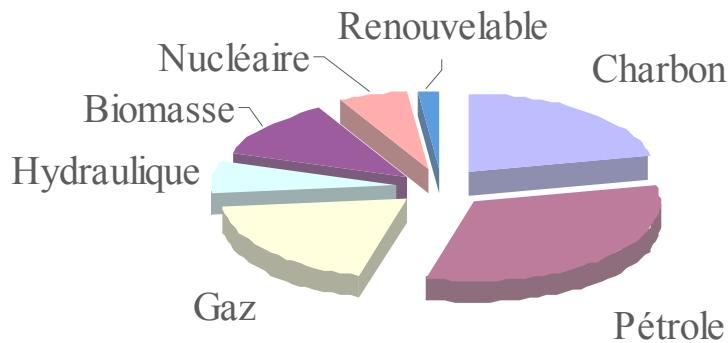


# Les milieux carbonates fondus, les piles à combustible et d'autres applications

**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



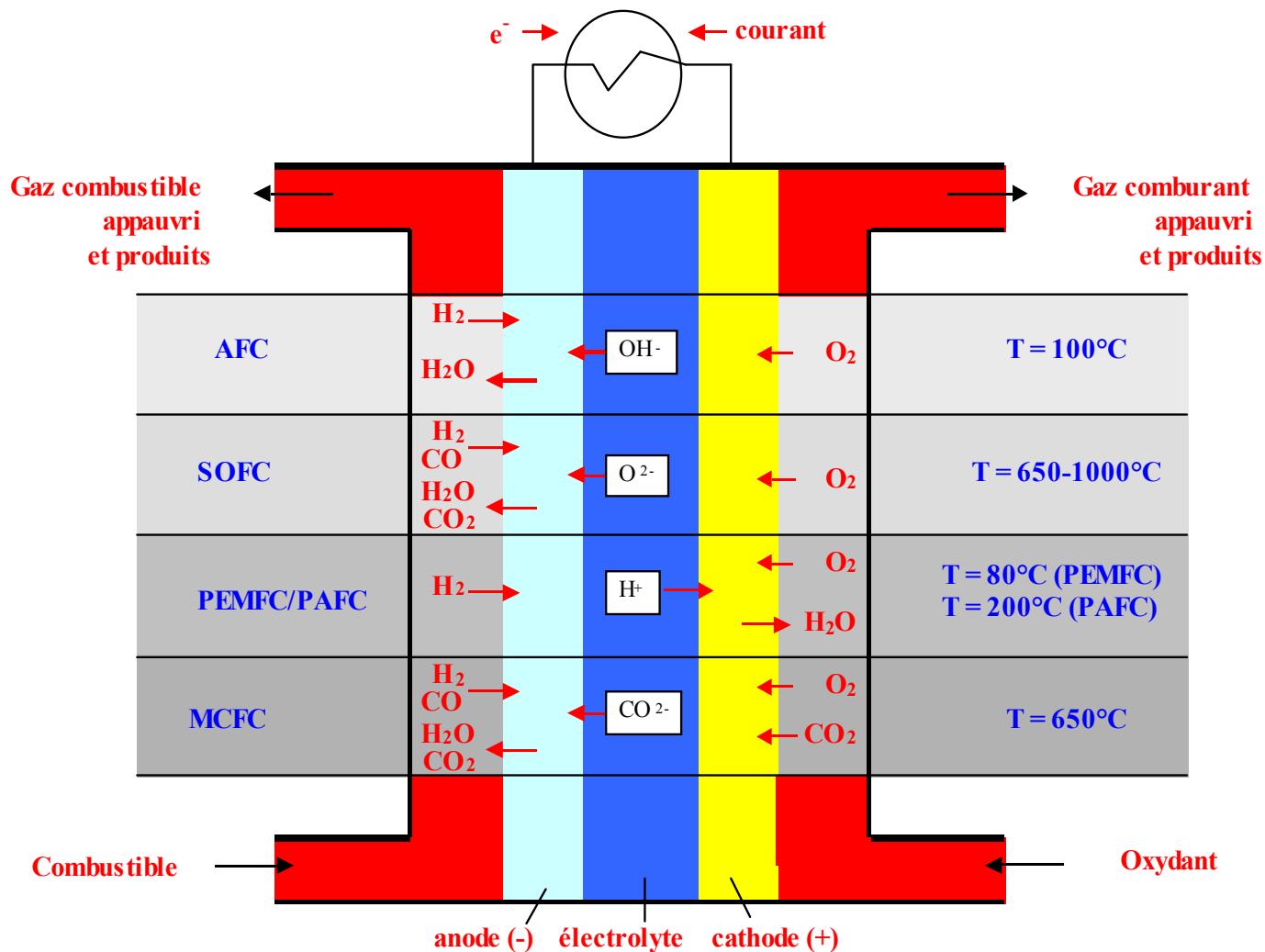
Consommation énergétique mondiale, Année 2001

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

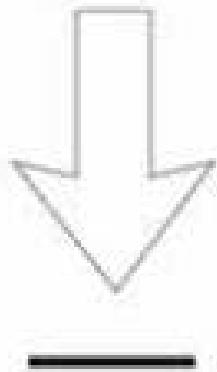
## Recherche de systèmes moins polluants :

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

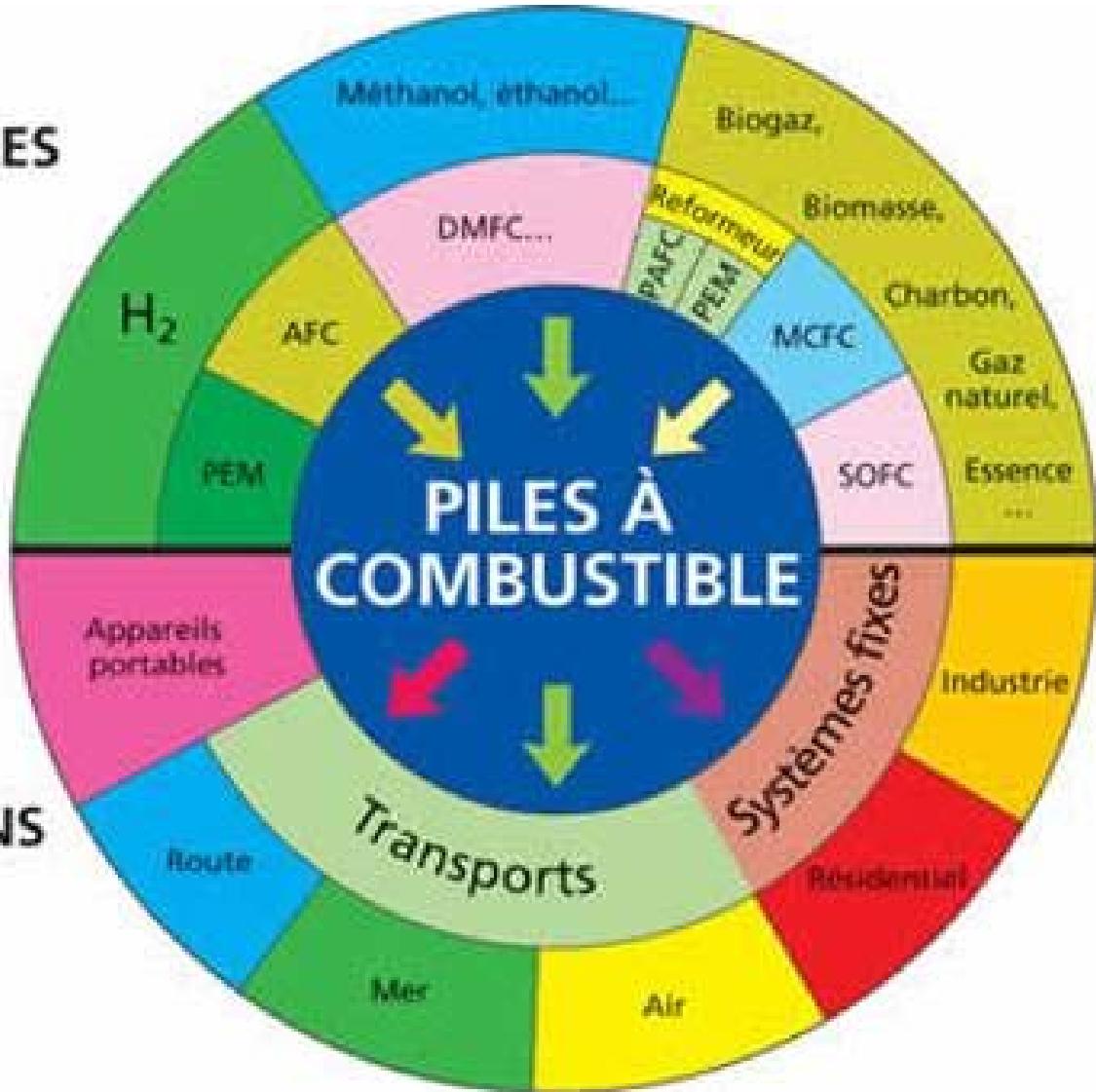
# Les Piles à Combustible



## COMBUSTIBLES



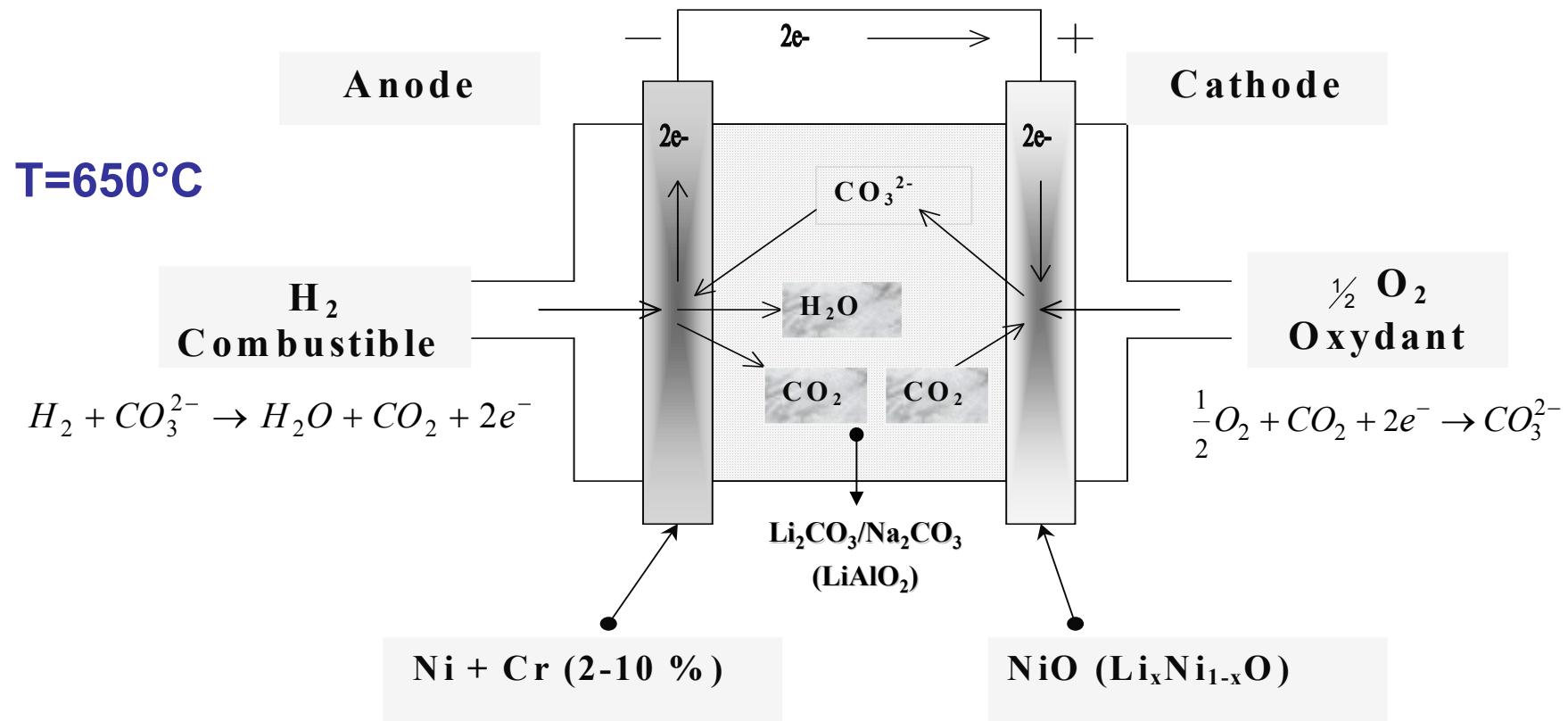
## APPLICATIONS



# 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

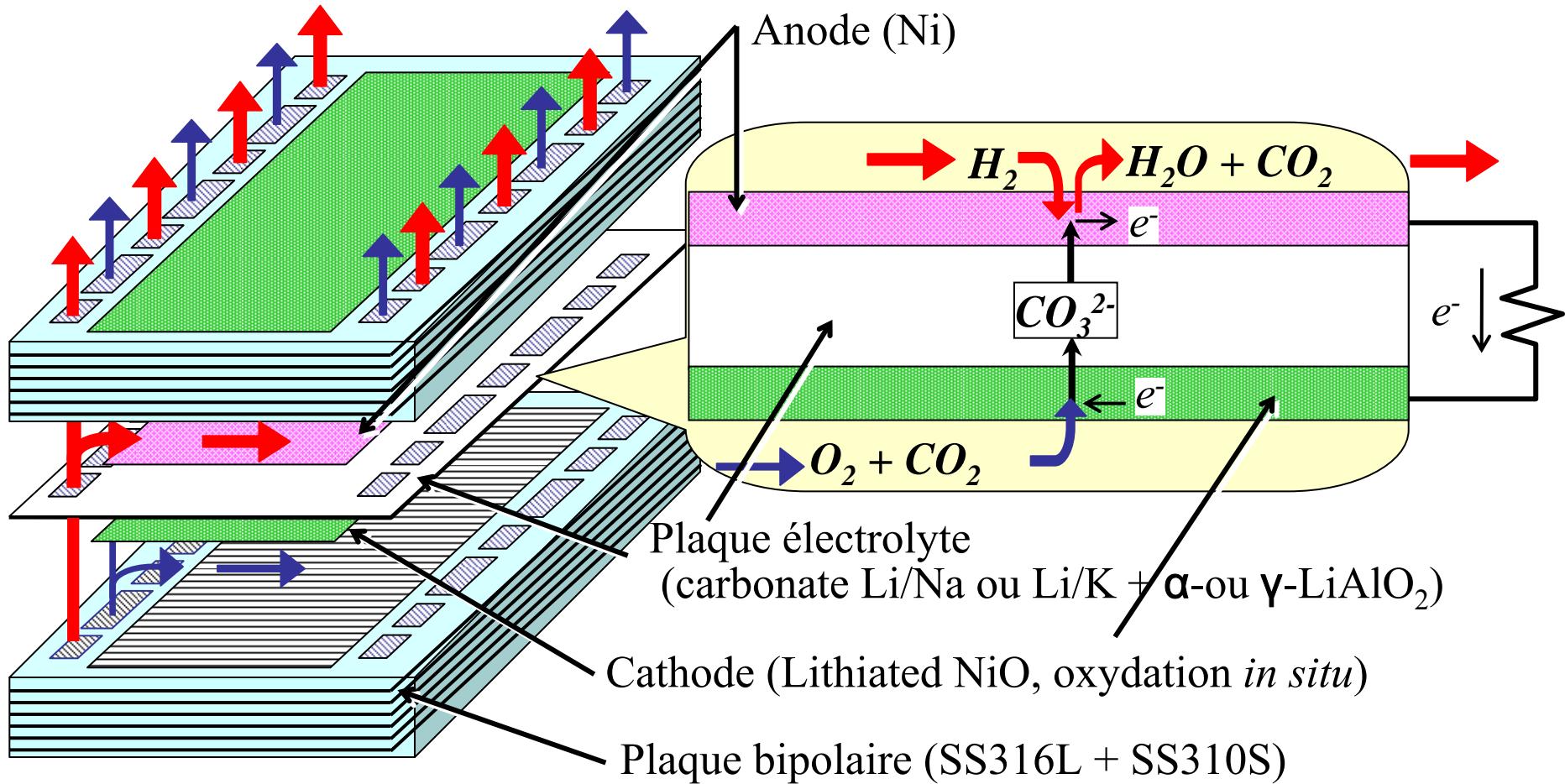


Réaction globale



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

# Empilement MCFC

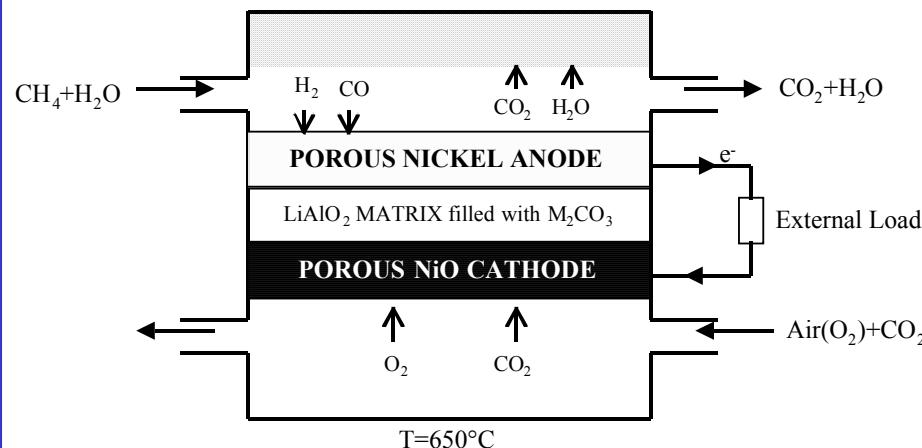


# BREF HISTORIQUE DES MCFC

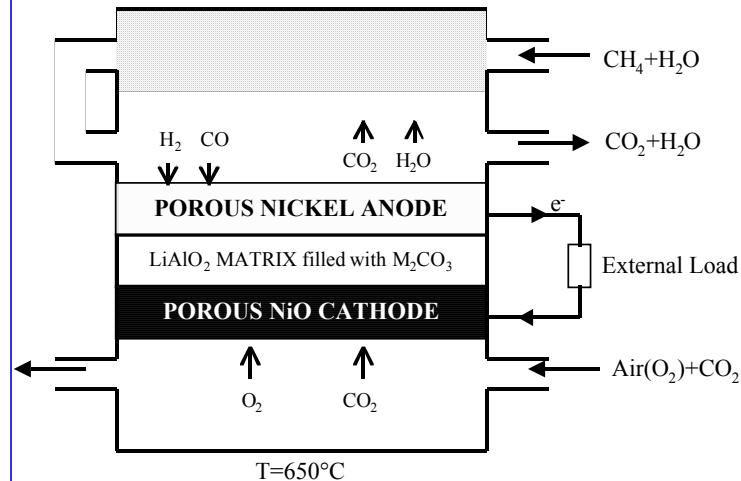
- **1<sup>ère</sup> cellule 1921**
- **BROERS (années 1950) : premiers développements : anode de Ni,  $(\text{Li}+\text{Na}+\text{K})\text{CO}_3^{2-}$  / MgO**
- **1965 : utilisation de  $\text{LiAlO}_2$  : de plusieurs centaines d'heures à 12 000 h de fonctionnement**
- **Ralentissement dans les années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

