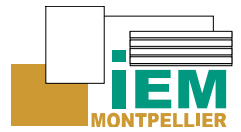


Assemblages Membrane Electrodes Innovants sans Platine = AMELI-0Pt

C. Coutanceau (LACCO, Poitiers), P. Brault (GREMI, Orléans),

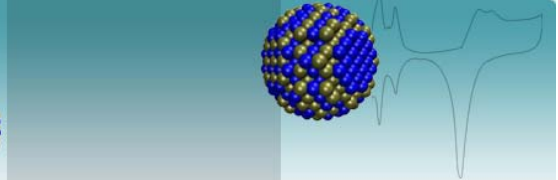


S. Roualdès (IEM, Montpellier), S. Martemianov (LET)



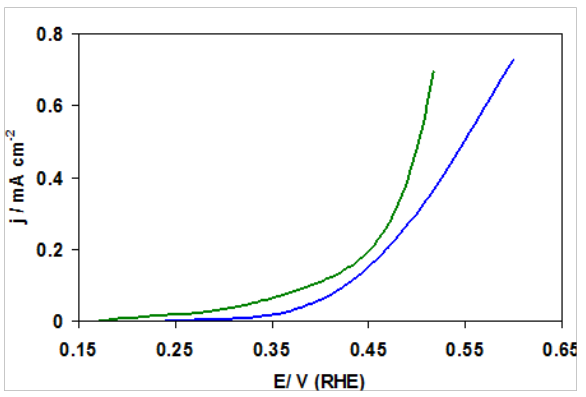
Specific Polymers (Start-up, Montpellier)





