallites : 12 nm à 70 °C et 30 nm à 90 °C

□ pas de traitement thermique,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  : oxyde déposé.

□ propriétés électrocatalytiques du dépôt ?

# Nouvelle anode Ni-Al anode après exposition au milieu fondu

T : 650°C

H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> : 80-20 mol%, H<sub>2</sub>O 60°C

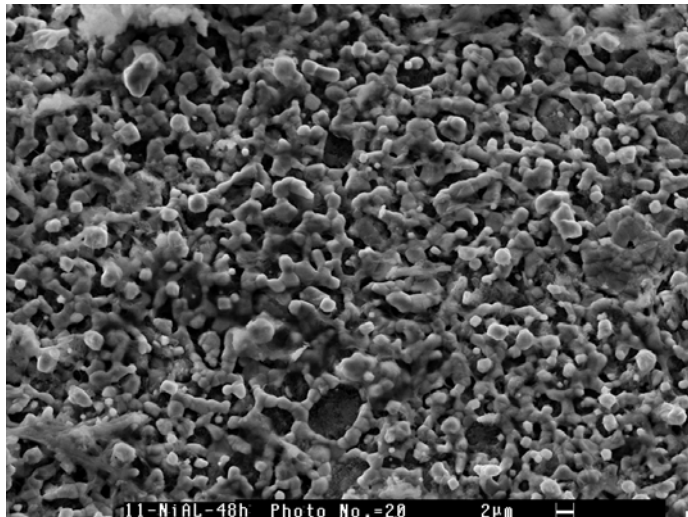
48h

Solubility measurement of Ni by ICP-AES : [Ni]= 1 wt ppm

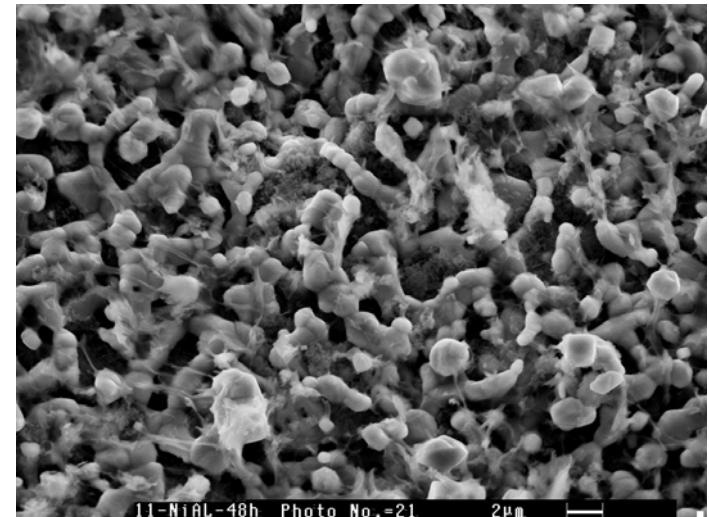
Morphological study by SEM/EDS

Element	wt. %
Ni	66.4 (94.2)
O	28.1 (0.2)
Al	5.5 (5.7)

X 5000

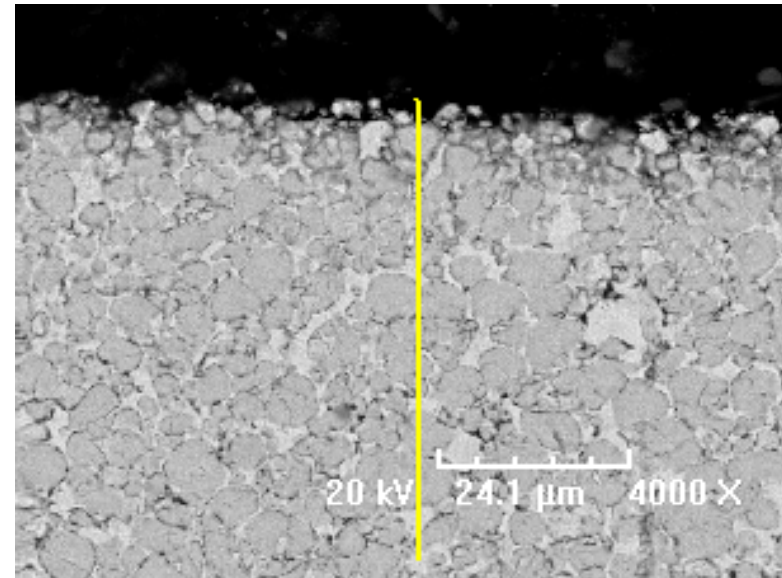
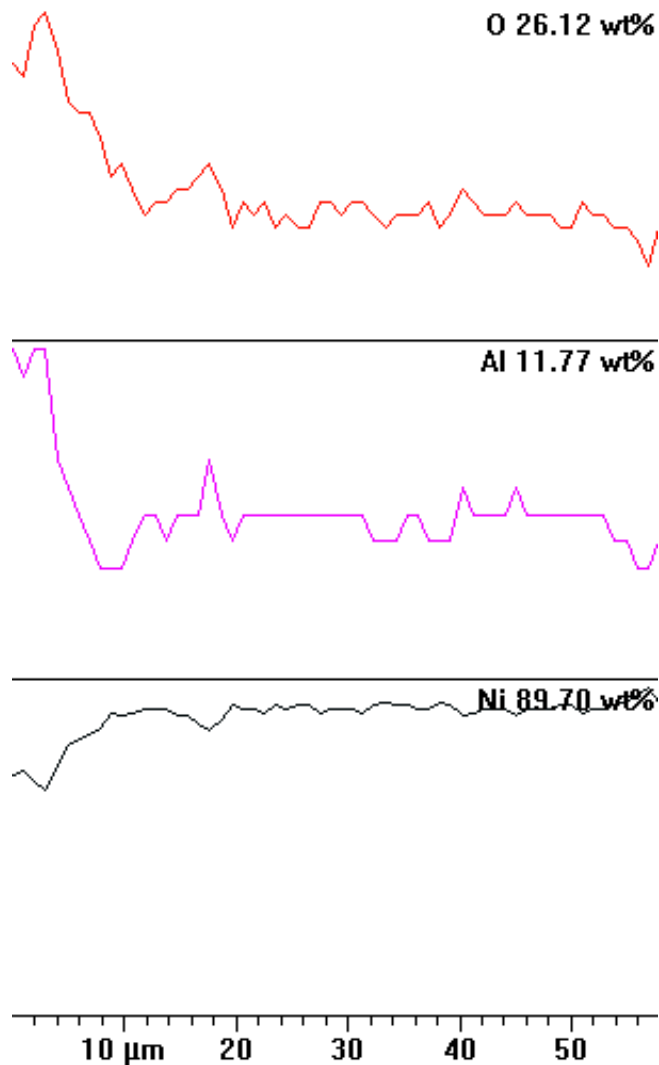