# Différentes techniques de reformage du gaz naturel

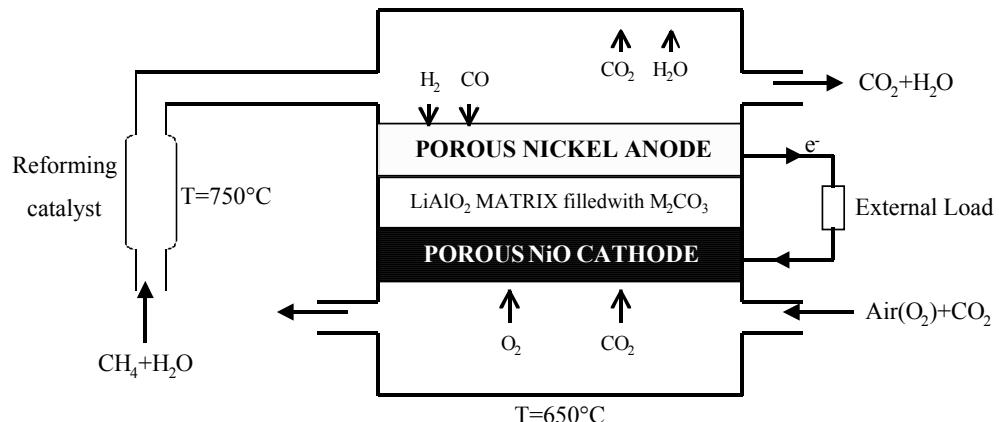
## DIRECT INTERNAL REFORMING



## INDIRECT INTERNAL REFORMING



## EXTERNAL REFORMING



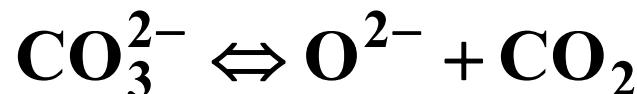
# Electrolyte et matrice support

- 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  $\alpha$ - et  $\beta$ - $\text{LiAlO}_2$  bon substitut.

# Equilibre d'autodissociation



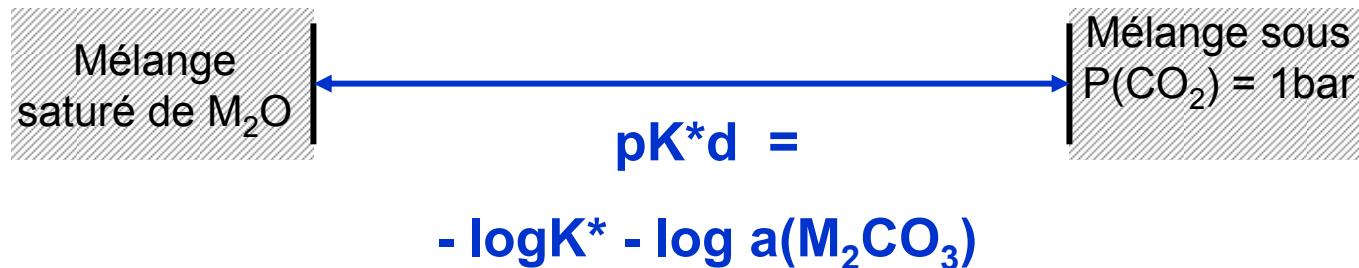
où (l), (s) et (g) représentent les phases liquide, solide et gazeuse, respectivement. La dissociation ionique étant très importante en milieu fondu, cet équilibre peut aussi s'exprimer sous forme ionique :



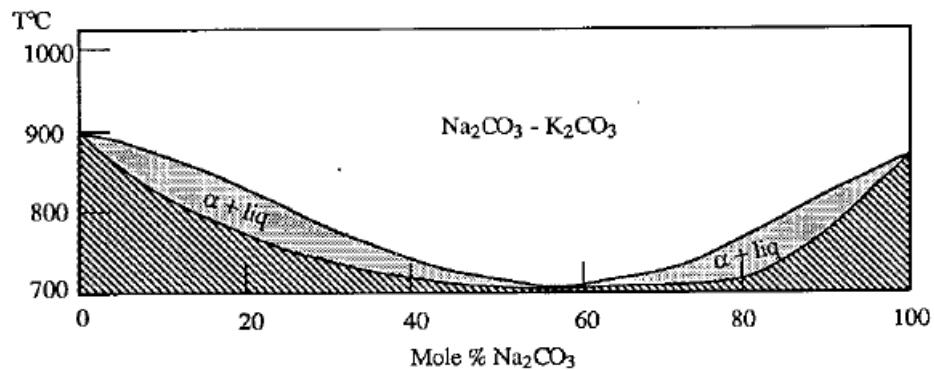
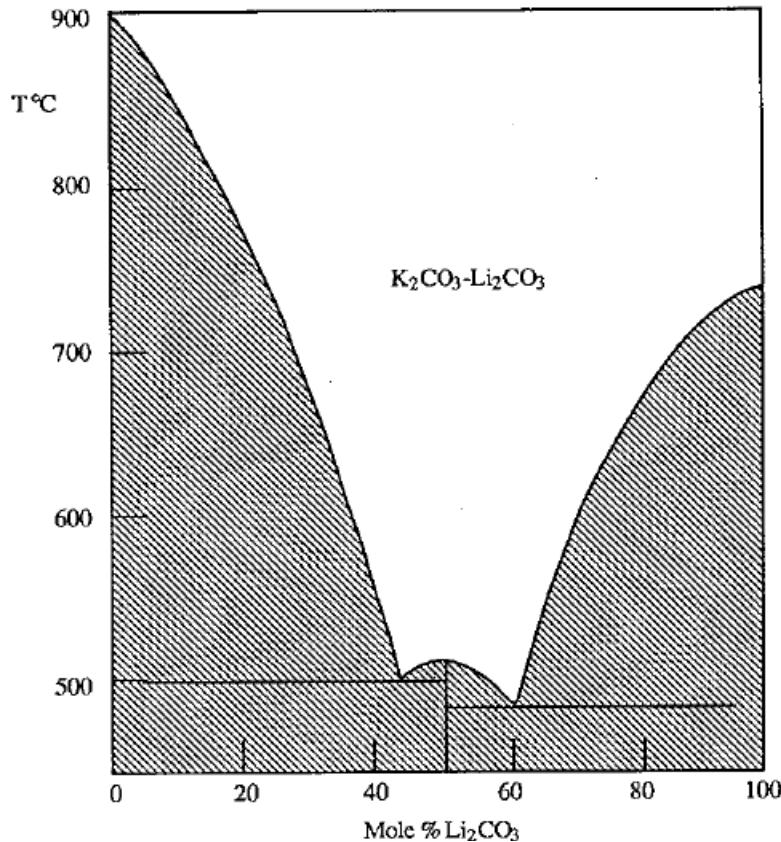
Constante d'équilibre :

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

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.



# Diagrammes de phases



# Diagrammes de phases

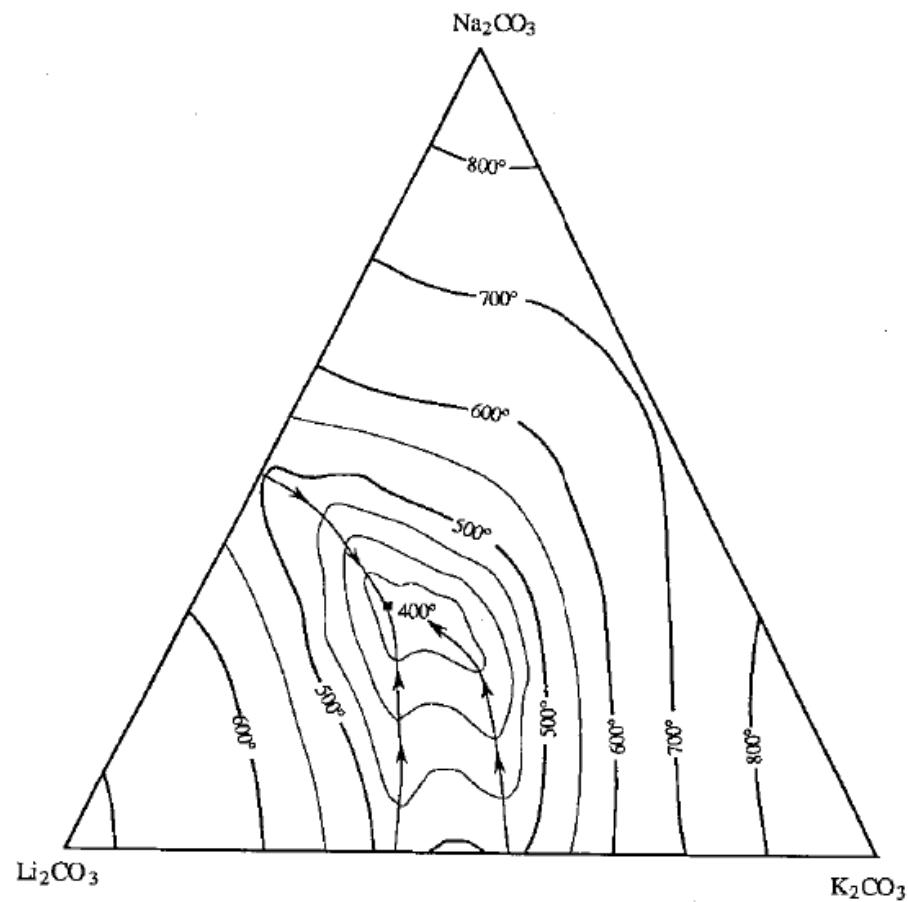
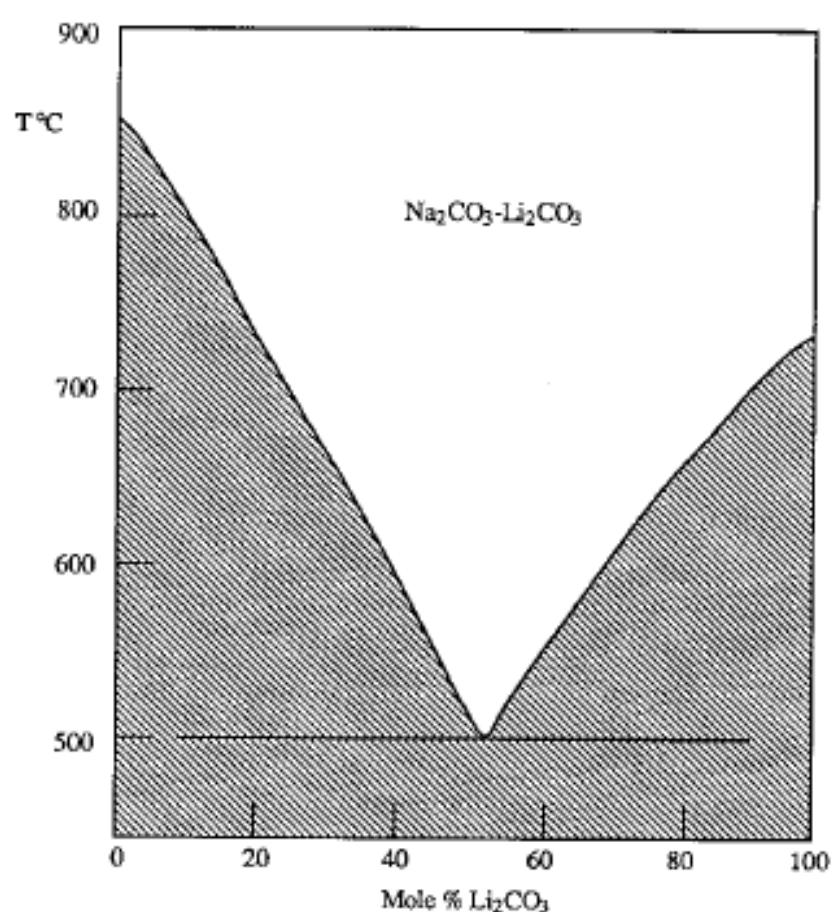
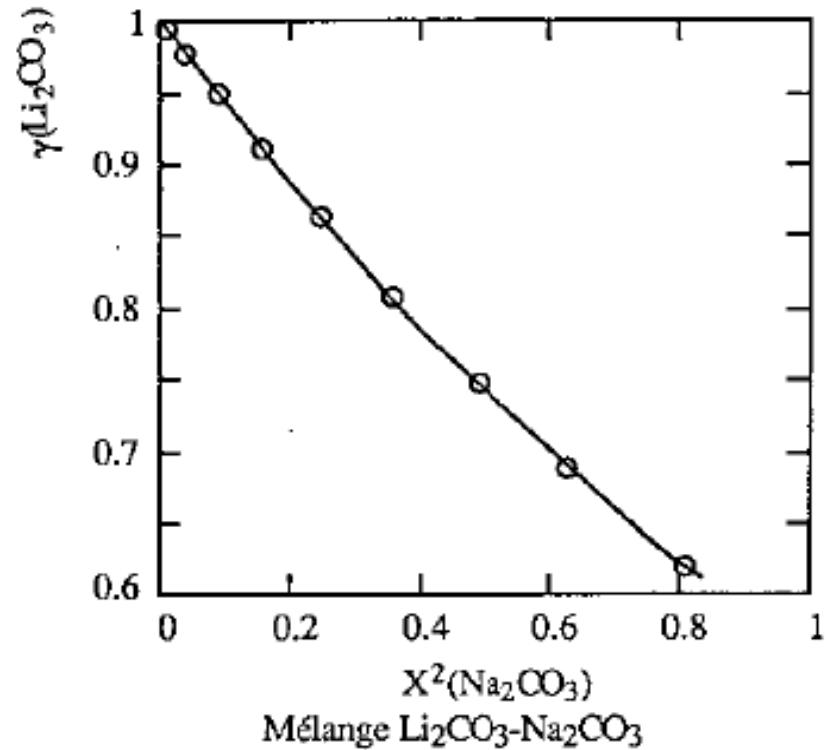
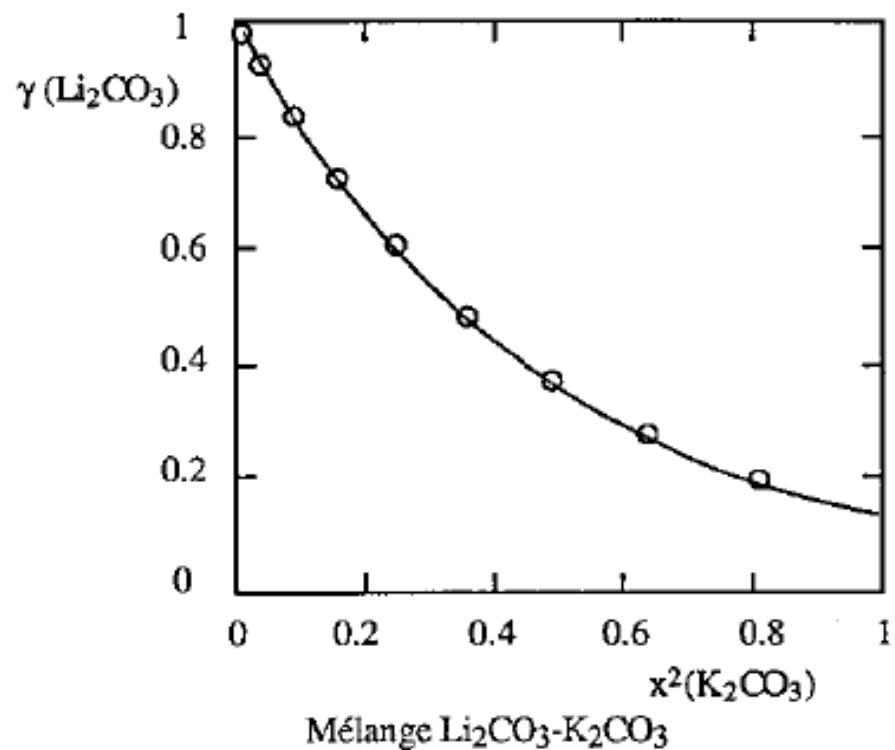


Figure (I-II-1): Diagrammes de phase des principaux mélanges de carbonate alcalins d'après [39 et 40]

$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$

**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	?
LiKC <sub>s</sub> 10	(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 $^{-1}$ )	$\Delta G_f(\text{MO}_2)$ (kJ. mol $^{-1}$ )	$\Delta G_f(\text{M}_2\text{O}_2)$ (kJ. mol $^{-1}$ )
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 superoxyde ≈      Stabilité peroxyde ↑