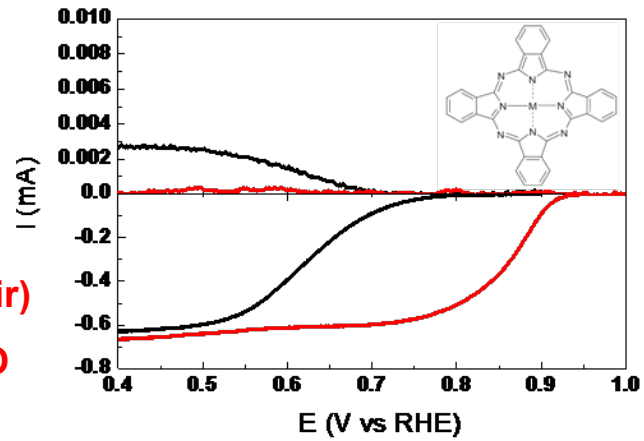
Principe de fonctionnement d'une SAMFC

Electrooxydation de l'éthanol

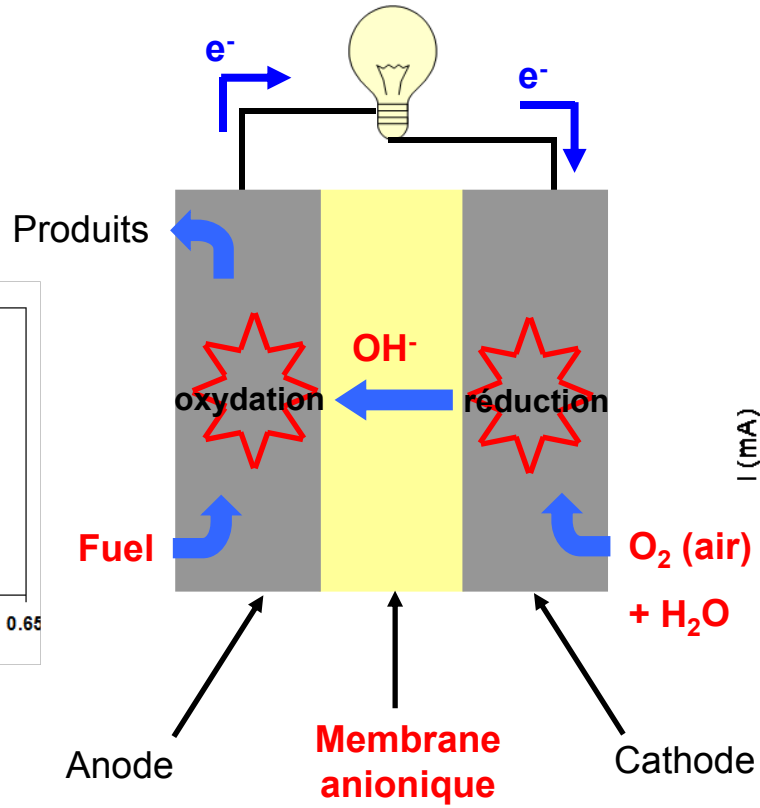


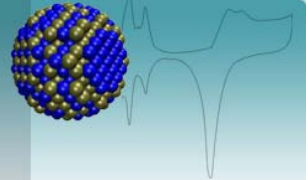
— Pt(40wt%)/C ; 0.5 M H₂SO₄
 — Pt(40wt%)/C ; 1.0 M NaOH
 EtOH = 0.1 M; T = 20°C

Electroréduction de l'oxygène



— FePc(50wt%)/C ; 0.5 M H₂SO₄
 — FePc(50wt%)/C ; 1.0 M NaOH
 Ω = 2500 rpm; T = 20°C





Quel est le combustible le plus intéressant pour les SAMFCs

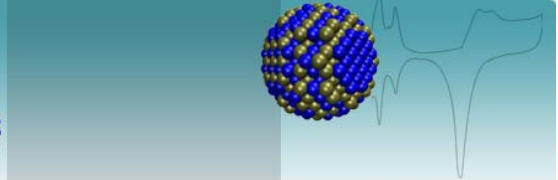
combustible	Energie spécifique (kWh/kg)	
H ₂	32.8	
H ₂ sous pression à 300 bars (1,5 wt% de stockage)	0.42	
CH ₃ OH (methanol)	6.1	} liquides
CH ₃ CH ₂ OH (ethanol)	8.0	
(CH ₂ OH) ₂ (Ethylene Glycol)	5.2	
CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH (Glycerol)	5.0	
NaBH ₄ (Borohydride)	9.3	} solide

Methanol : toxique et produit par procédé industriel (oxydation partielle du méthane)

Ethylène glycol : produit par procédé industriel (oxidation partielle de l'éthylène)

Ethanol et Glycerol: produit de la biomasse ou des agro-ressources



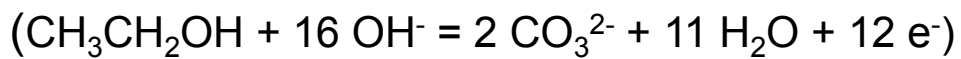


Quel est le combustible le plus intéressant pour les SAMFCs

Electrooxydation de l'éthanol en milieu alcalin:

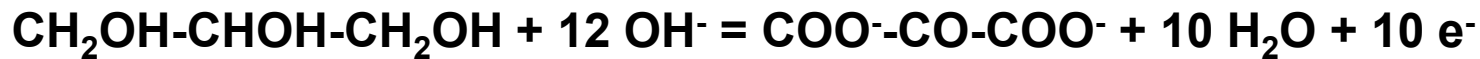


4 électrons échangés contre 12 pour l'oxydation complète en CO₂ ou CO₃²⁻

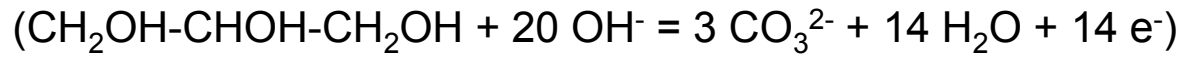


=> **33 % de l'énergie théorique totale**

Electrooxidation du Glycérol en milieu alcalin :