X 10 000





# SEM/EDS cross section analysis on NiAl pellet



High surface concentration of Al and O

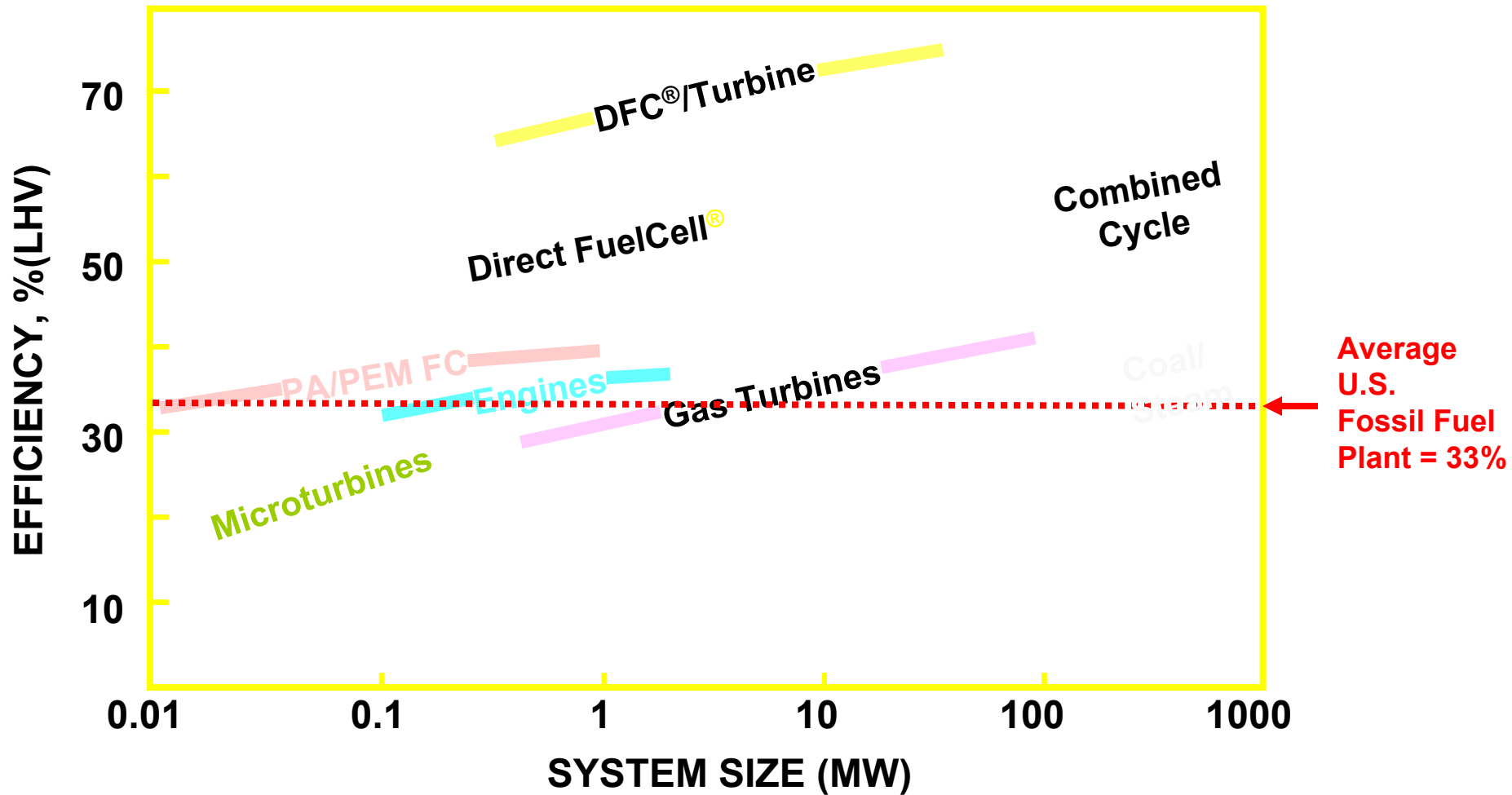
Al more corroded than Ni

**corrosion layer about 10 μm of thickness  
it is an  $\text{LiAlO}_2$  layer**

# PRINCIPAUX DEVELOPPEURS

1. Fuel Cell Energy Inc. (FCE, Danbury – CT USA)
1. MTU CFC Solutions GmbH, (Munich, Allemagne)
2. Ansaldo Fuel Cell S.p.A. (AFC, Gênes, Italie)
3. Technology Research Association for MCFC power generation system / Hitachi/ IHI sous la coordination du NEDO (New Sunshine Program )(Japon)
4. Korean Electric Power Corporation (KEPCO) – Korean Electric Power Research institute (KEPRI) (Daejeon, Corée)