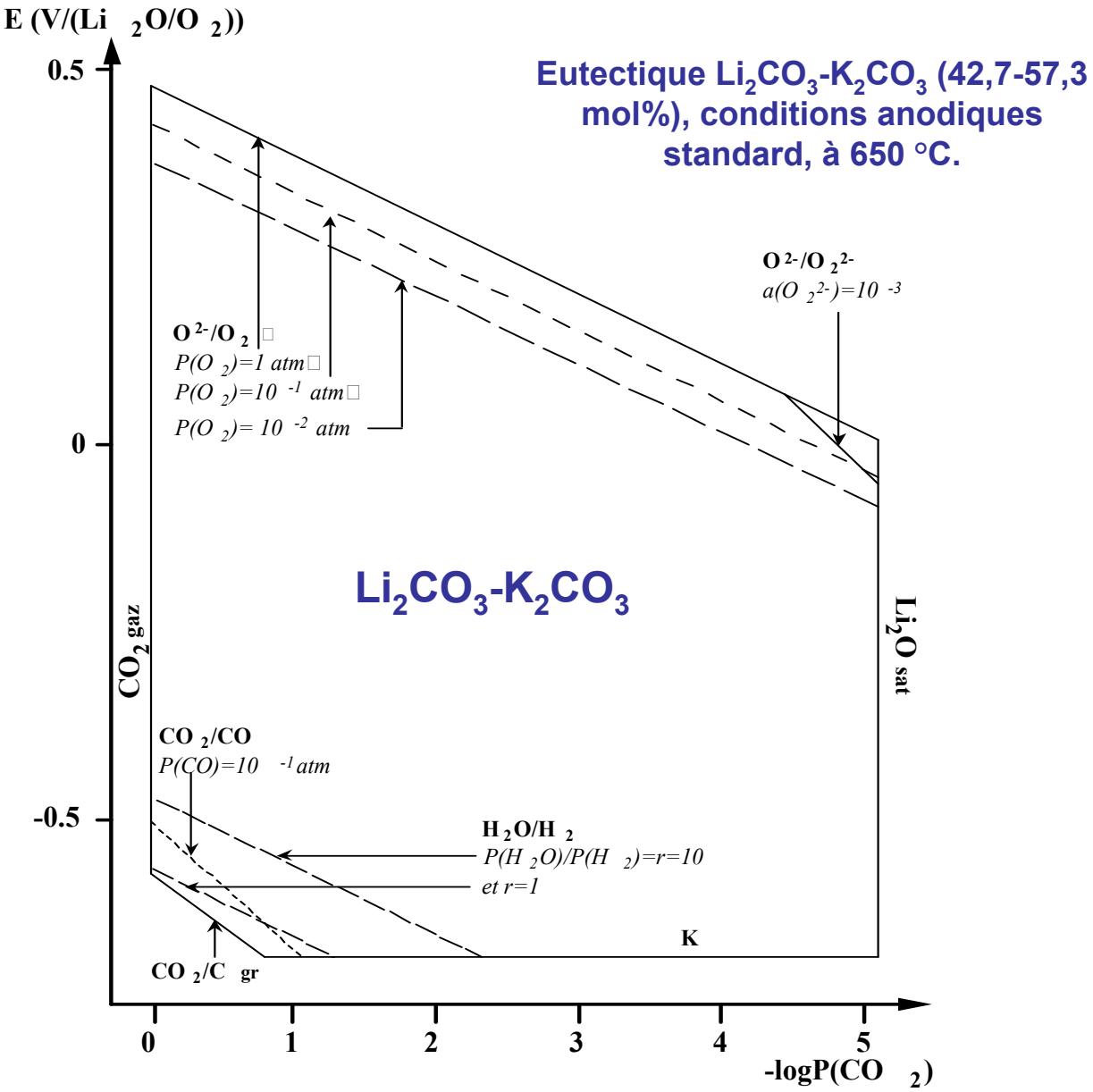
mélange	LiK	LiK Rb 5	LiK Rb 10	LiK Cs 10
$\langle R_{\text{ion}} \rangle$ (pm)	95.22	97.9	100.6	102.7
Solubilité mol ppm	3.85	7	8-9	?

[1]: liquid ; [2]: gaz ; [3]: at 600°C

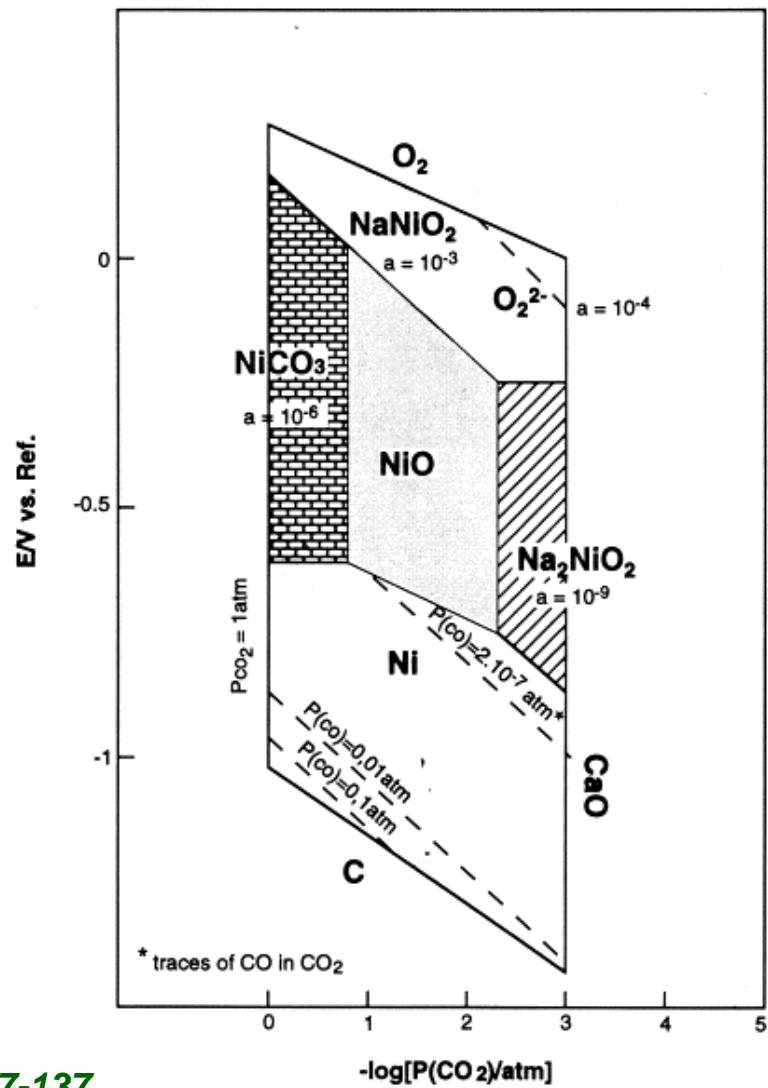
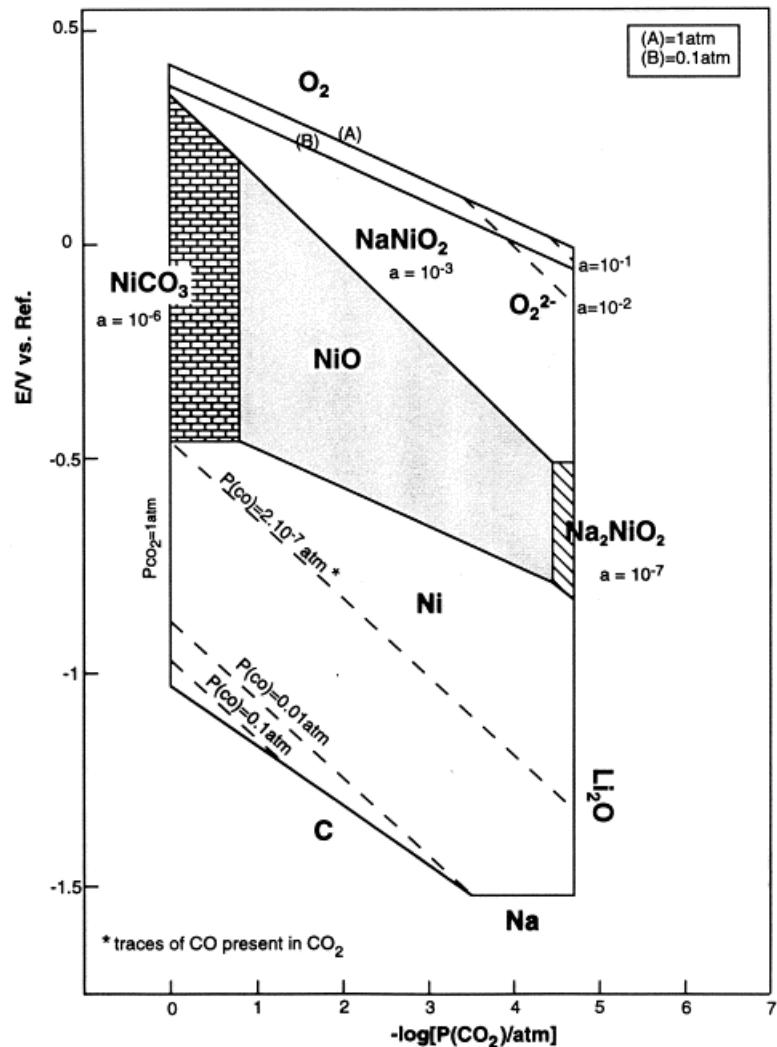
# Propriétés physico-chimiques des eutectiques Li-Na et Li-K à 650°C

Parameters	Li-Na (52-48)	Li-K (62-38)
Conductivity S/cm	2.4	1.65
Surface tension mN/m	243	217
Density g/cm3	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)

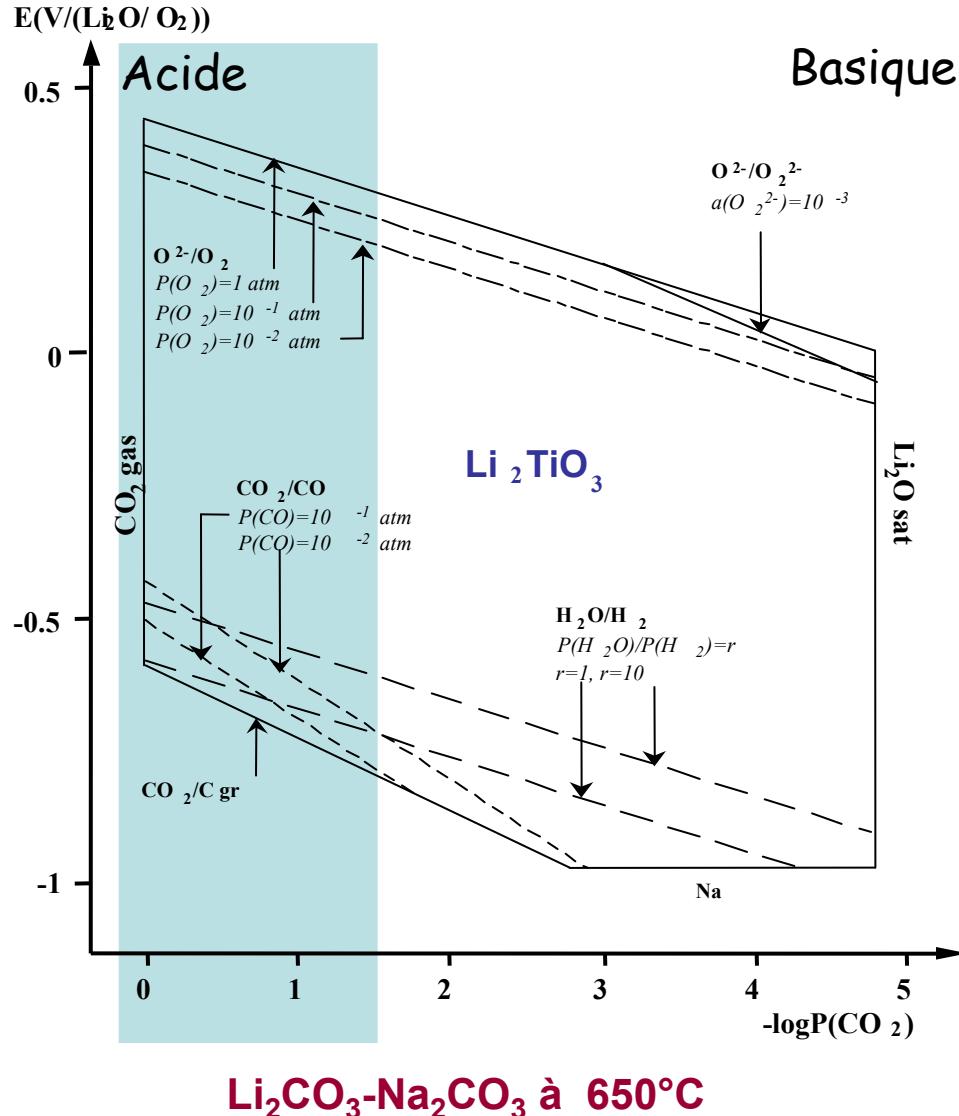


# Effet de l'ajout de $\text{CaCO}_3$ sur les diagrammes potentiel-oxoacidité de l'eutectique Li-Na

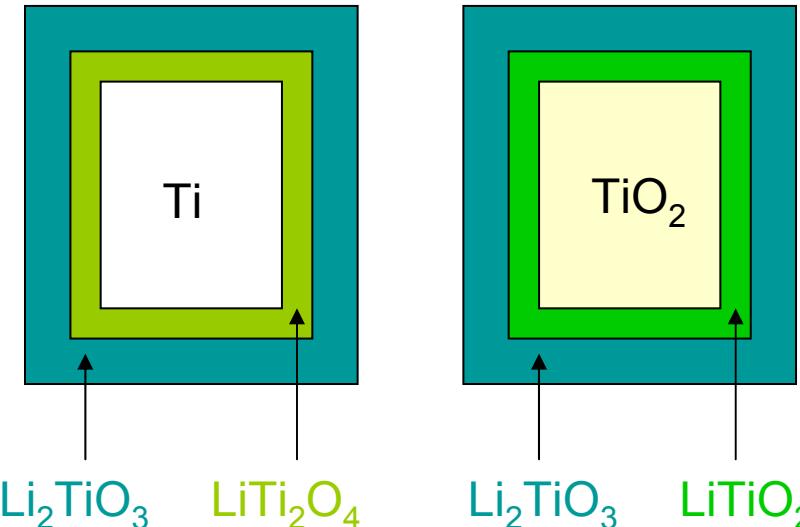


M. Cassir et al; J. Electroanal. Chem., 452 (1998) 127-137

# Prévisions thermodynamiques



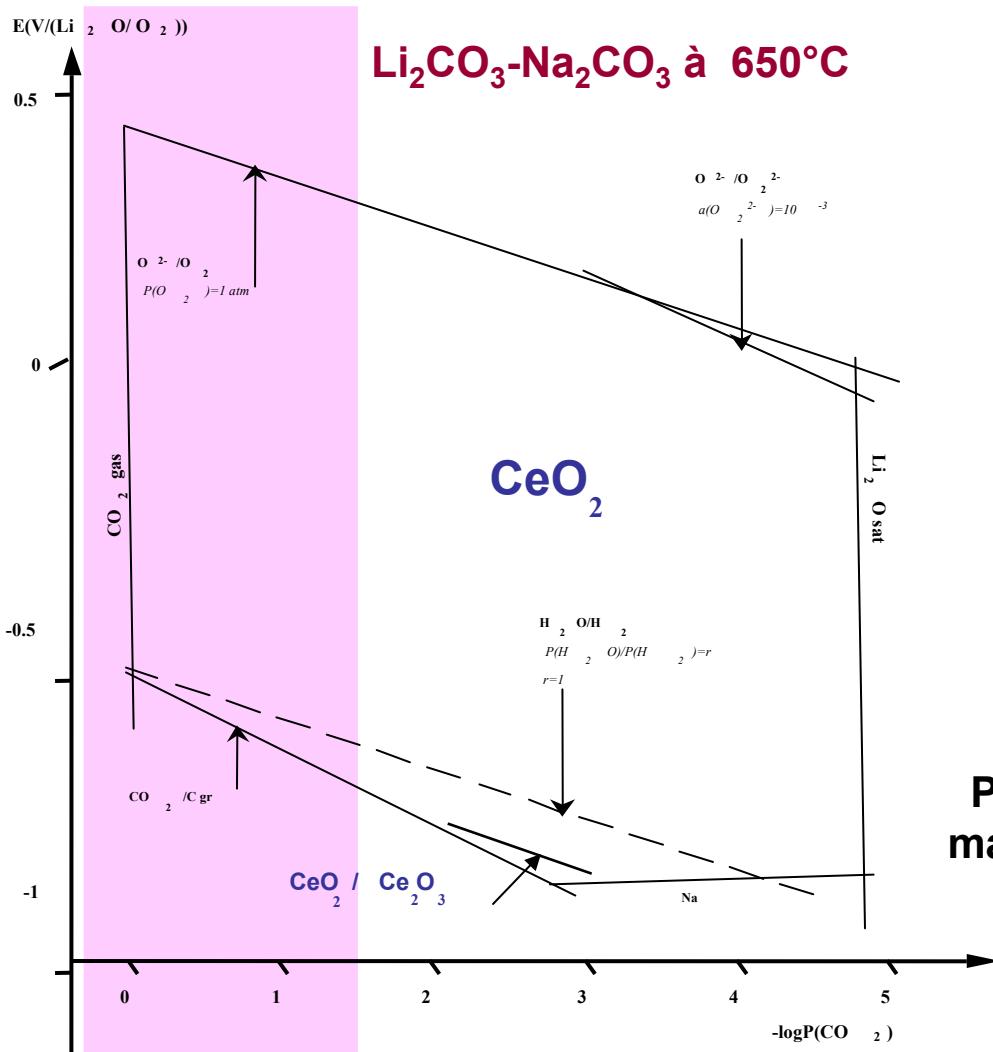
Basique



Parmi 12 espèces de  
Ti, seul  $Li_2TiO_3$  est  
stable

Solubilité <  $10^{-4}$  mol/kg

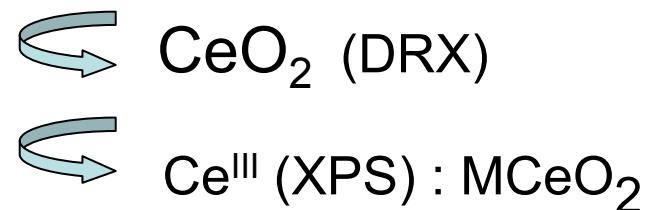
# Prévisions thermodynamiques



*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  $\text{CeO}_2$



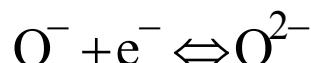
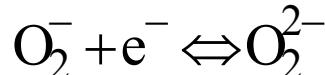
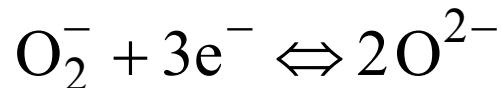
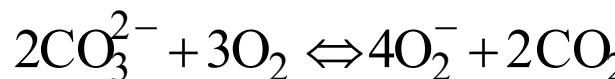
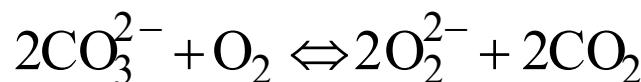
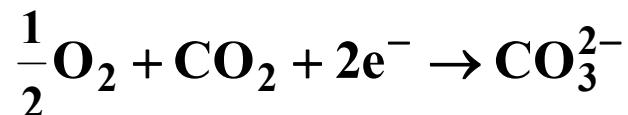
Pas de variation nette de la valence de Ce mais phénomènes électrochim. liés à la non Stoechiométrie et la lithiation.