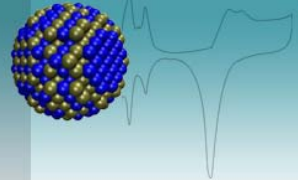


10 électrons échangés contre 12 pour l'oxydation complète en CO₂ ou CO₃²⁻

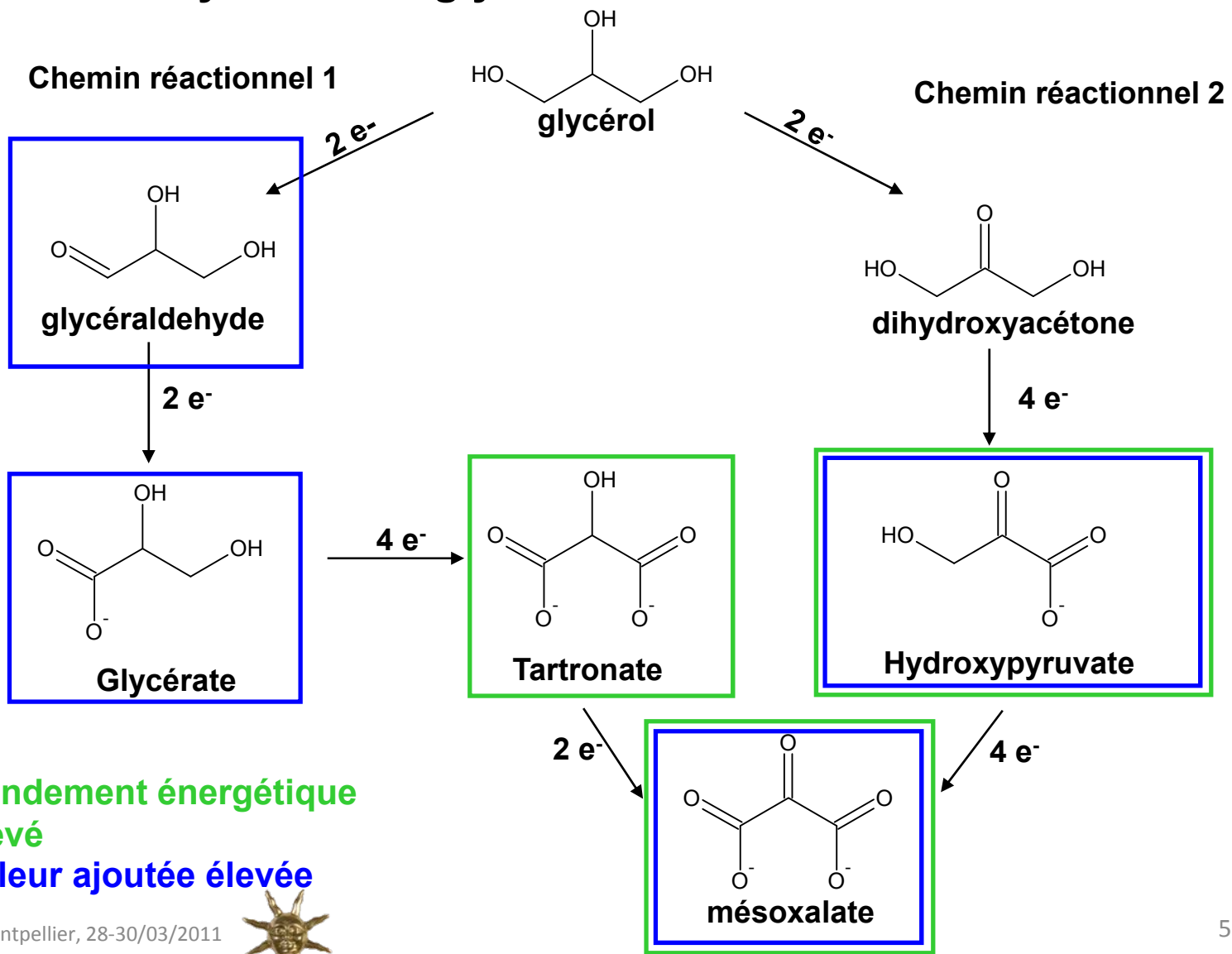


=> **71% de l'énergie théorique totale**





Oxydation du glycérol en milieu alcalin

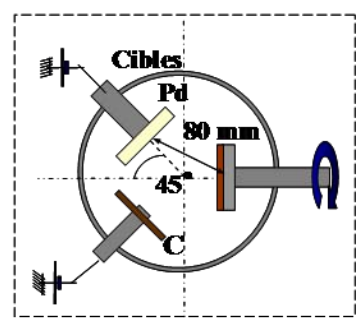
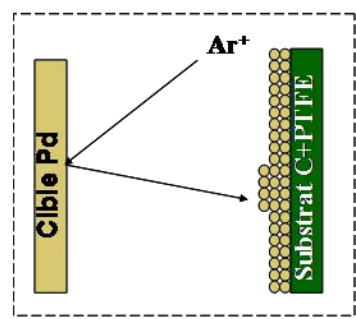