# High Efficiency for Distributed Generation



# Quelques installations de MTU CFC-Solution



**Grünstadt Hospital  
/ Germany**



**RWE / Germany**



**Otto-von-Guericke  
Clinic / Germany**



**Telekom / Germany**



**IZAR / Spain**



**Mercedes Benz  
/ USA**



**LADWP / USA**



**Bad Berka Hospital  
/ Germany**

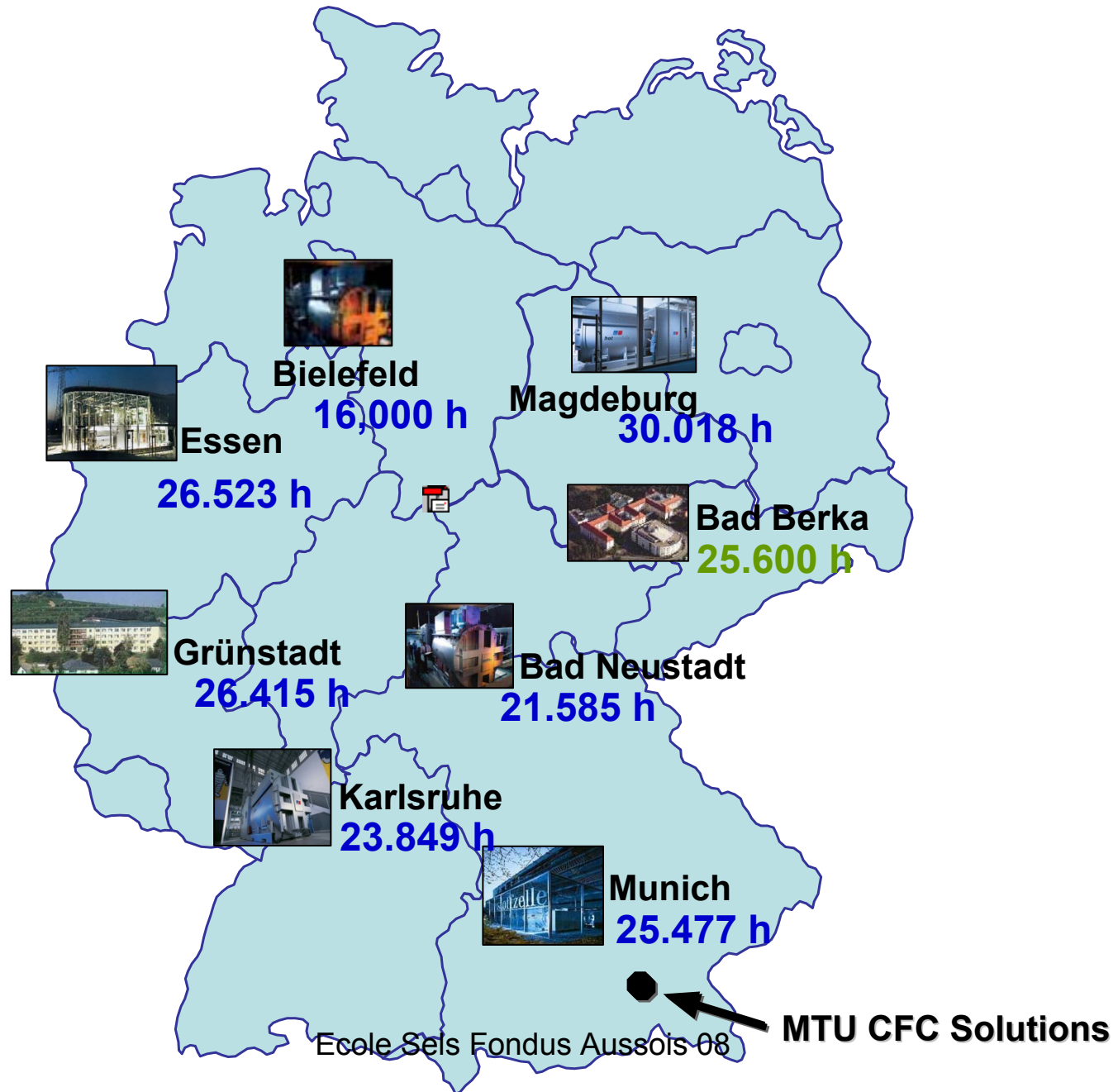


**Michelin / Germany**



**Rhön Klinikum  
/ Germany**

# MTU CFC Solutions Field Test Installations – Durée de fonctionnement

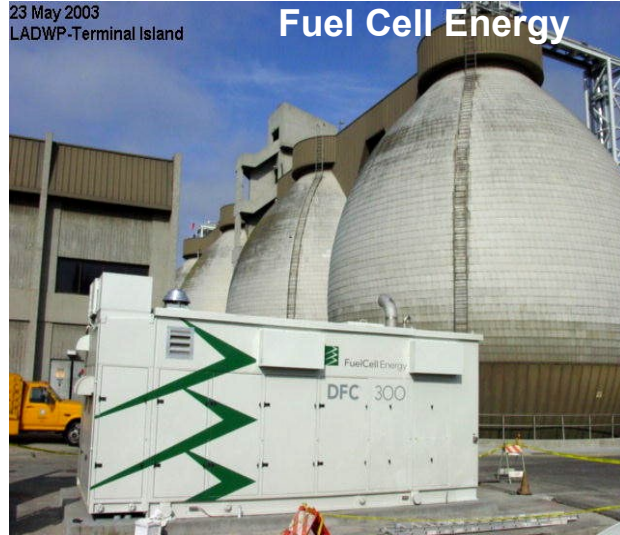




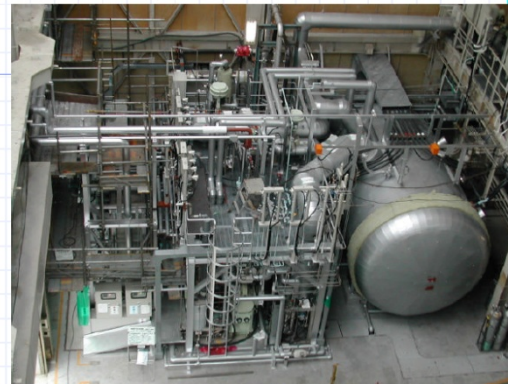
# Photos courtesy of: FCE, AFC, MTU, NEDO, KEPRI

23 May 2003  
LADWP-Terminal Island

Fuel Cell Energy

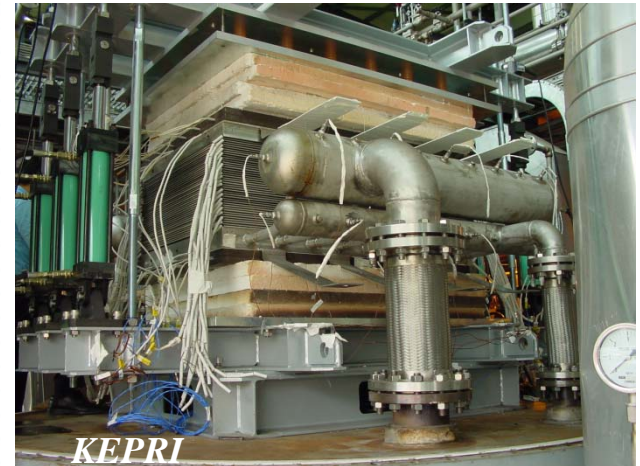


Ansaldo Fuel Cells S.p.A.