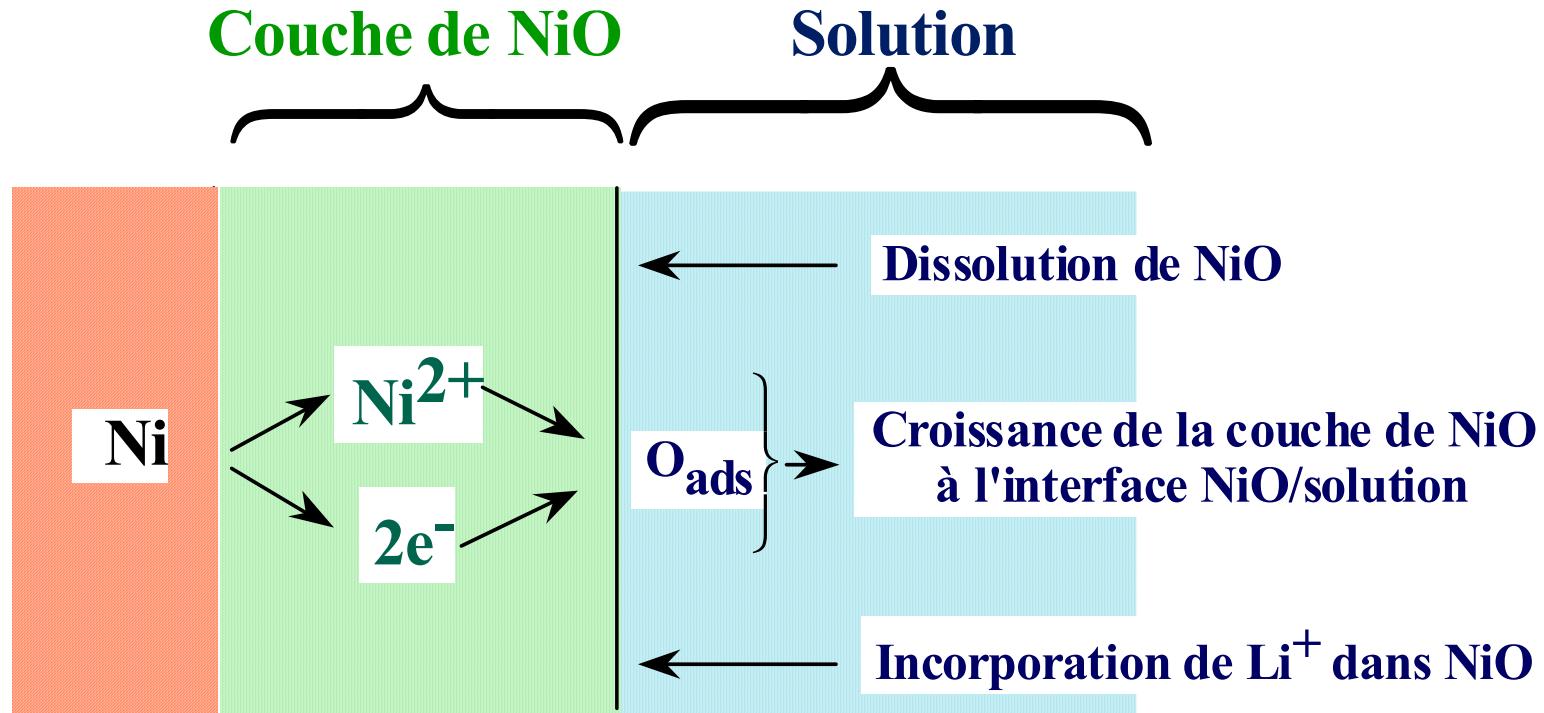
Solubilité :  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/kg

# Cathode

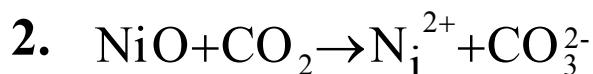
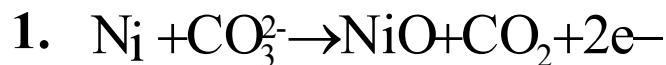
- Conductivité électrique convenable ( $>70 \text{ S cm}^{-1}$ ) ;
- Bonne résistance mécanique ;
- Bonne mouillabilité ;
- Porosité suffisante ;
- Faible solubilité dans les carbonates fondus ;
- Ni oxydé *in situ*, semi-conducteur de type p :  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  ;

## Mécanisme de réduction de l'oxygène air/CO<sub>2</sub> (70:30)



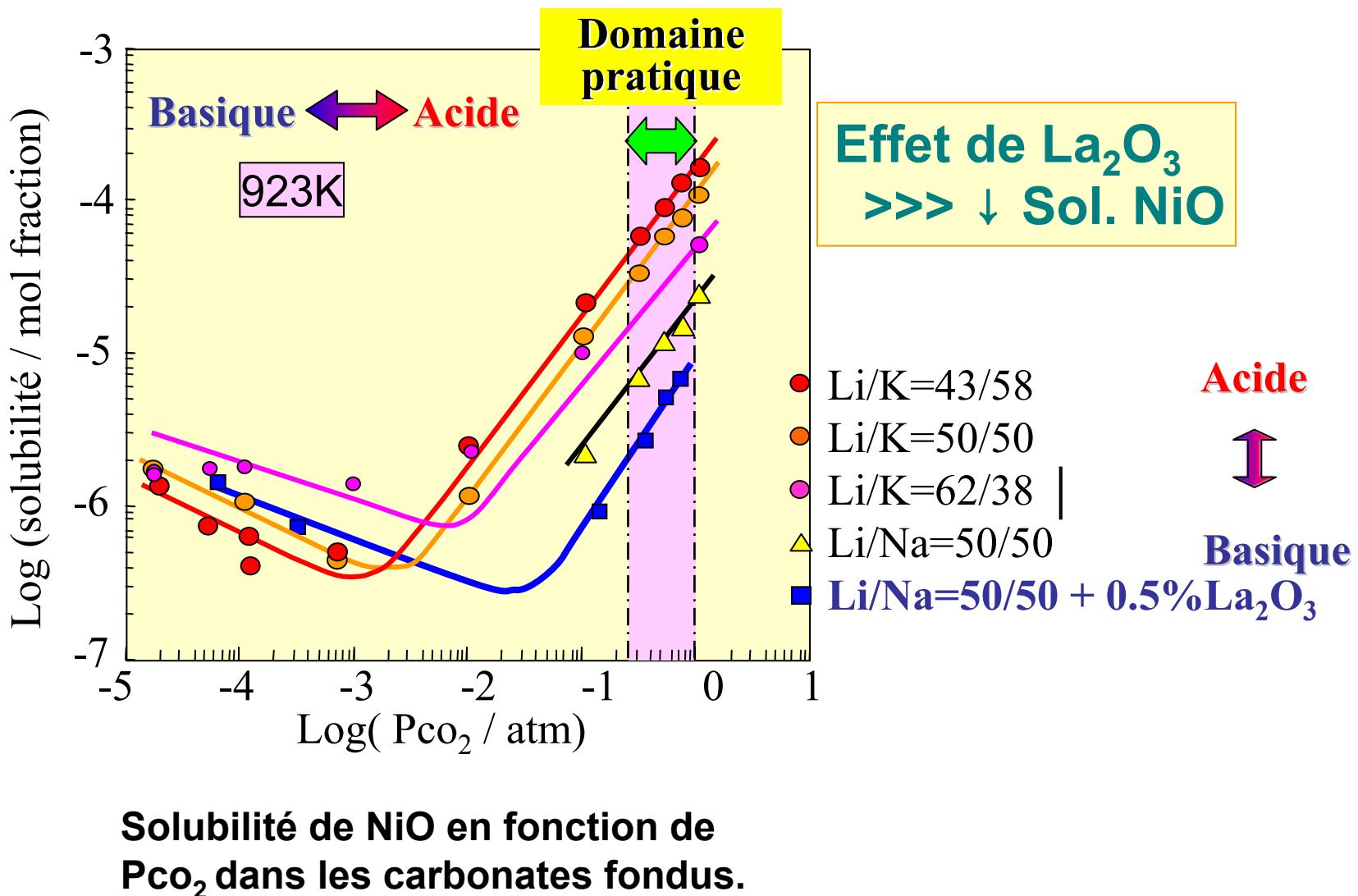


## Cathode des piles MCFC

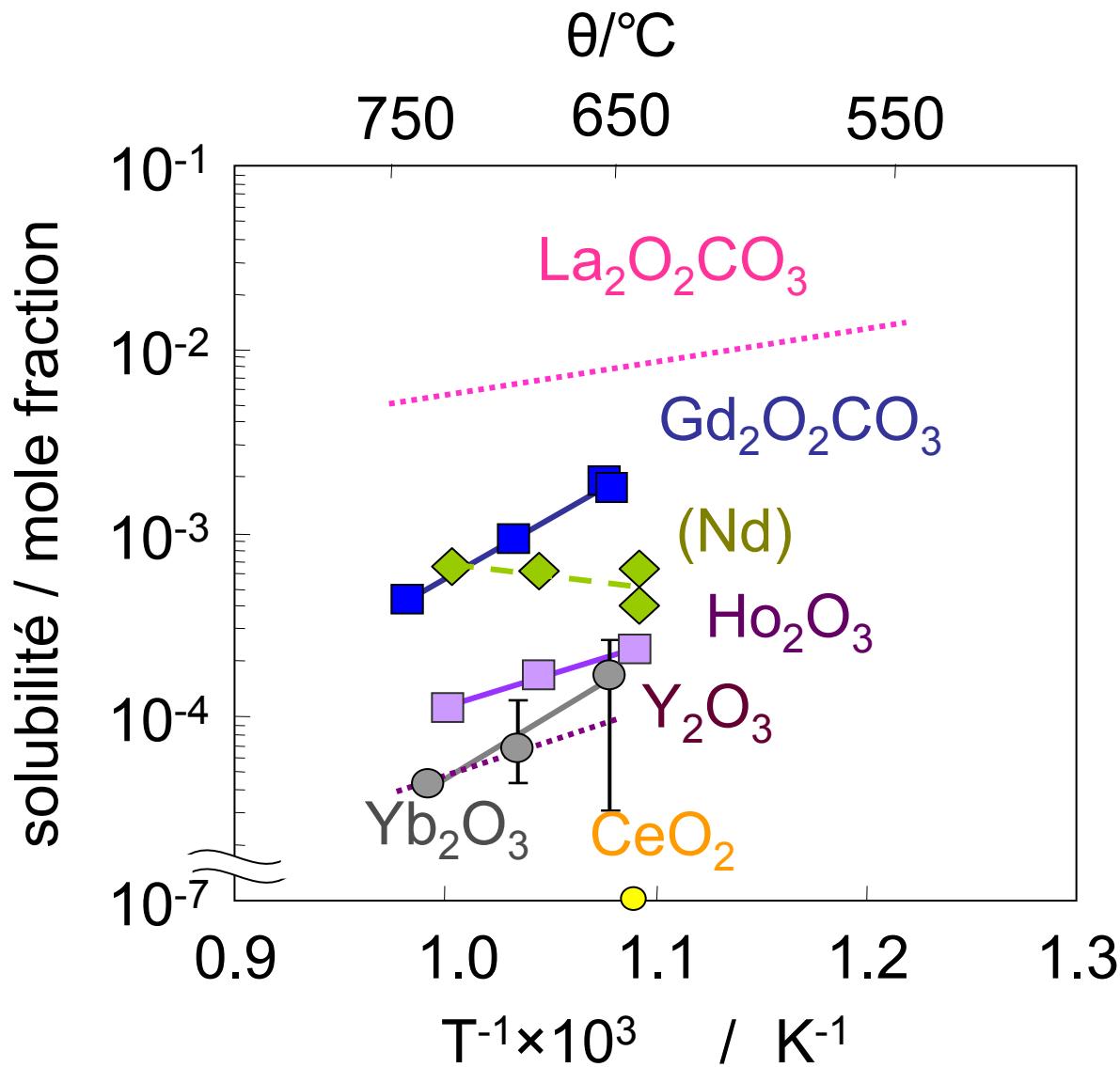


*➤ Diminution de la durée de vie*

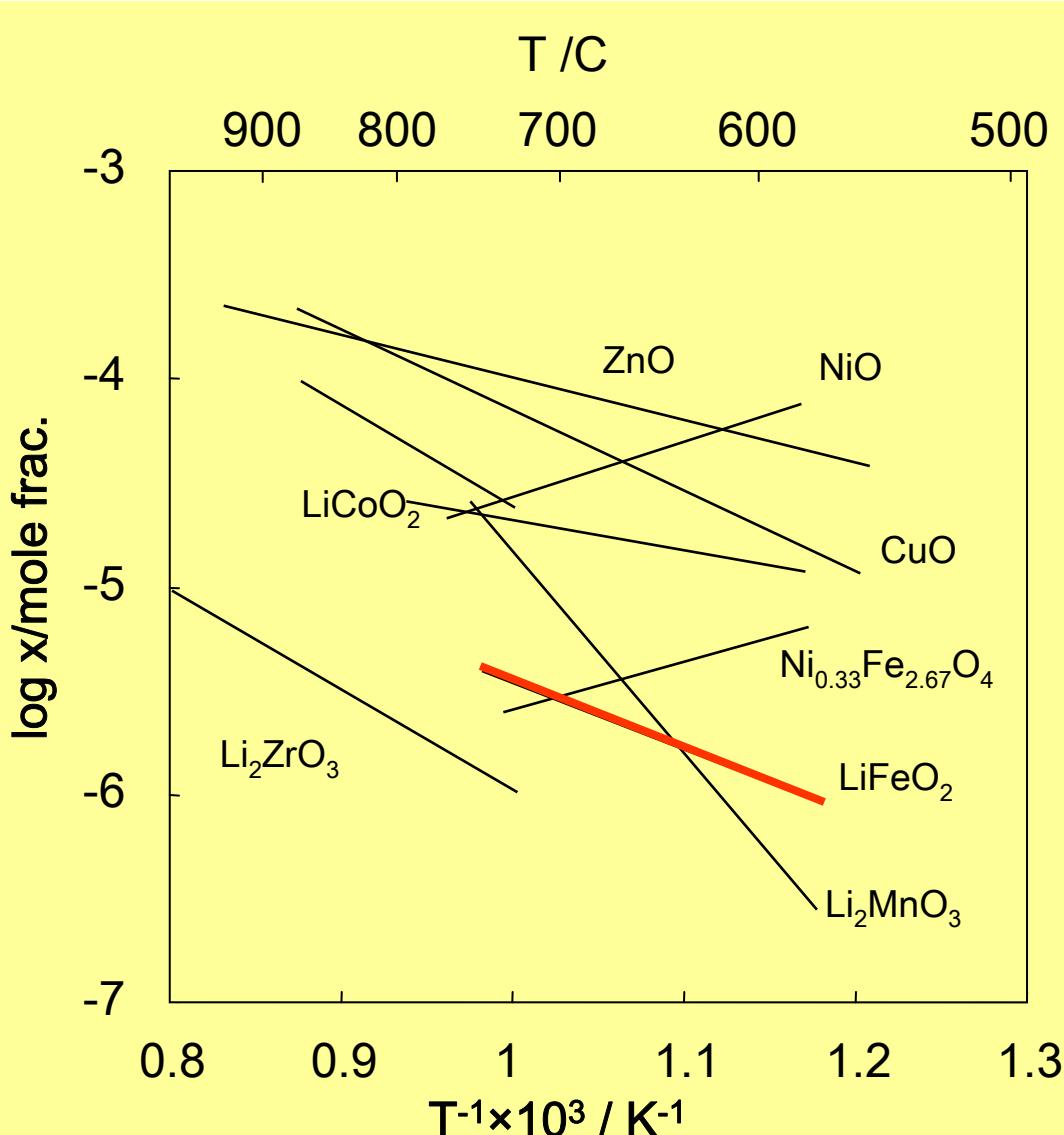
# Solubilité de NiO dans les carbonates fondus



# 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

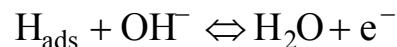
- Cathode de Ni recouverte de dépôts protecteurs : oxydes de cobalt, cérium, titane etc.
- Oxydes simples :  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoO}_3$ ,  $\text{LiCoO}_2$  ;
- $\text{NiO}$  modifié par des terres rares, par  $\text{ZnO}$ , par  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$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

# Anode

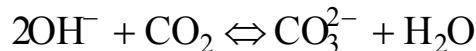
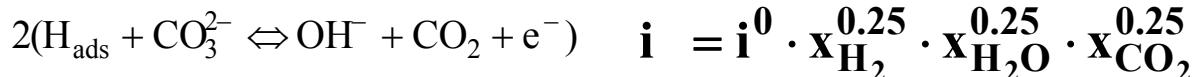
- conductivité électrique convenable ( $100 \text{ S cm}^{-1}$ ) ;
- bon électrocatalyseur de l'oxydation de  $\text{H}_2$  (ou combustible) ;
- bonne résistance mécanique ;
- rôle de barrière gazeuse et de réservoir et d'électrolyte ;
- Bonne mouillabilité ;
- porosité suffisante (55 à 70 %) ;
- Ni 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 :**  $\text{H}_2 \Leftrightarrow 2\text{H}_{\text{ads}}$



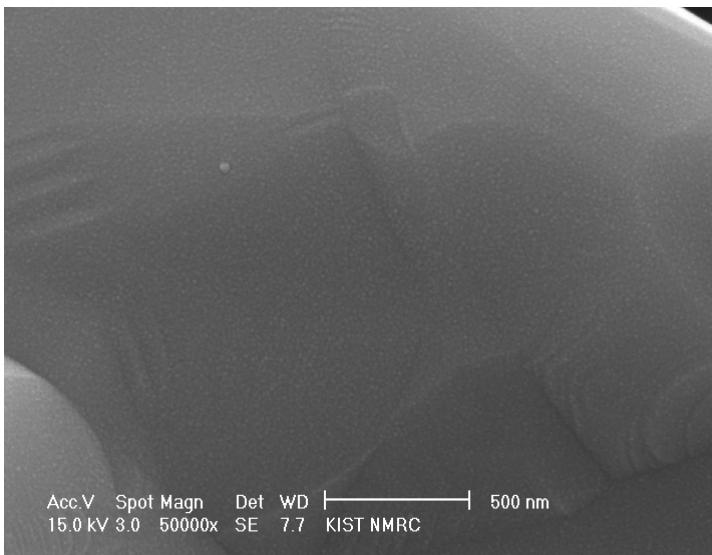
**Jewulski & Suski :**  $\text{H}_2 \Leftrightarrow 2\text{H}_{\text{ads}}$



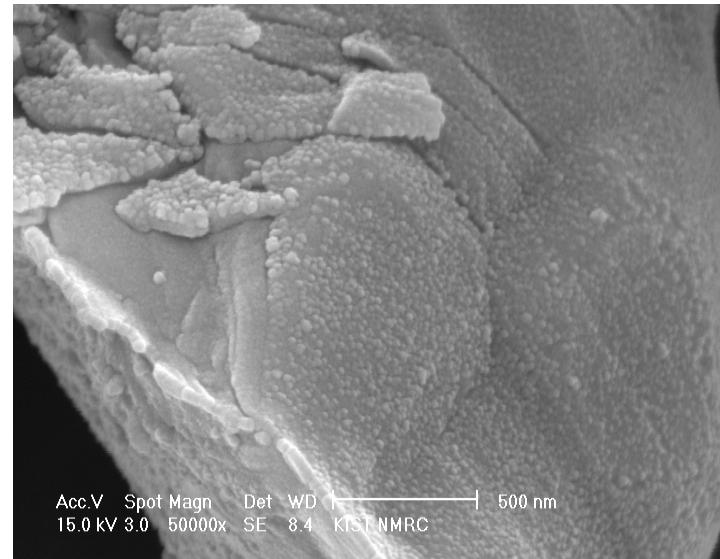
# CeO<sub>2</sub> piège à S pour protéger Ni ?