Rendement énergétique élevé
Valeur ajoutée élevée

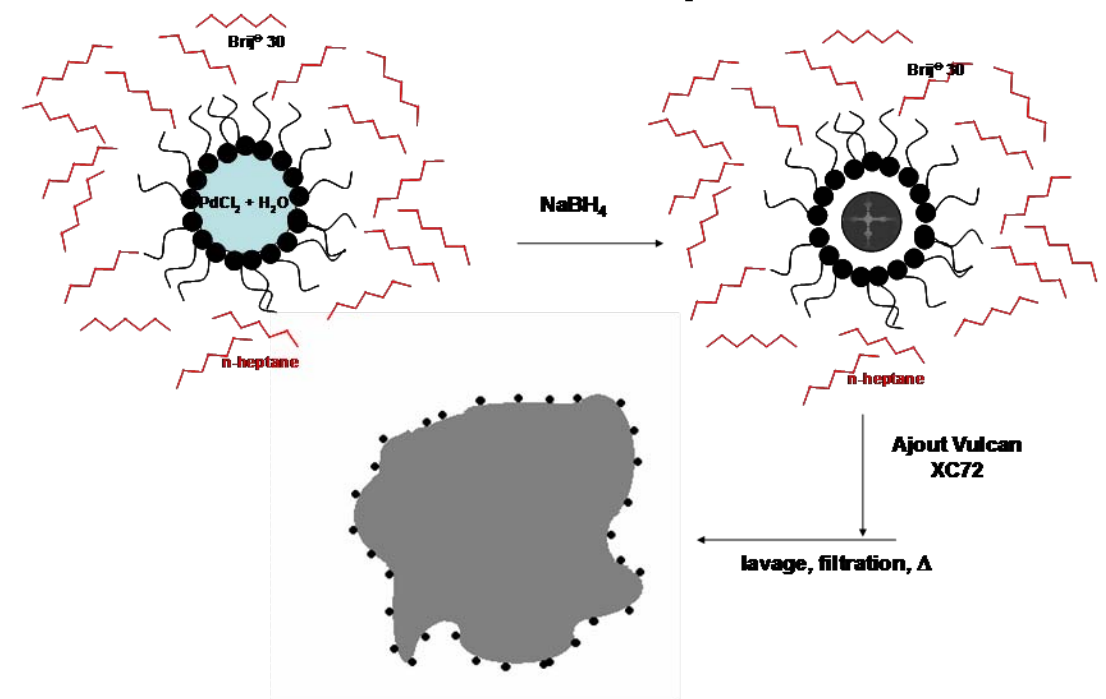


Catalyseurs pour l'oxydation du glycérol en milieu alcalin

Pulvérisation plasma



Voie chimique



Préparation des catalyseurs monométalliques : Pt/C, Pd/C, Au/C

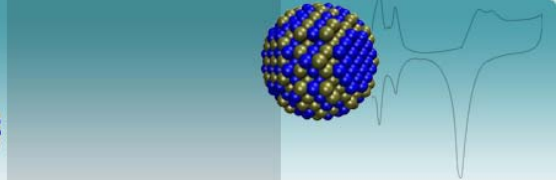
Préparation des catalyseurs bimétalliques : Pd_xAu_{1-x}/C, Pd_xNi_{1-x}/C, Pd_xBi_{1-x}/C, Pd_xPt_{1-x}/C

Préparation du catalyseur trimétallique: Pd₄₅Pt₄₅Bi₁₀/C

Electrooxidation of sodium borohydride (NaBH₄) at Pd, Au and Pd_xAu_{1-x} carbon supported nanocatalysts. Mário Simões, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 13369.