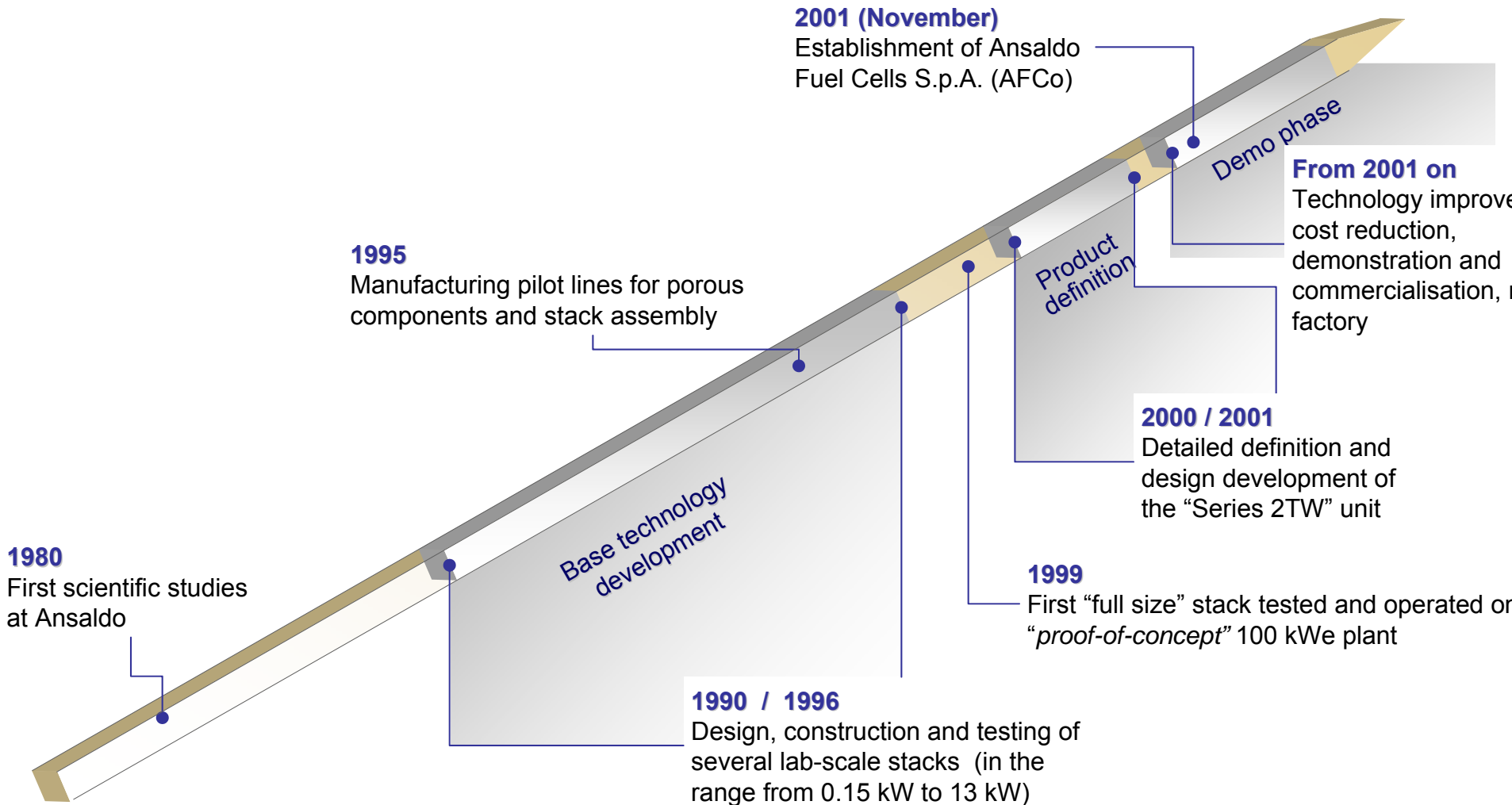


Full View of 300kW-class Compact System  
in KAWAGOE Test Station

NEDO



# AFCo “business history”





# The 100 kW & 400 kW “proof-of-concept” plant

## Learned lessons

- New generation stack
- Revised reforming concept

GUADALIX  
MADRID

MILANO  
GENOVA

**Validation of Stack shipment  
before and after conditioning**



## Stack test and conditioning facility at S. Augustin de Guadalix (Madrid, Spain) ANSALDO



# Proof of Concept 100 kW Power Plant (Milan-Italy)



**ANSALDO**



# Stack Assembly and technology labs (Genova-Italy)



**ANSALDO**

# Porous Components manufacturing facility (Bosco Marengo-Italy)

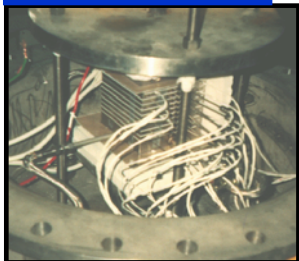


**ANSALDO**



# History of MCFC Development in Korea

1993 : 100 W



1998 : 5 kW



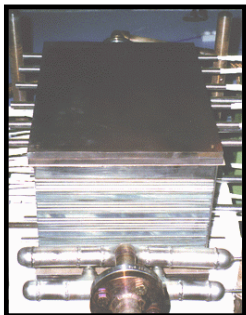