Adsorbant de S

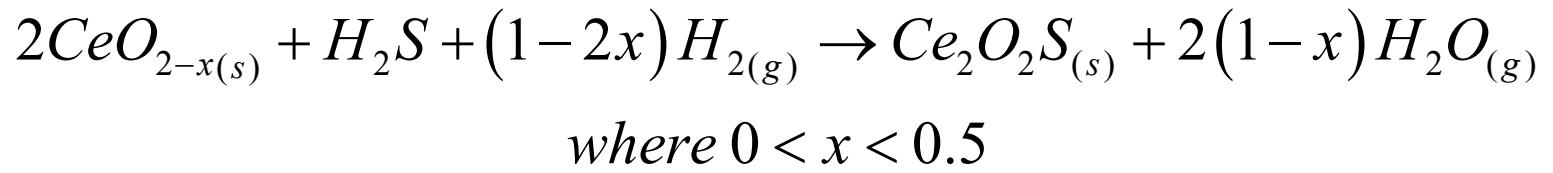
Film de CeO<sub>2</sub>



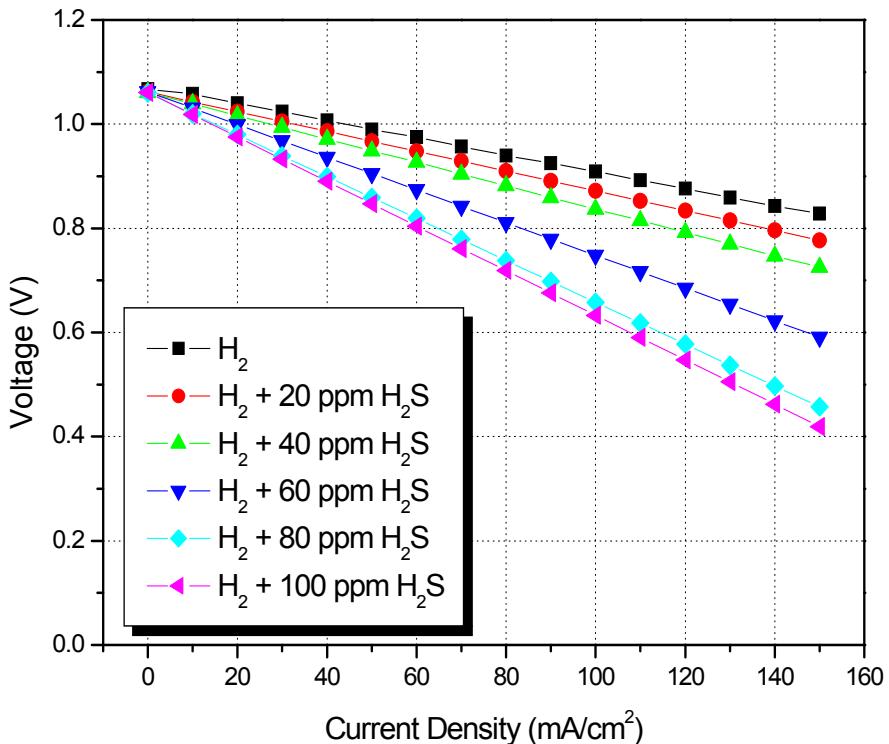
Ni10Cr



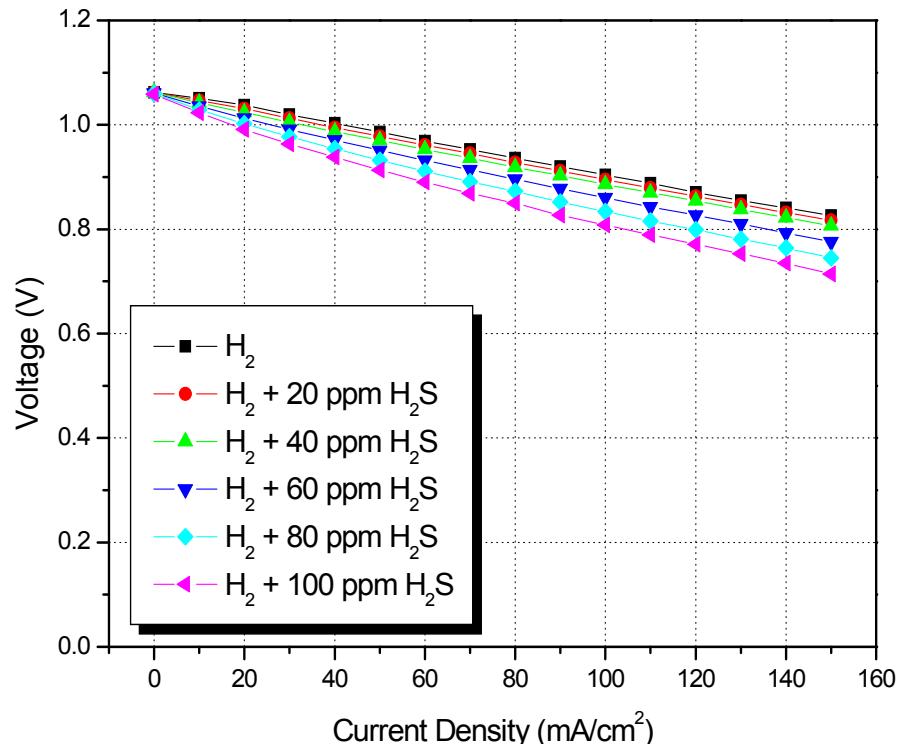
CeO<sub>2</sub>/Ni10Cr



# Tolérance au soufre

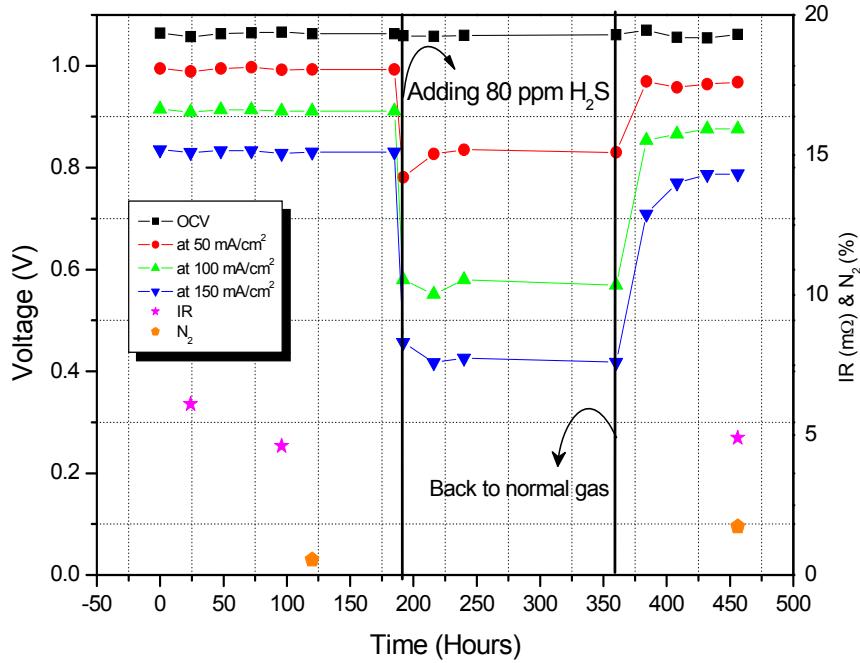


● Ni10Cr

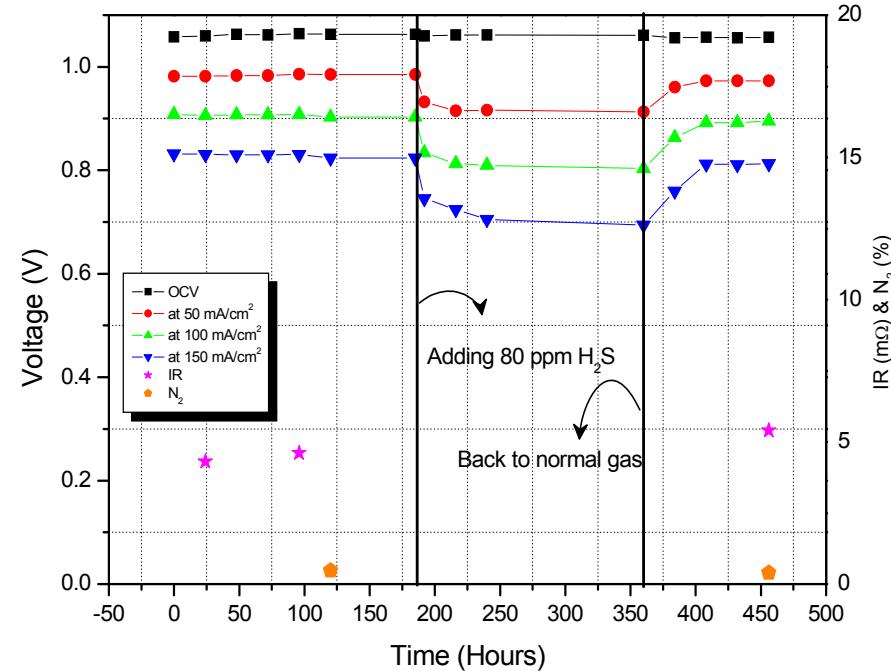


● CeO<sub>2</sub>/Ni10Cr

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



● Ni10Cr



●  $CeO_2/Ni10Cr$

## Autres anodes

- **Matériaux d'anode multicoche de zircone yttrier 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 CeO<sub>2</sub> : bon électrocatalyseur d'oxydation directe de CH<sub>4</sub> ?**

# 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, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ou NiAl ;
- Côté anode : aciers riches en Al, revêtement de Ni (problématique) ou Cu, FeAl, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> ou NiAl ;
- Récemment couche protectrice à base de TiO<sub>2</sub> ou CeO<sub>2</sub>.

# Développement de couches minces



Anode  
Ni + 3% Cr

$Li_2CO_3-Na_2CO_3/LiAlO_2$   
 $Ni^{2+} \rightarrow Ni$  (court-circuit)

Cathode  
 $Li_xNi_{1-x}O \rightarrow \uparrow$



## Couche protectrice de la cathode MCFC

Ni + 3% Cr

$Li_2CO_3-Na_2CO_3/LiAlO_2$

*Couche mince 1 µm*

Ni/NiO



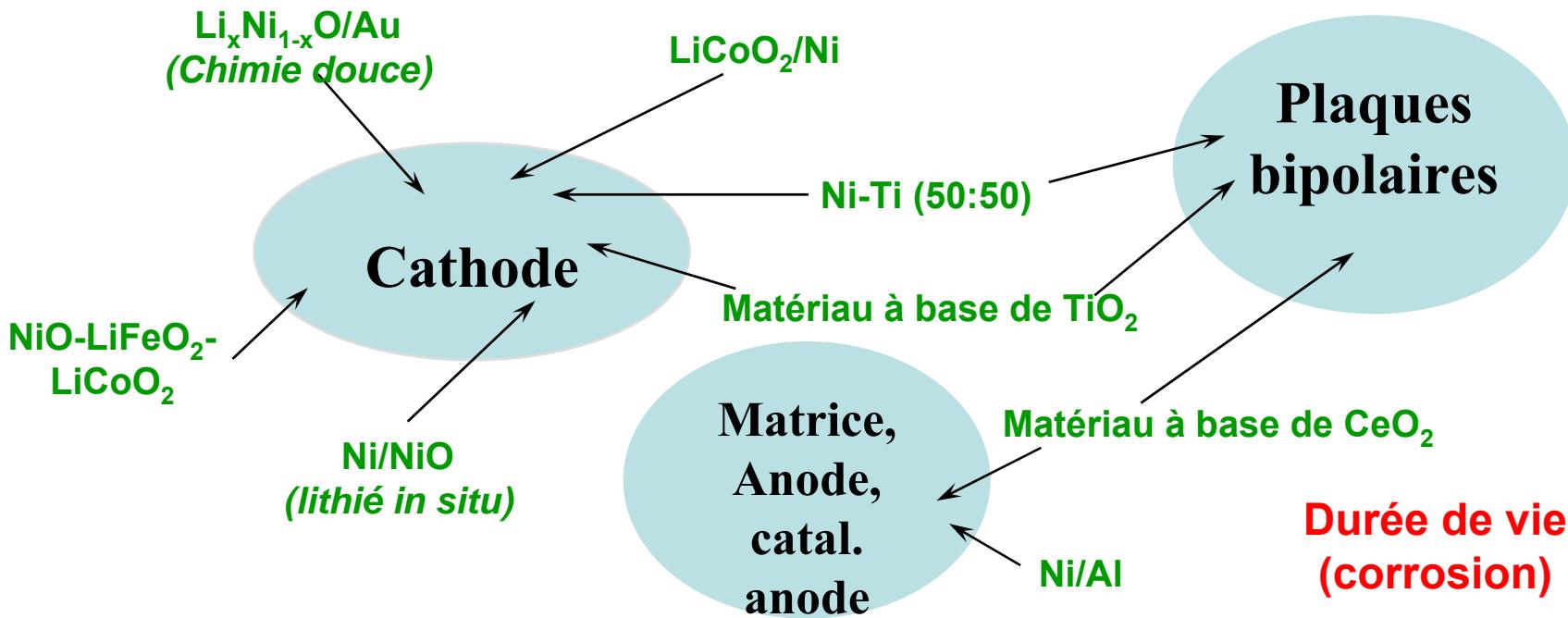
## Couche protectrice des plaques bipolaires