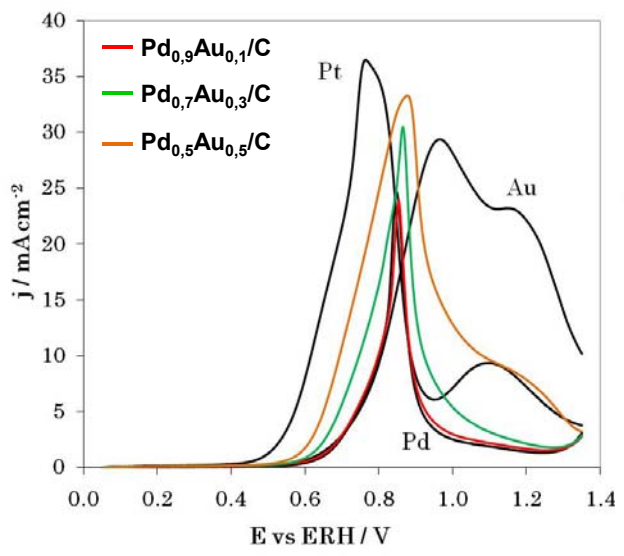
High Performance Plasma Sputtered PdPt Fuel Cell Electrodes with Ultra Low Loading, int. J. hyd. Energy, soumise.



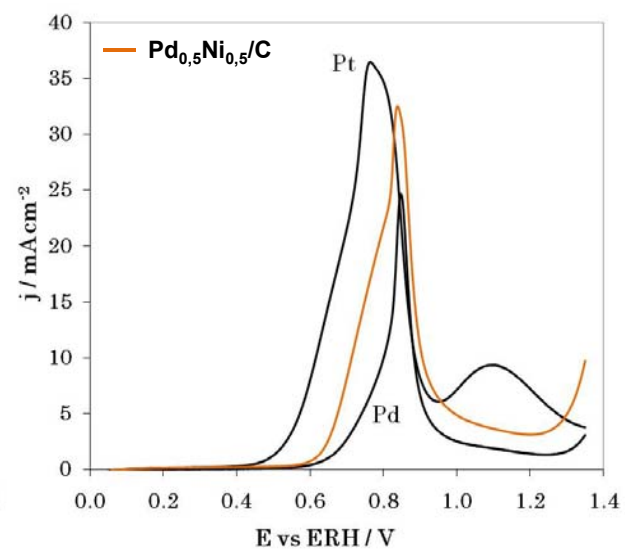
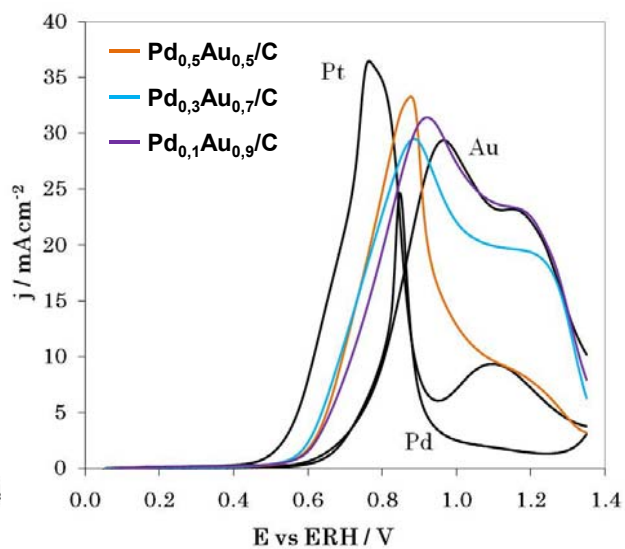