2005 : 100 kW



1999 : 25 kW



1996 : 2 kW



2001 : 7 kW



2003 : 25 kW



2004 : 6kW



2009 : 250 kW

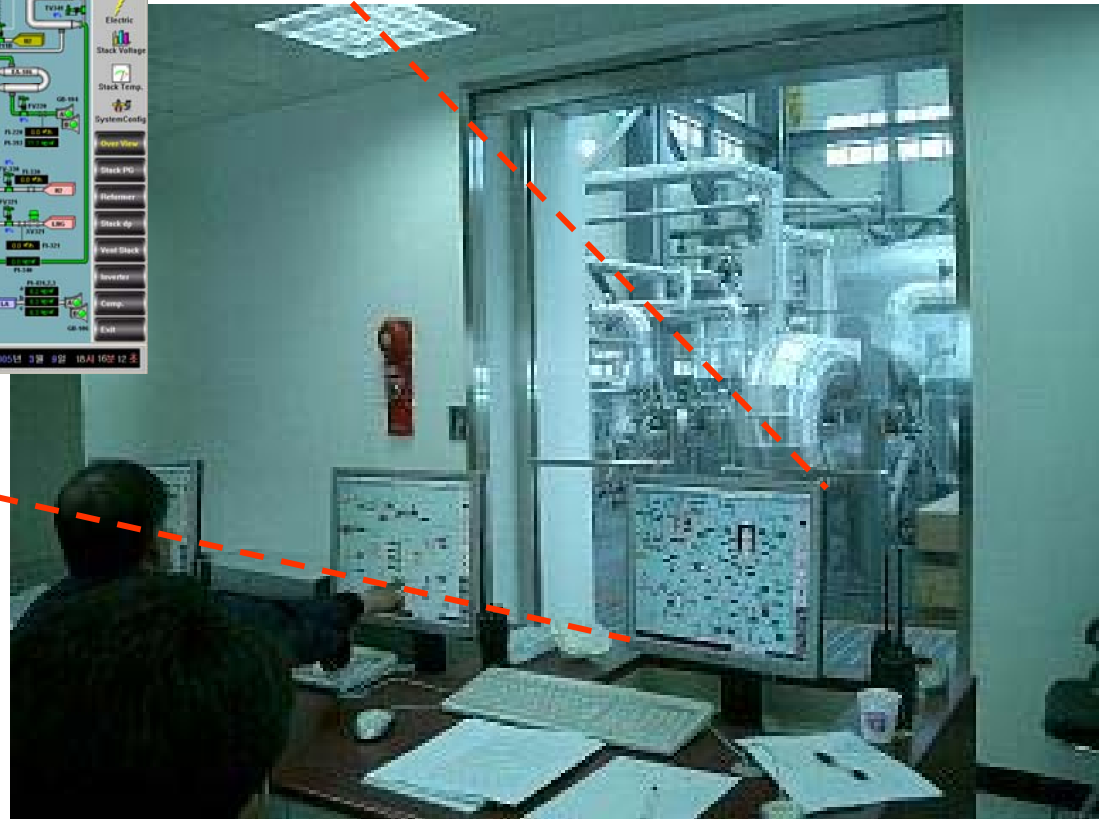
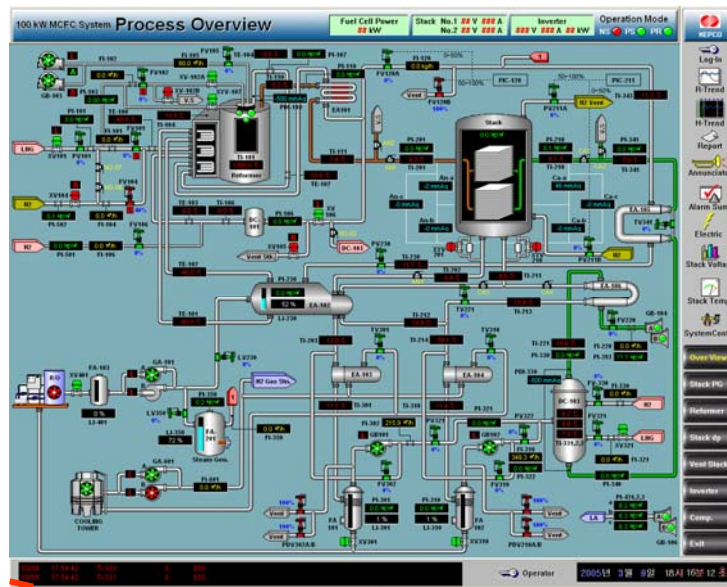


# Component Fabrication Facilities and Features





# Operation feature of the 100 kW MCFC System



- 50 systèmes dans différents sites aux Etats-Unis, au Japon et en Europe (20 MW déjà installé)
- 30 millions kWh d'électricité produite à ce jour, avec 24 millions kWh sur des sites réservés à des clients
- Plusieurs ateliers de fabrication et de tests
- Identification des coûts et perspectives de baisse - standardisation des produits
- Systèmes en dessous du MW fiables : rendements > 50%
- Systèmes hybride/microturbines, utilisation de plusieurs combustibles : gaz naturel, diesel etc.
- Développement dans le stationnaire et le transport maritime