Collecteur de courant

Couche anticorrosive

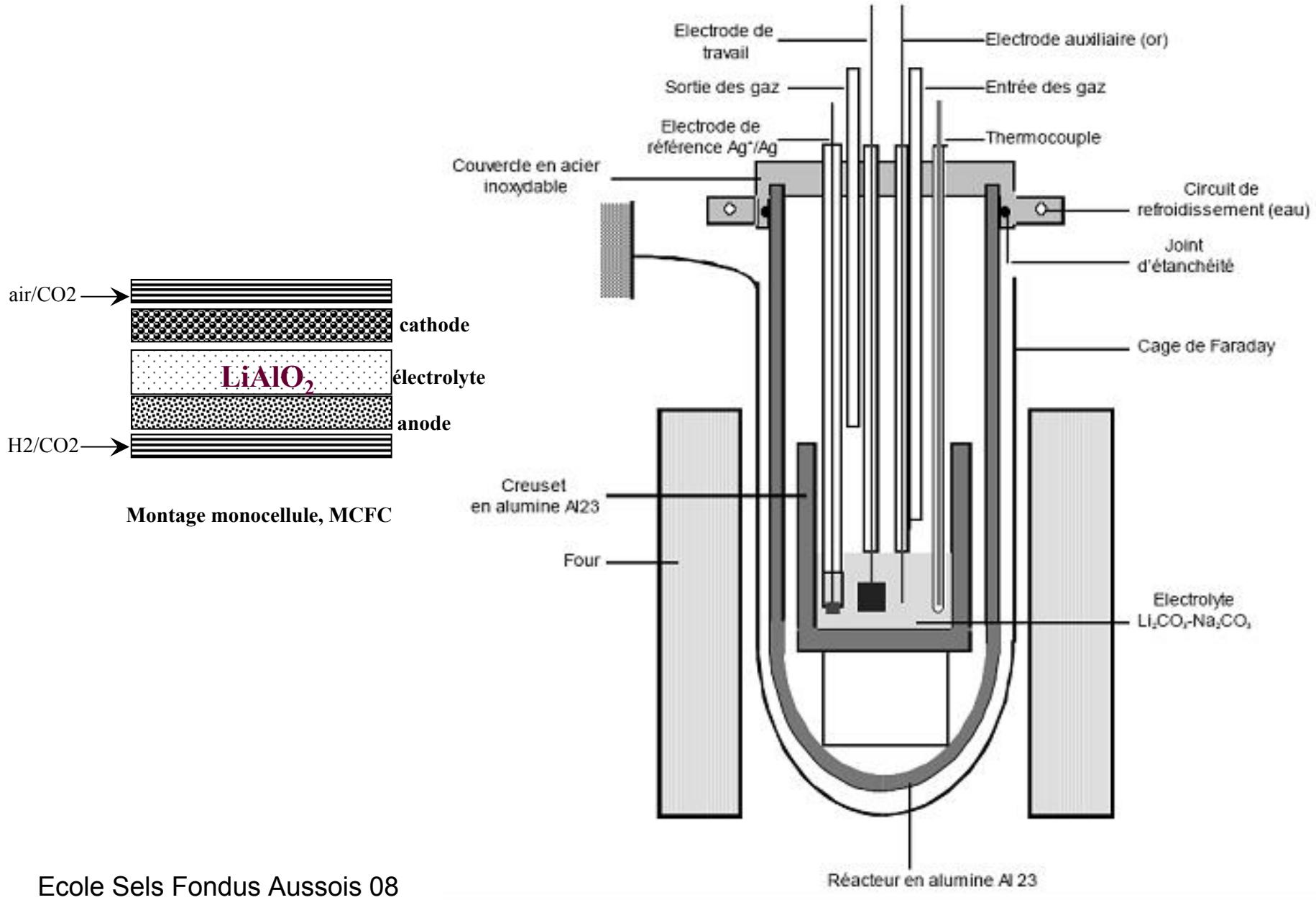
Acier inox

# MCFC 650 °C - Matériaux analysés



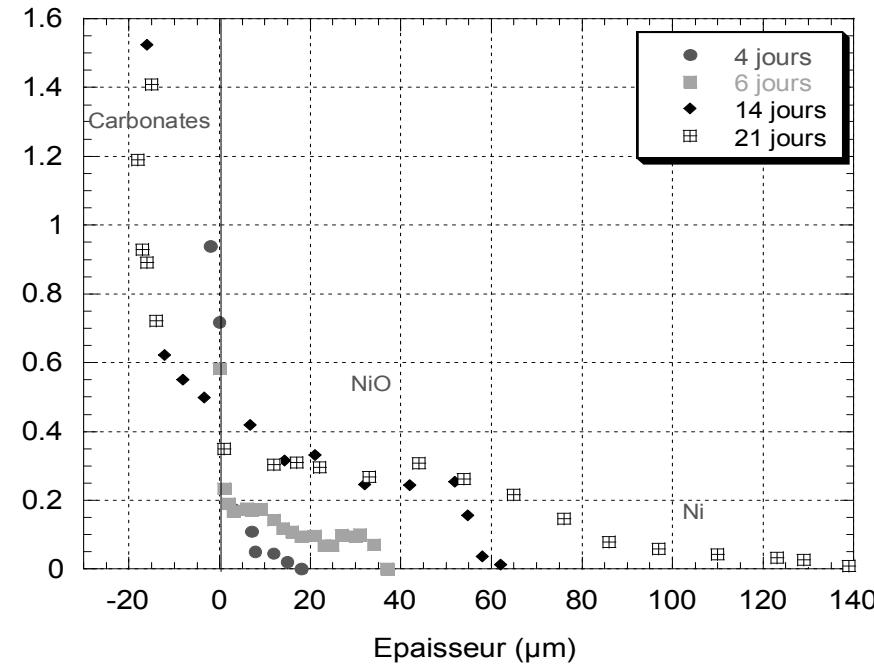
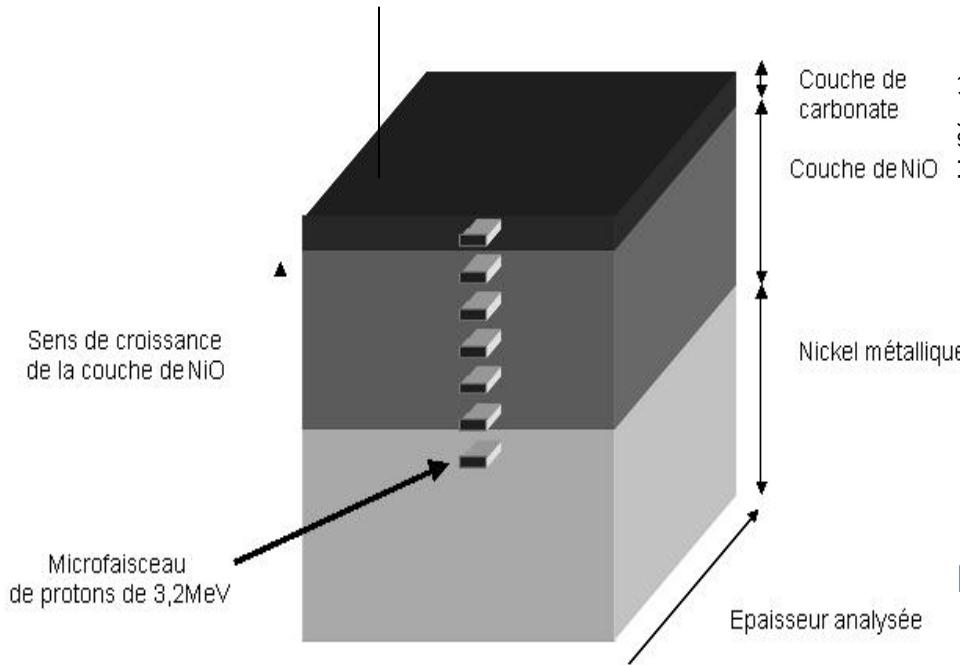
- Revêtements protecteurs en couches minces : cathode, plaques bipolaires et collecteurs de courant
- Nouveaux matériaux : cathode, anode et plaques bipolaires
- Performances (comportement et propriétés électrocatalytiques de la cathode)
- Maîtrise de la composition et de l'oxoacidité du milieu carbonates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

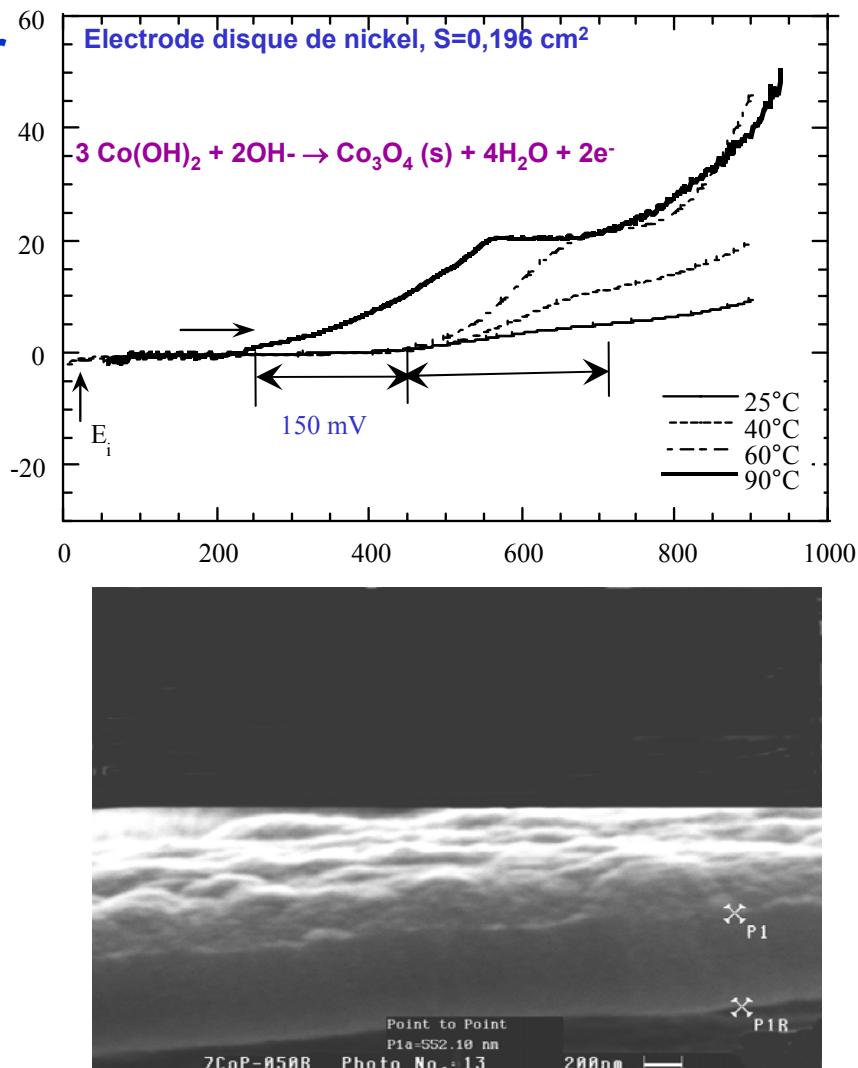


$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$  à  $650^\circ\text{C}$   $P(\text{air})+P(\text{CO}_2) = 0,7+0,3$  atm.  
Microsonde nucléaire :  $\text{H}^+$ , 3,2 MeV,  
Raie Gamma : 478 keV.

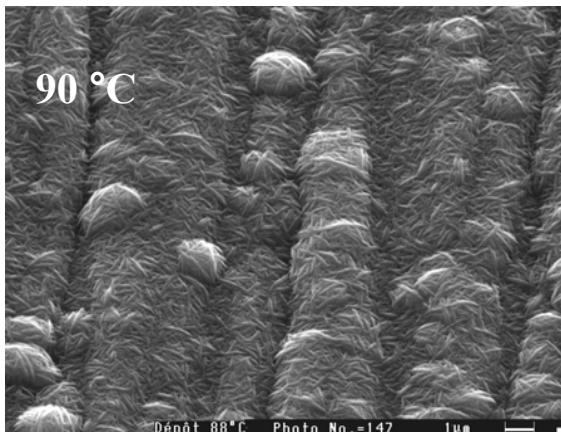
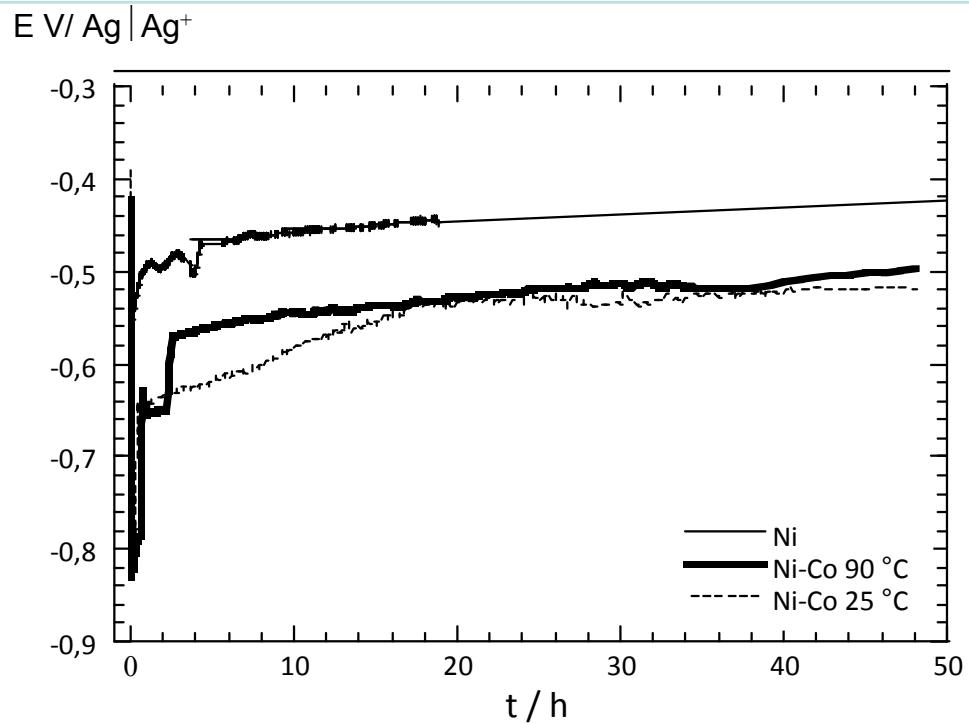
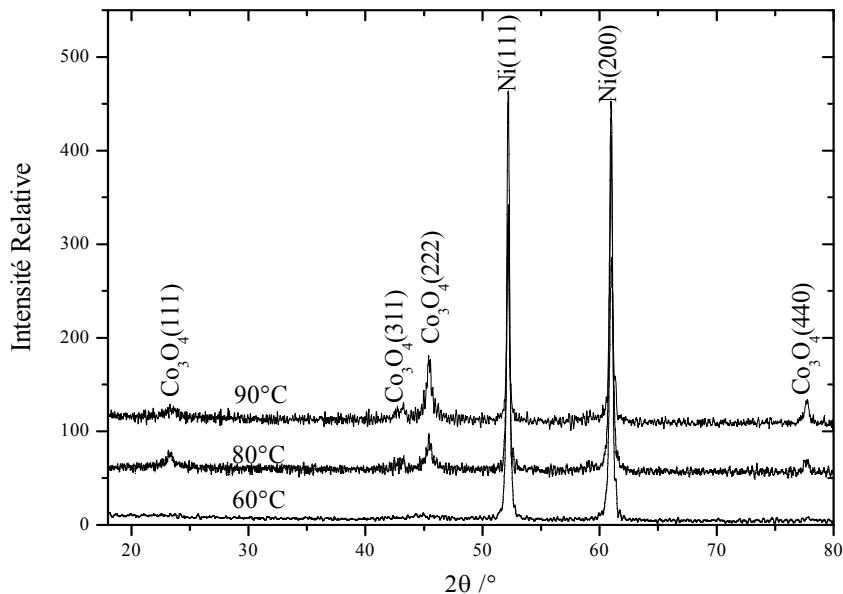


# Revêtements protecteurs ( $\text{LiCoO}_2$ , $\text{CeO}_2$ , $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) pour la cathode des piles MCFC (thèse de Leonardo Mendoza)

- 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
  - Prévision thermo. / données récentes
  - $v_{croissance} \uparrow$  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



- 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

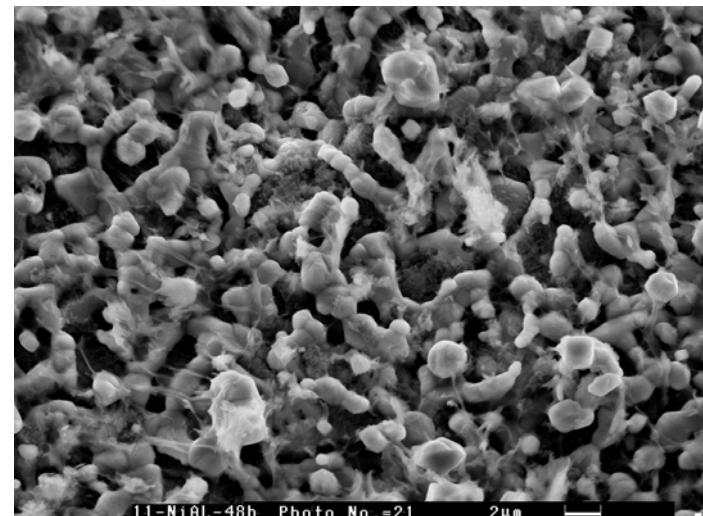
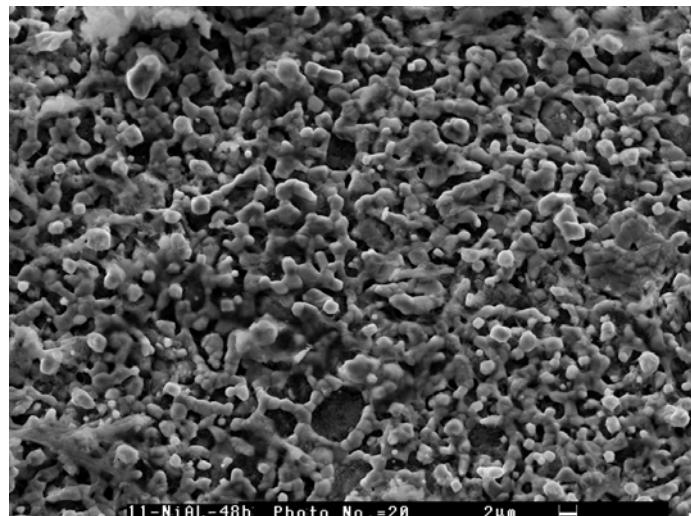
Solubility measurement of Ni by ICP-AES : [Ni]= 1 wt ppm