Activité électrocatalytique des catalyseurs Pd_xAu_{1-x} et Pd_xNi_{1-x}

Pd_xAu_{1-x}/C : x ≥ 0,5

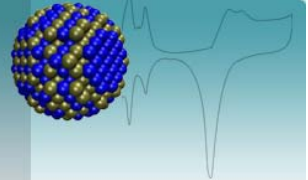


Pd_xAu_{1-x}/C : x ≤ 0,5

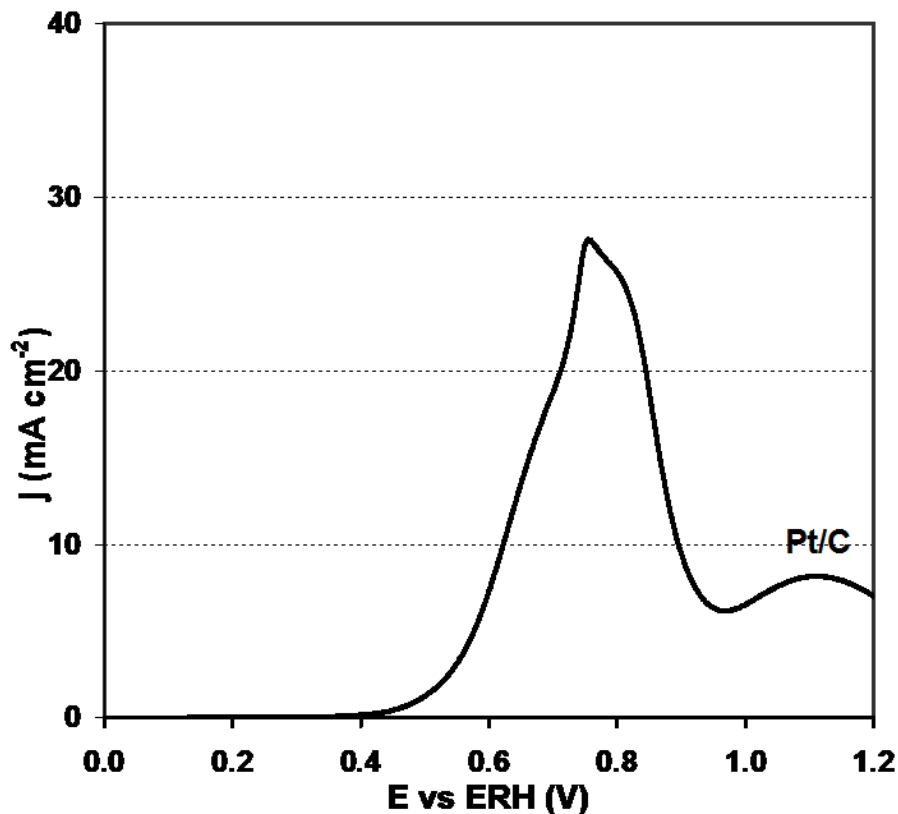


Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in Alkaline Fuel Cells for chemicals and energy cogeneration
M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, Appl. Catal. B: Environmental 93 (2010) 354-362.





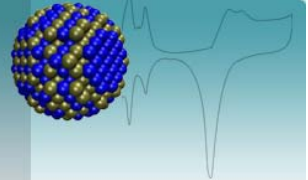
Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