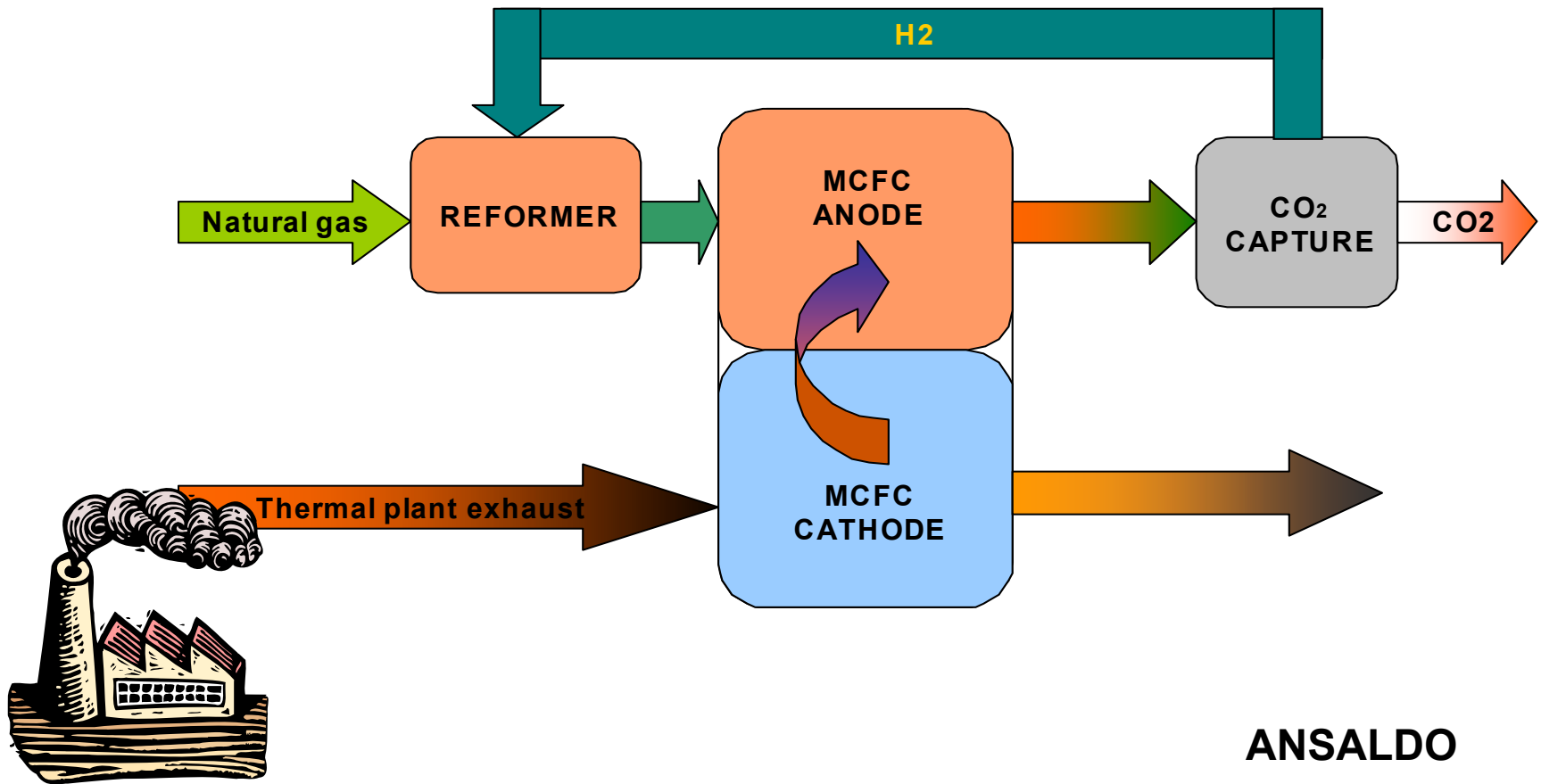
# Site d'implantation MCFC-Paris (nov.06)



**Dalkia, CReED, EDF, OPAC, GRET**

# Autres applications

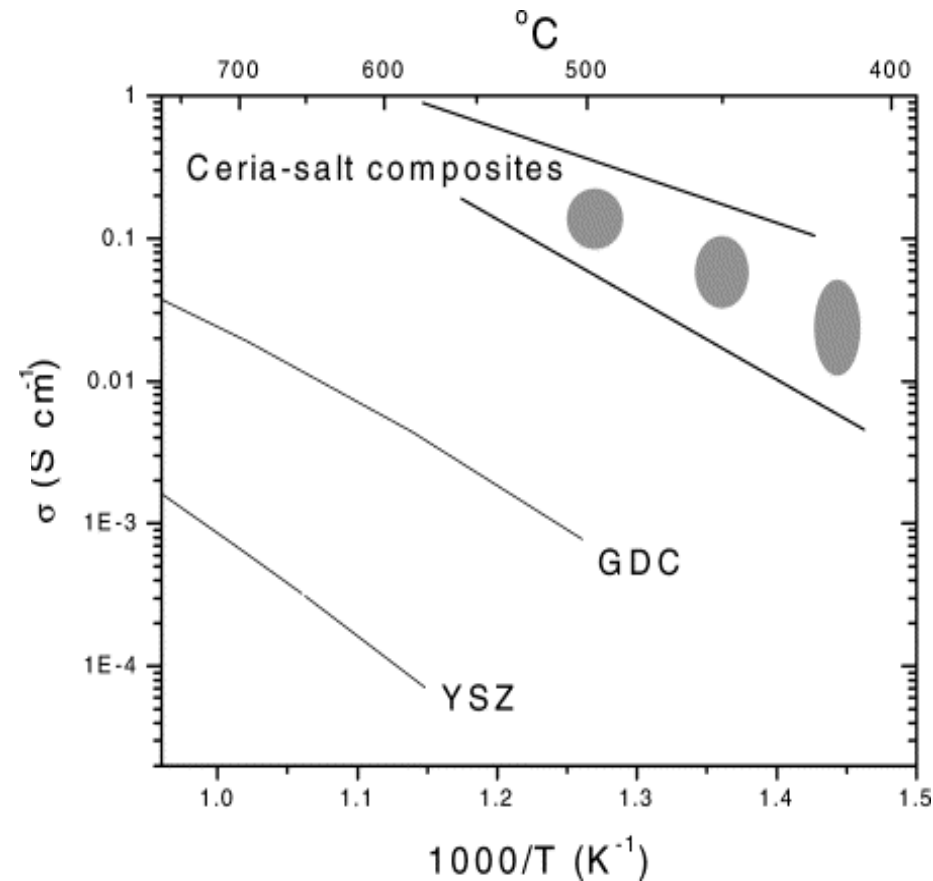
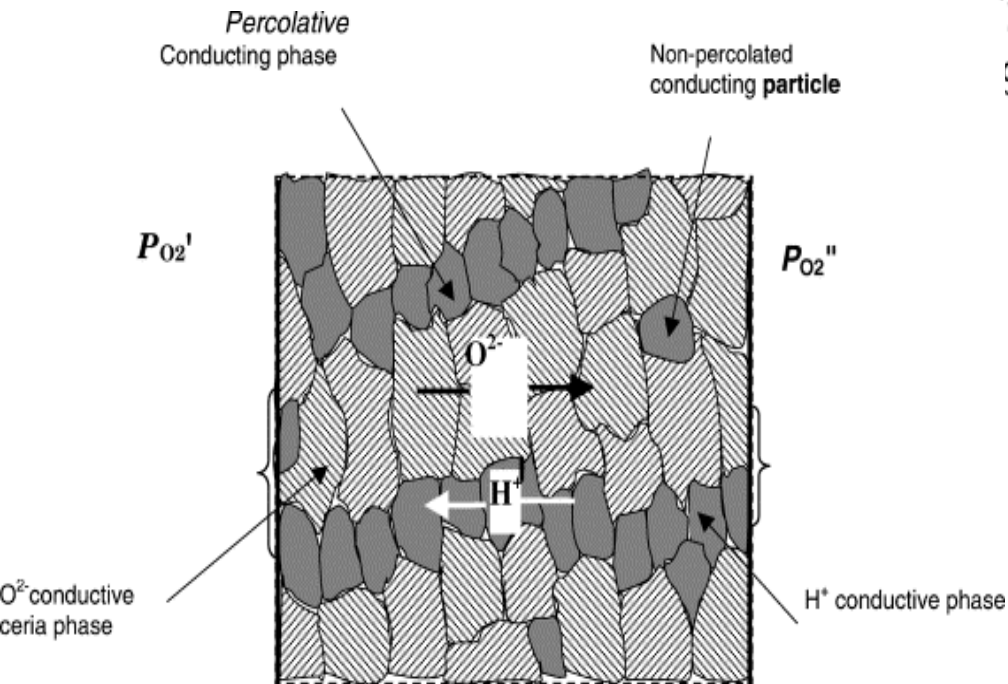
# Piégeage de CO<sub>2</sub> par les MCFC