Morphological study by SEM/EDS

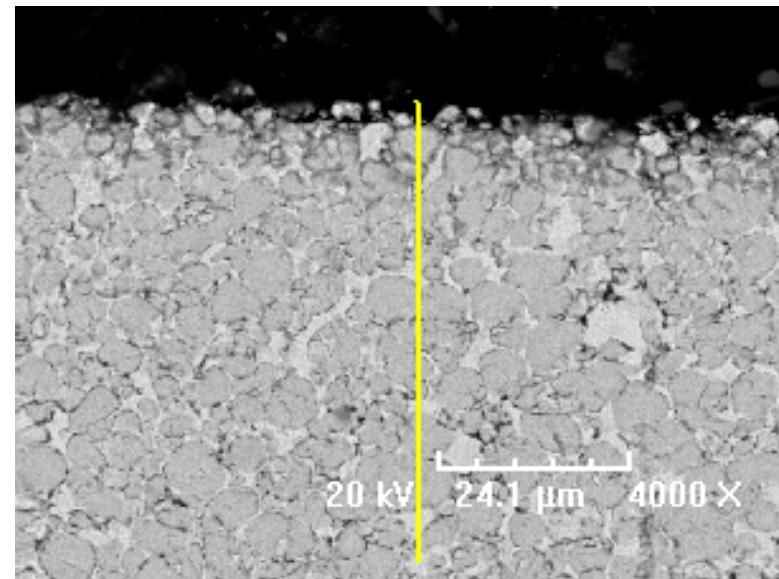
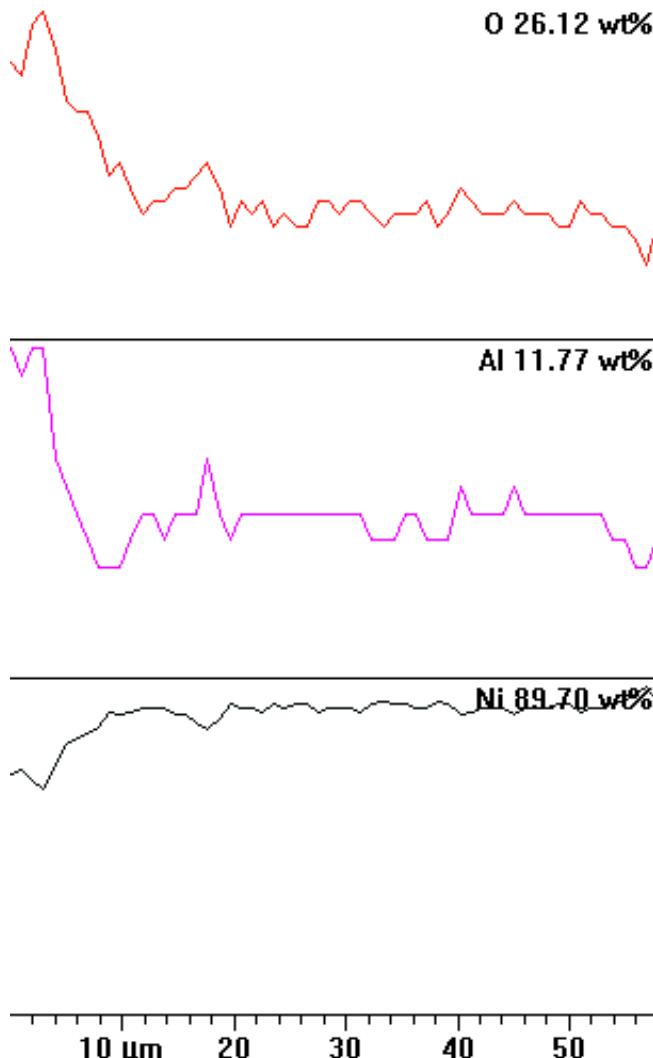
Element	wt. %
Ni	66.4 (94.2)
O	28.1 (0.2)
Al	5.5 (5.7)

x 5000

x 10 000



# SEM/EDS cross section analysis on NiAl pellet



High surface concentration of Al and O

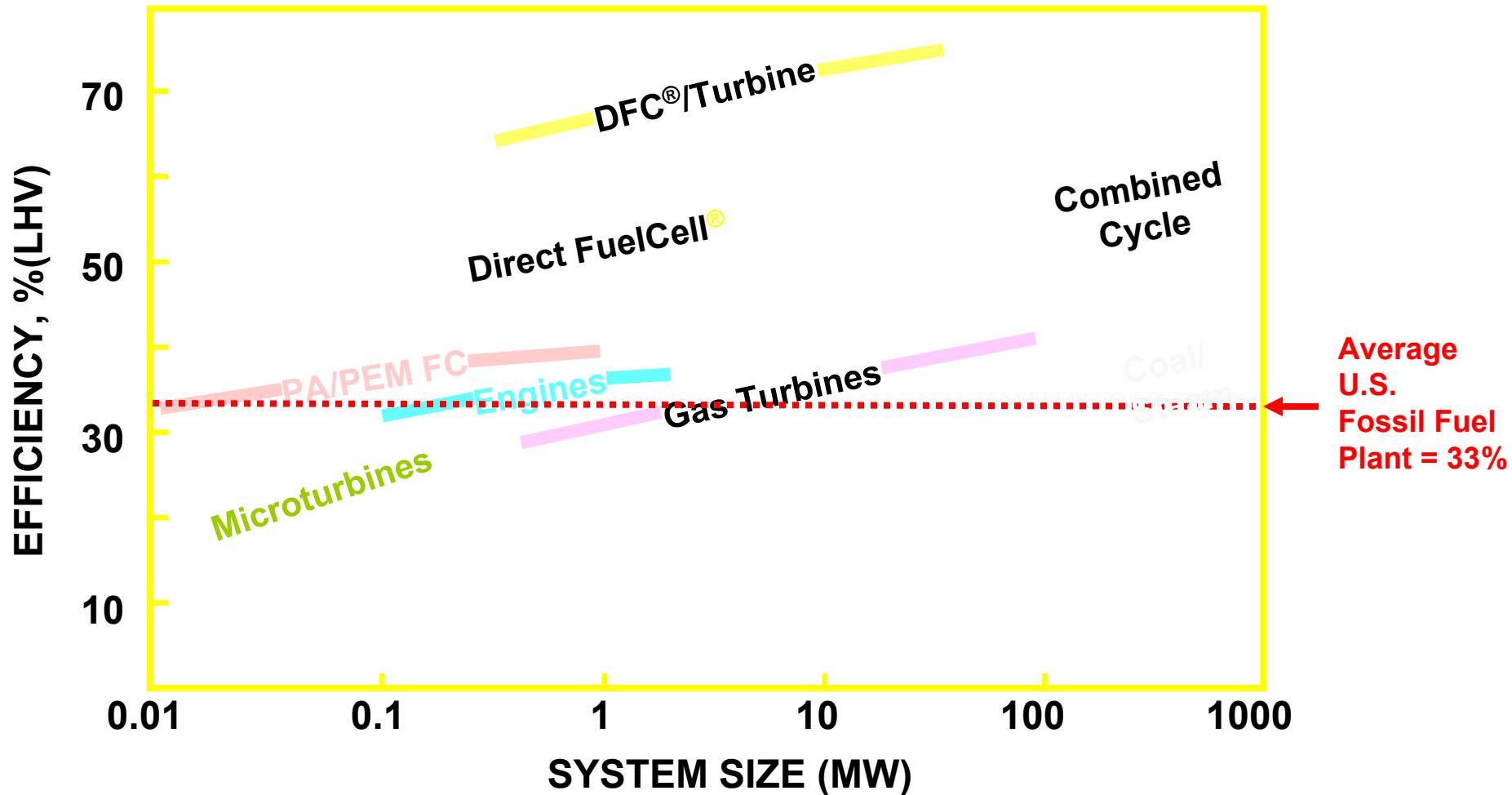
Al more corroded than Ni

**corrosion layer about 10  $\mu\text{m}$  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

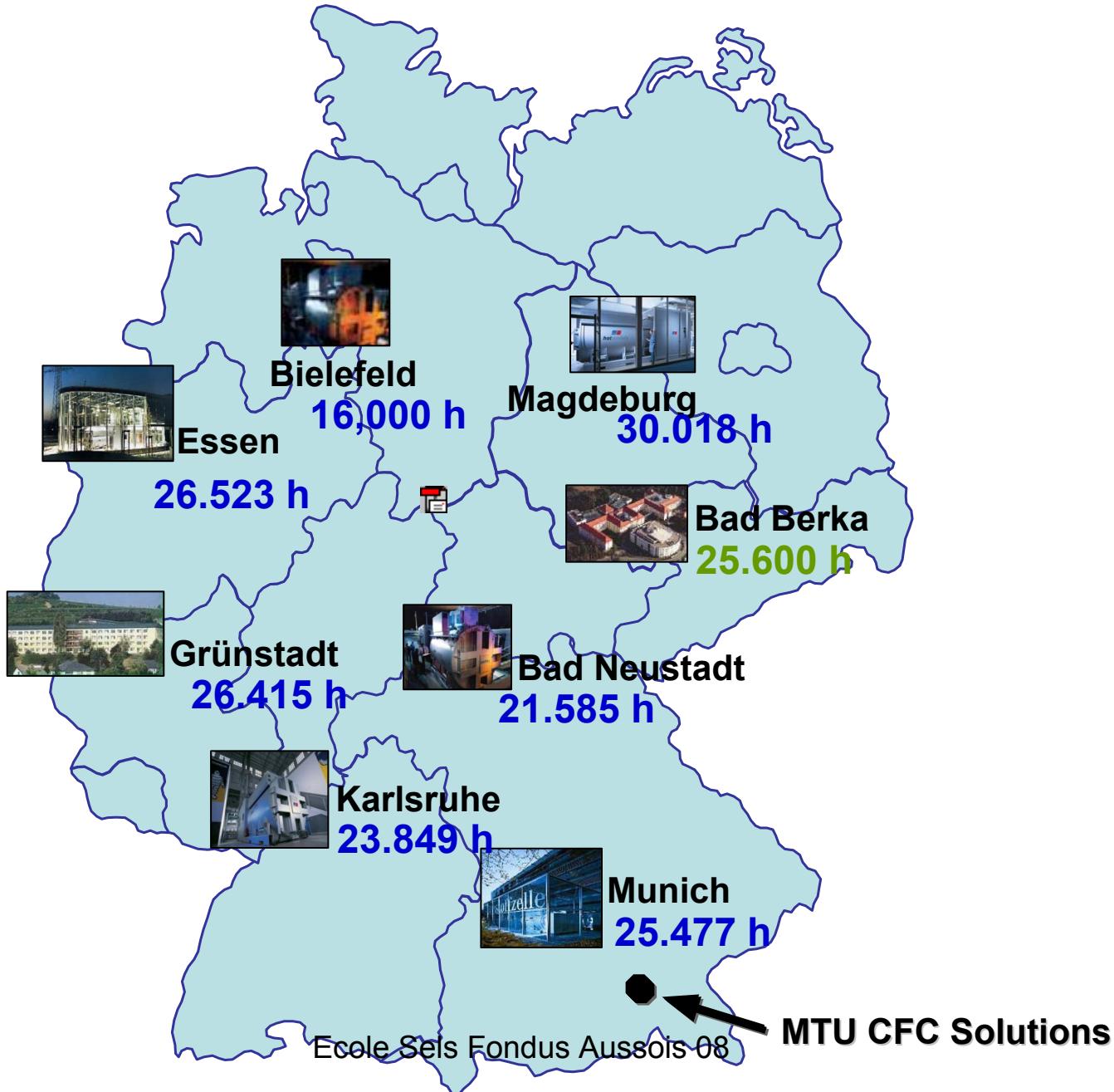


Michelin / Germany

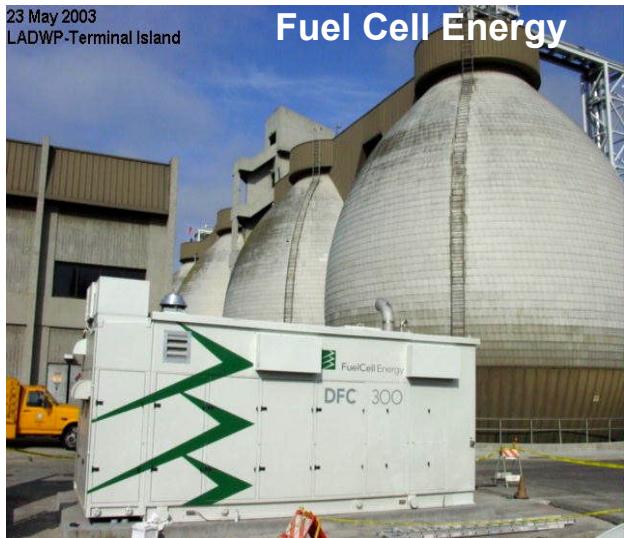


Rhön Klinikum  
/ Germany

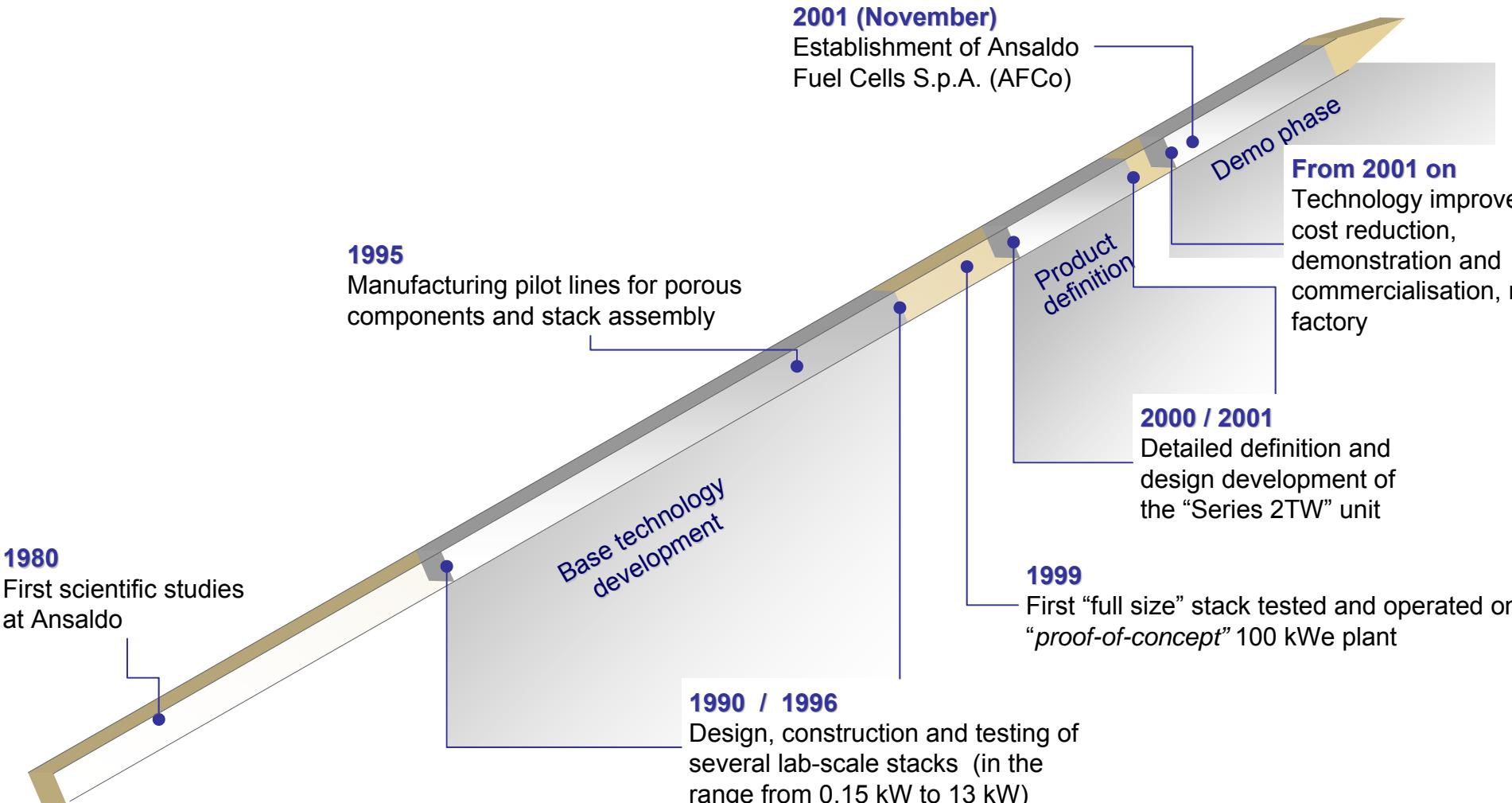
# MTU CFC Solutions Field Test Installations – Durée de fonctionnement



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



# AFCo “business history”



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



## Learned lessons

- New generation stack
- Revised reforming concept



**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**

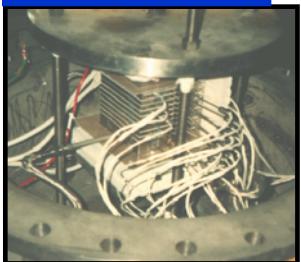
# Porous Components manufacturing facility (Bosco Marengo-Italy)



**ANSALDO**

# History of MCFC Development in Korea

1993 : 100 W



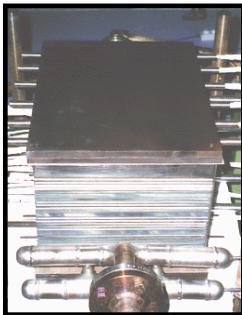
1998 : 5 kW



2005 : 100 kW



1996 : 2 kW



1999 : 25 kW



2001 : 7 kW



2003 : 25 kW



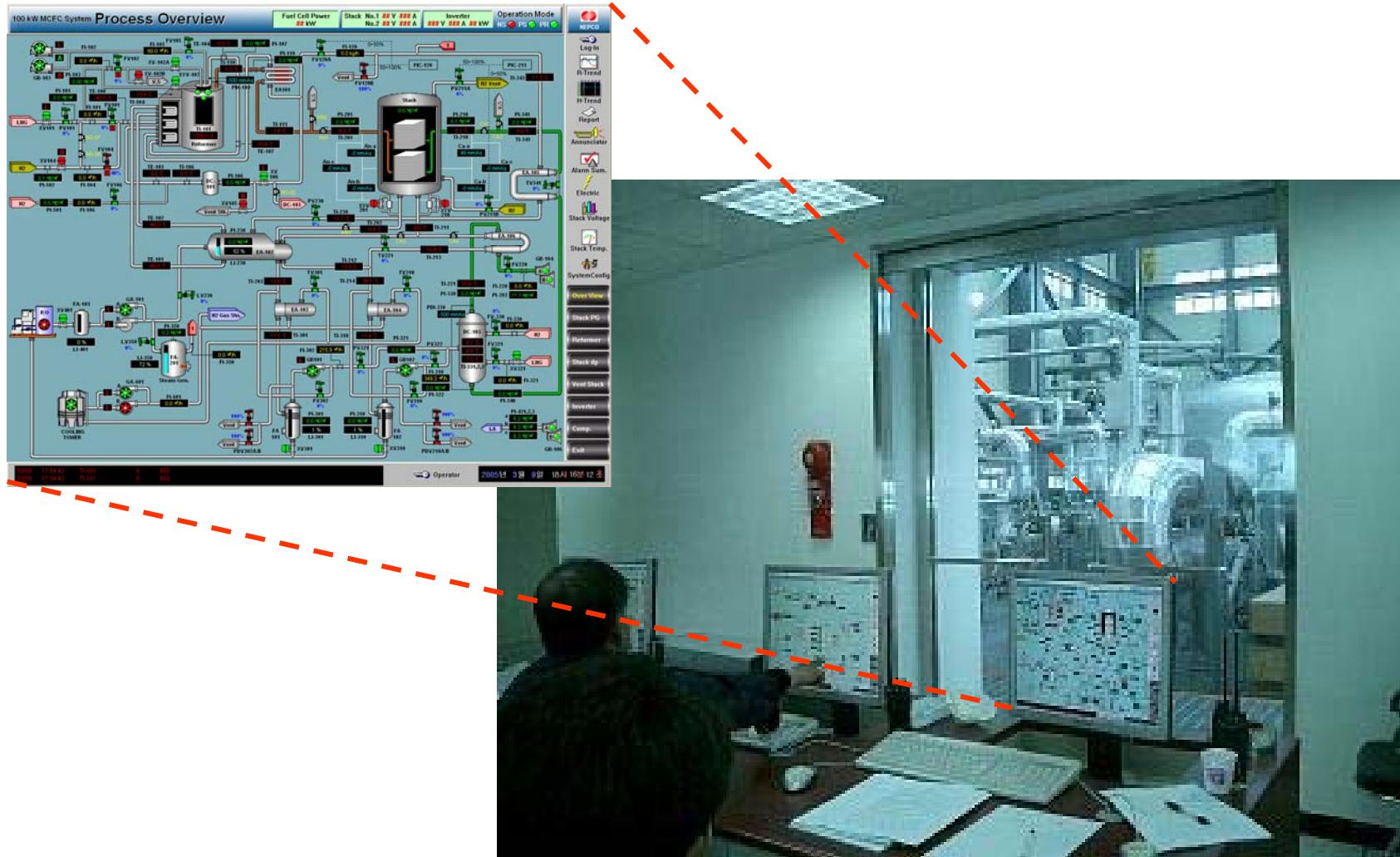
2009 : 250 kW

2004 : 6kW

# 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 hybdride/microturbines, utilisation de plusieurs combustible : gaz naturel, diesel etc.**
- **Développement dans le stationnaire et le transport maritime**