# Nouvel électrolyte

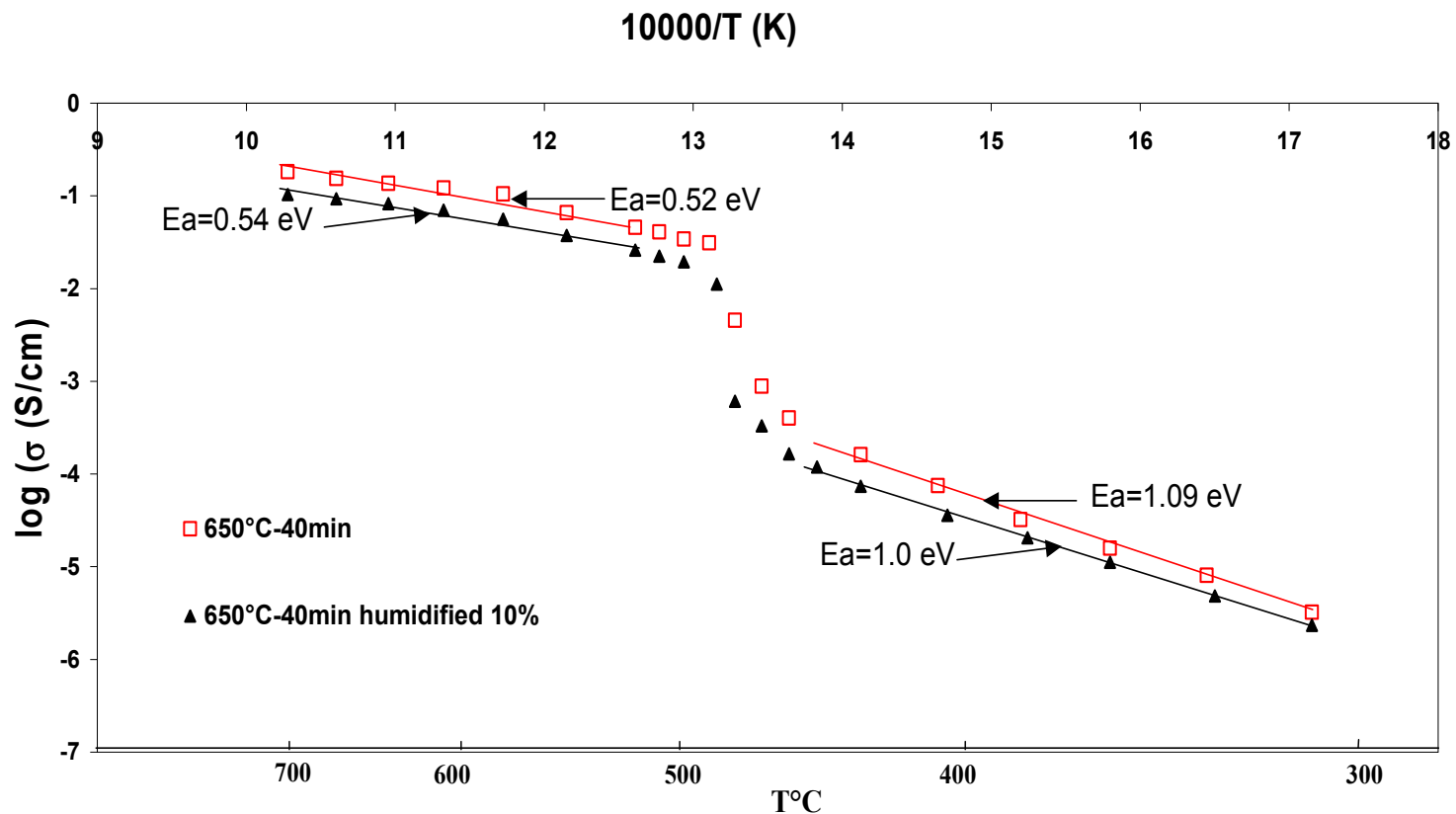
## SOFC, MCFC ?

composites YSZ or GDC /  
carbonates



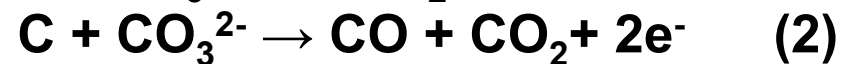
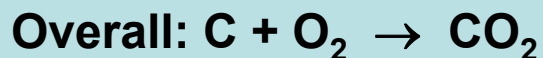
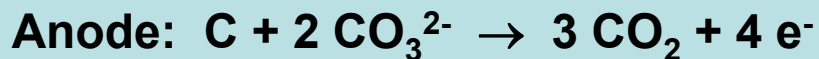
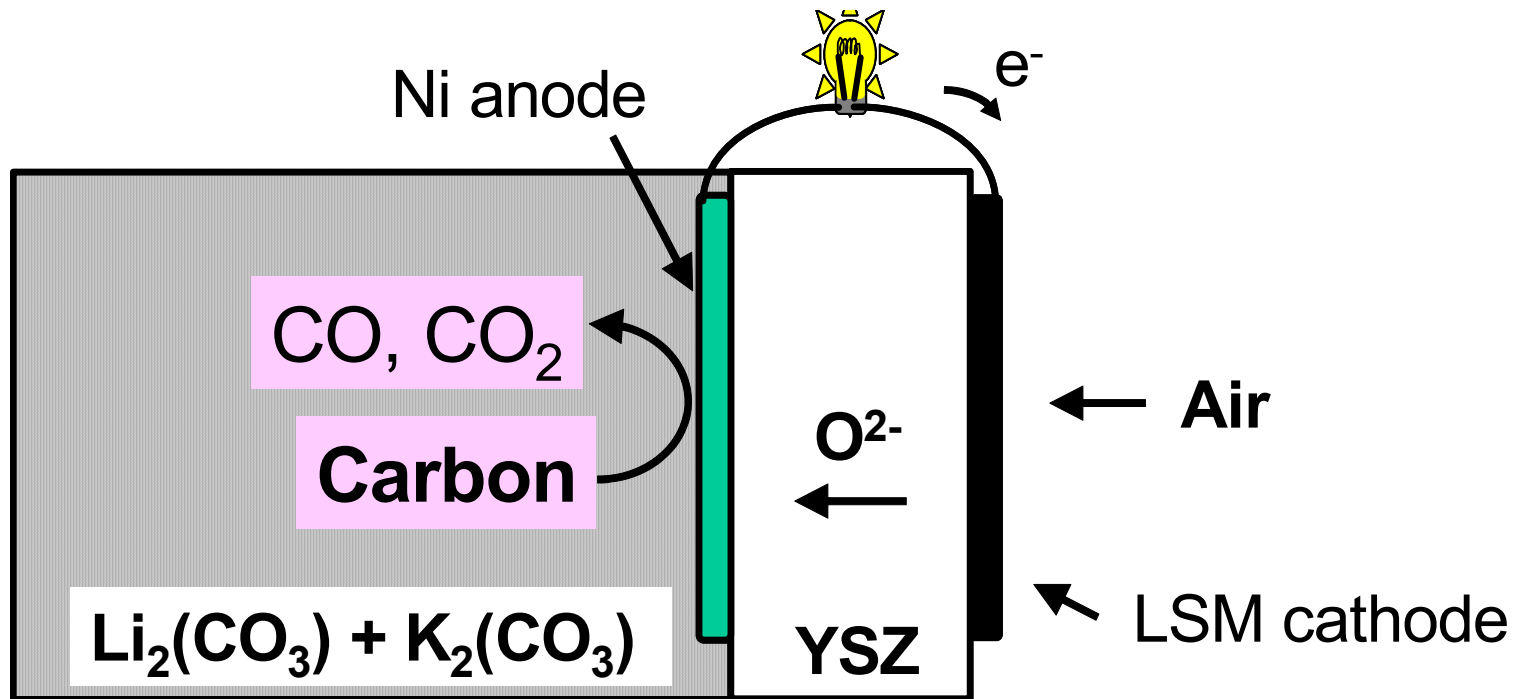
B. Zhu, *J. Power Sources*, **114**, 1 (2003).

# Composite GDC- $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$



**Diagramme d'Arrhenius de conductivité du composite GDC-carbonate traité thermiquement à 650°C pour 40 min. sous air sec ou humidifié.**

# Direct Carbon Fuel Cell - DCFC



# Destruction de déchets

- Oxydation de composés organiques (armes chimiques, espèces radioactives) : méthane, propane, chlorobenzène, tétrachlorure de carbone etc. dans des mélanges de carbonates fondus
- Pilote à base de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  « MSO » (*Lawrence Livermore National Laboratory, USA*) : destruction de déchets mixtes, matériaux dangereux, rétention d'espèces inorganiques et constituants radioactifs dans le sel fondu

# Oxydation de $\text{UO}_2$ en milieu carbonates fondus

- Synthèse d'espèces uranates : LiK, LiNa, LiNaK, NaK (450-850°C)
- Agents oxydants : air,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$
- $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{UO}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{M}_2\text{UO}_4 + \text{CO}_2$   
 $\text{M}_2\text{UO}_4 \rightarrow \text{M}_2\text{U}_2\text{O}_7 \dots$

## Catalyse homogène

- Oxydation dimérisante du méthane en éthane et éthylène.
- Espèces actives :  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^-$



# Traitements de surfaces

- « Hydrodynamique et frottements » : Li-Na-K +  $\text{CNO}^-$  + additifs à 565°C
- Affinement de surfaces d'aciers à haute teneur en C pour la construction, instruments, aciers inoxydables etc. :
  - $\text{CN}^- \rightarrow \text{N}_2$
  - $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$
- Applications potentielles dans les domaines de l'aéronautique, l'industrie automobile, assemblage, ordinateurs ...
- Traitements thermiques d'alliages à mémoire de forme (domaine biomédical) : Ni-Ti