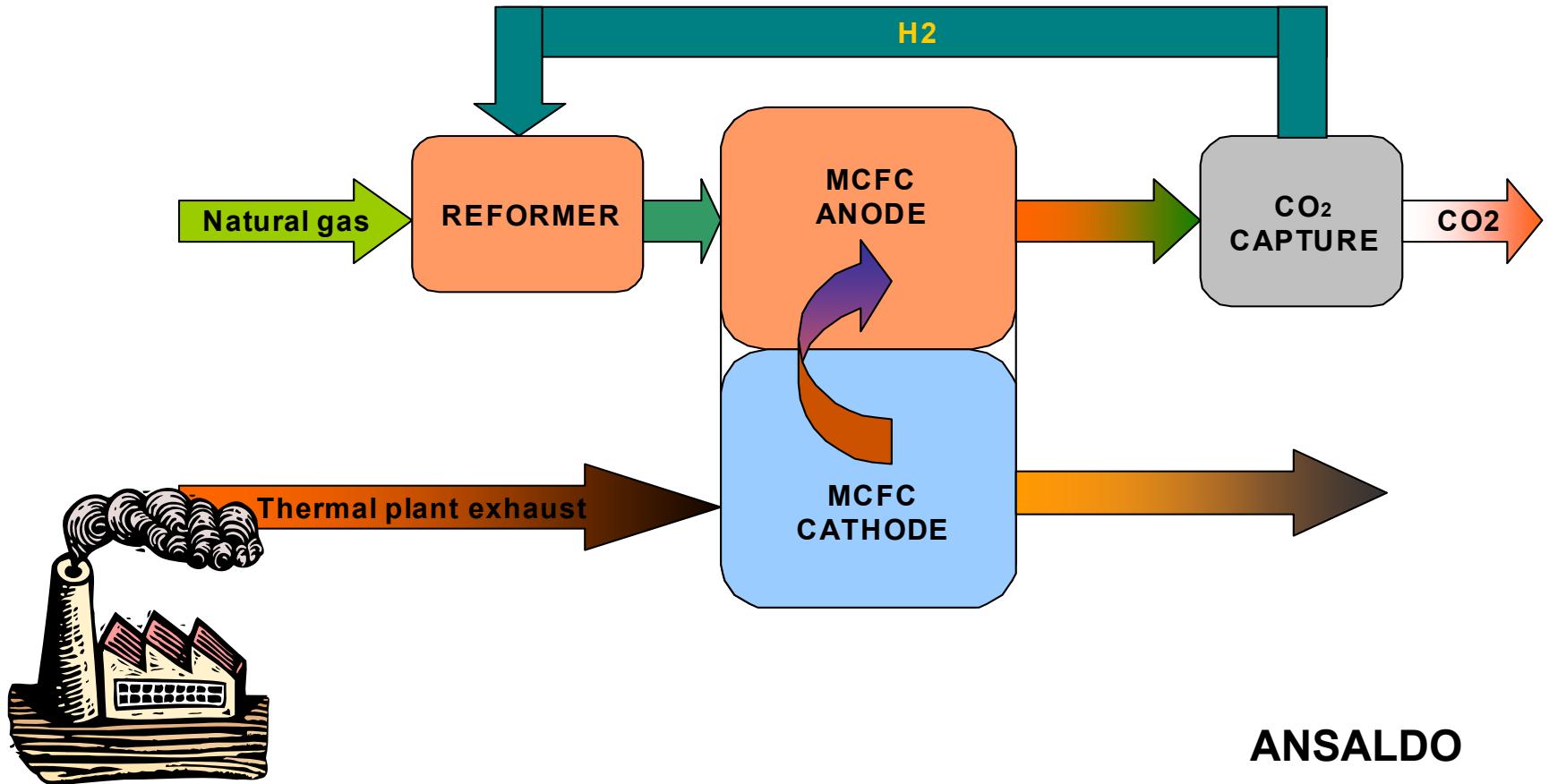
# Site d'implantation MCFC-Paris (nov.06)



Dalkia, CReeD, EDF, OPAC, GRET

# Autres applications

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

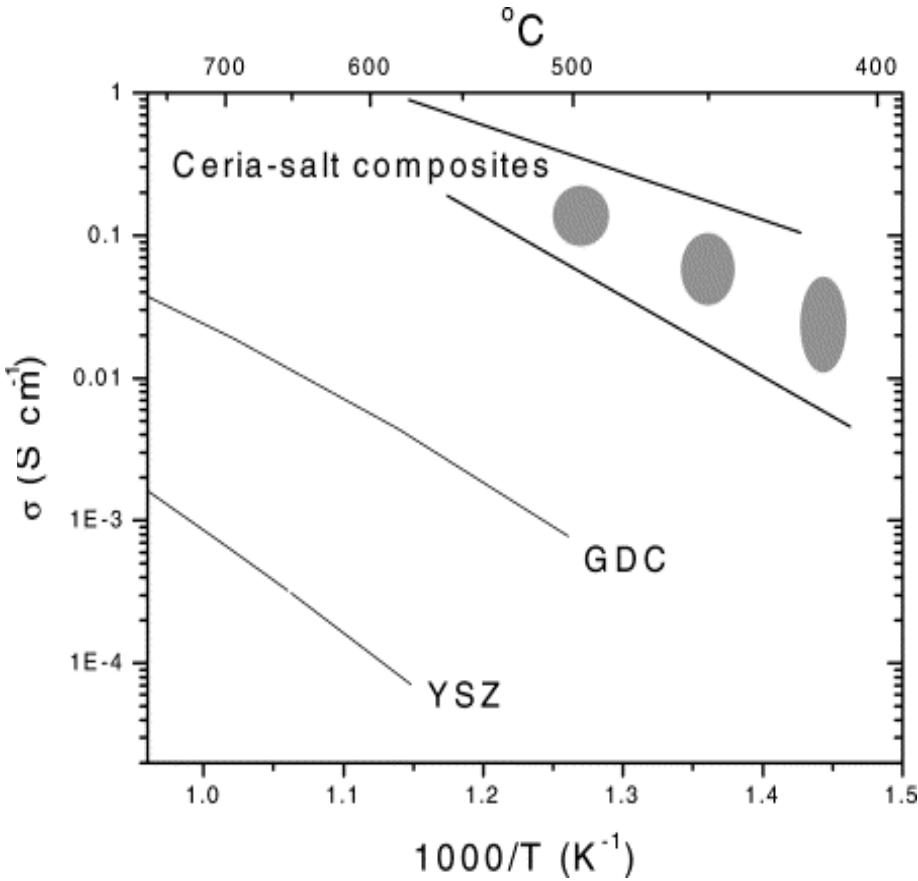
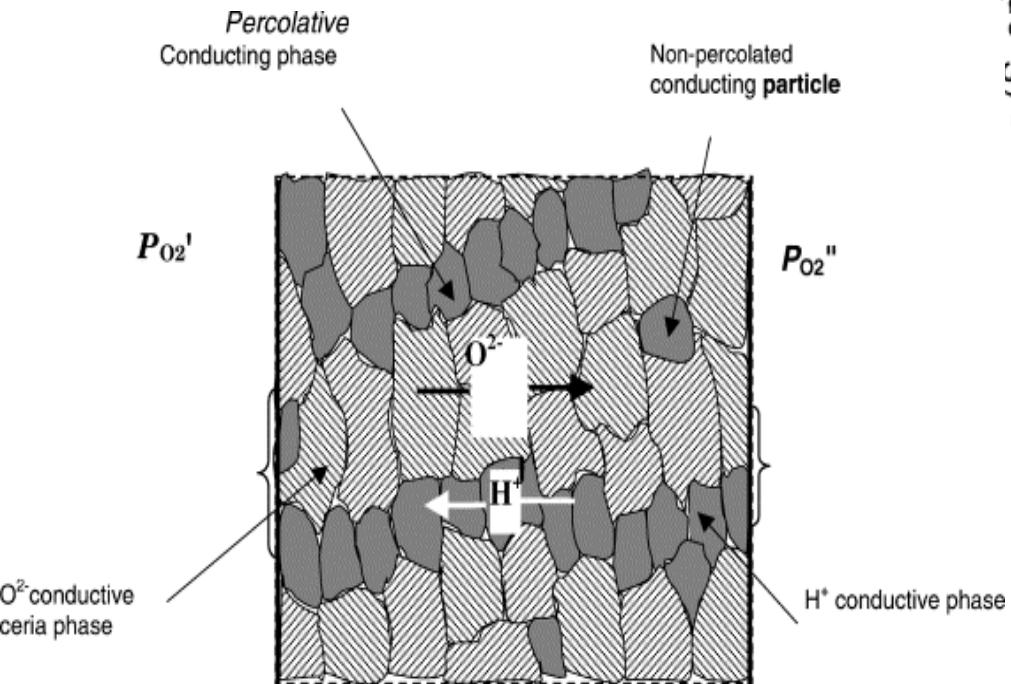


ANSALDO

# Nouvel électrolyte

SOFC, MCFC ?

composites YSZ or GDC /  
carbonates



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

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

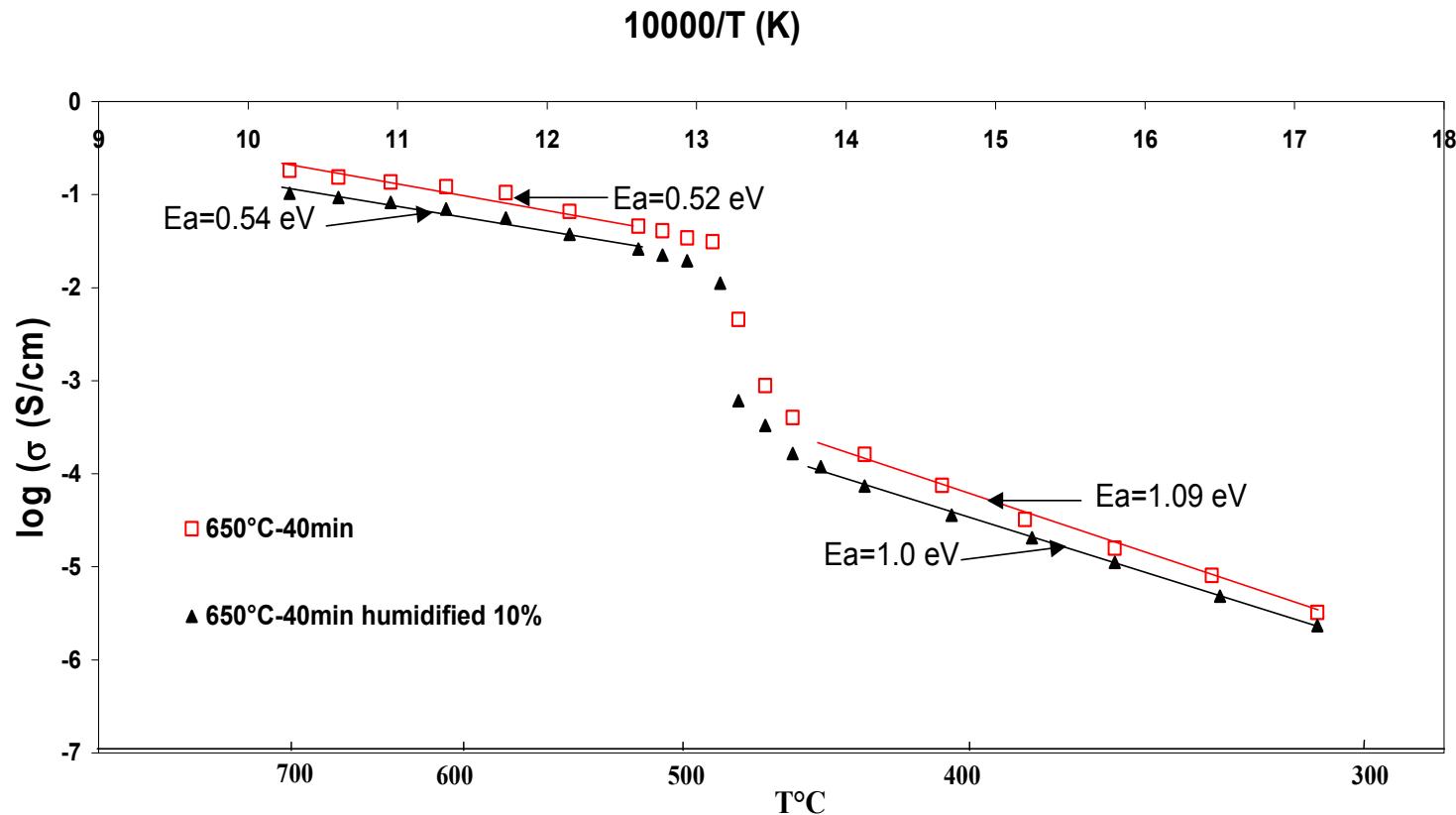
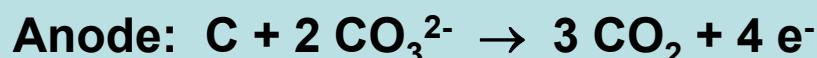
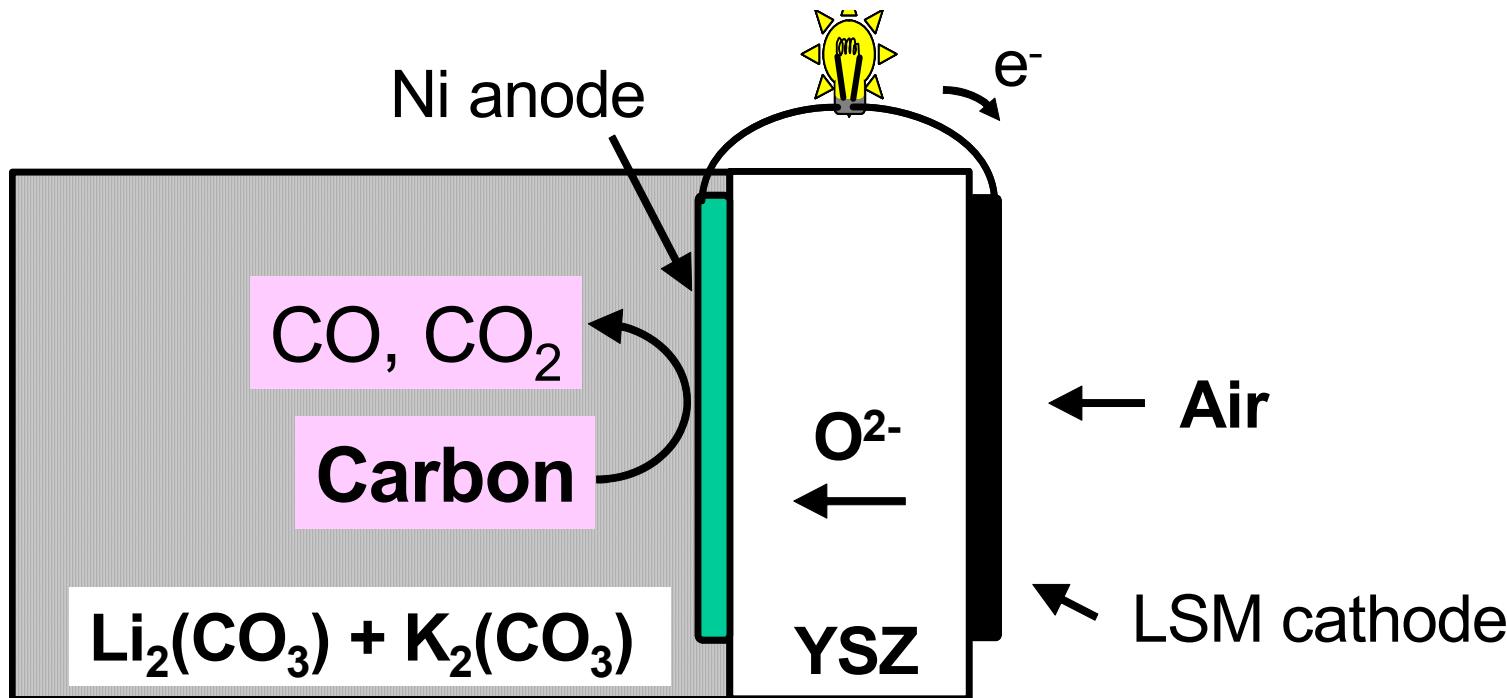


Diagramme d'Arrhenius de conductivité du composite GDC-carbonate traité thermiquement à 650°C pour 40 min. sous air sec ou humidifié.

# 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 + CNO<sup>-</sup> + additifs à 565°C
- Affinement de surfaces d'acières à haute teneur en C pour la construction, instruments, aciers inoxydables etc. :
  - CN<sup>-</sup> → N<sub>2</sub>
  - S<sup>2-</sup> → SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>
- 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