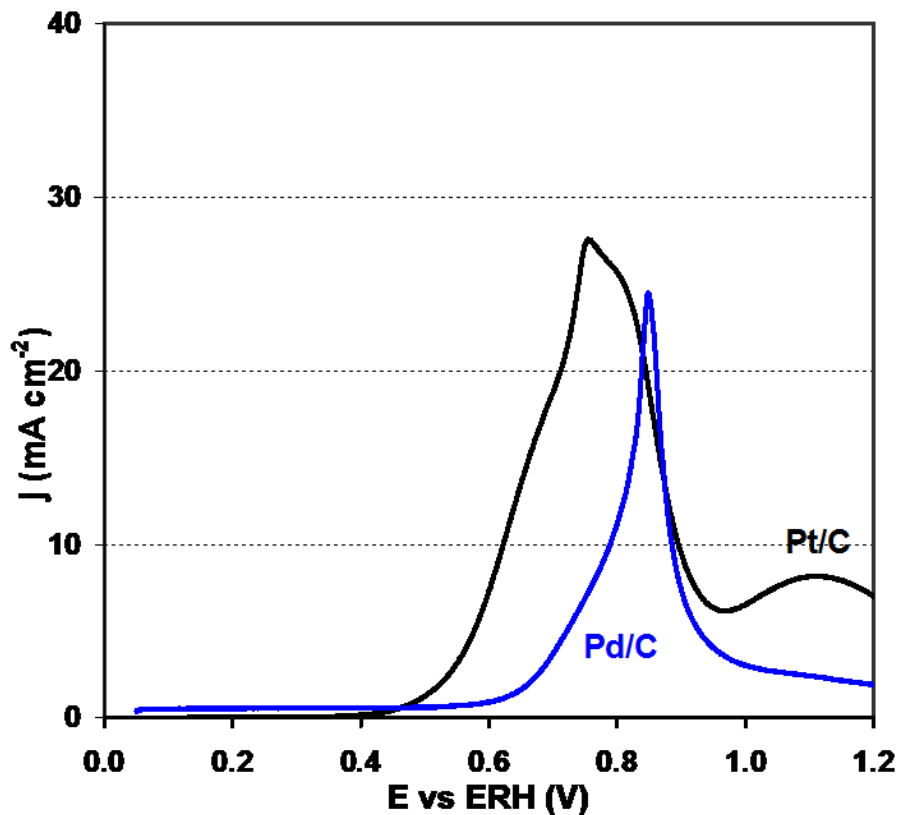
Oxidation curves recorded in 0.1 M Glycerol + 1.0 M NaOH solution.

$v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$





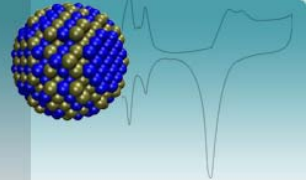
Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



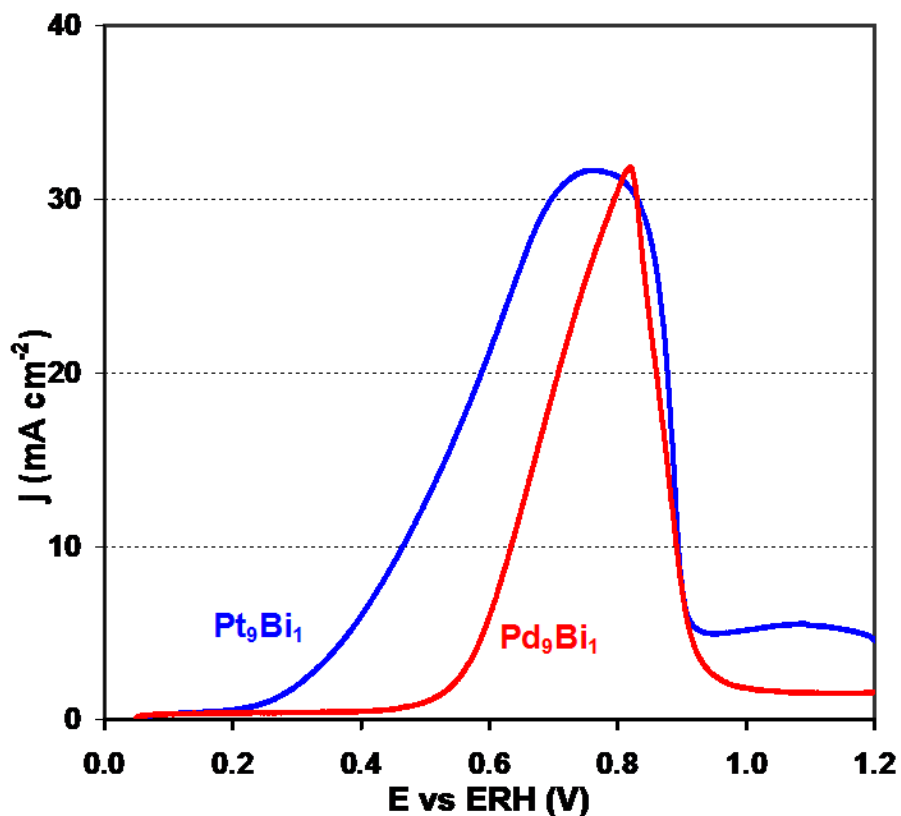
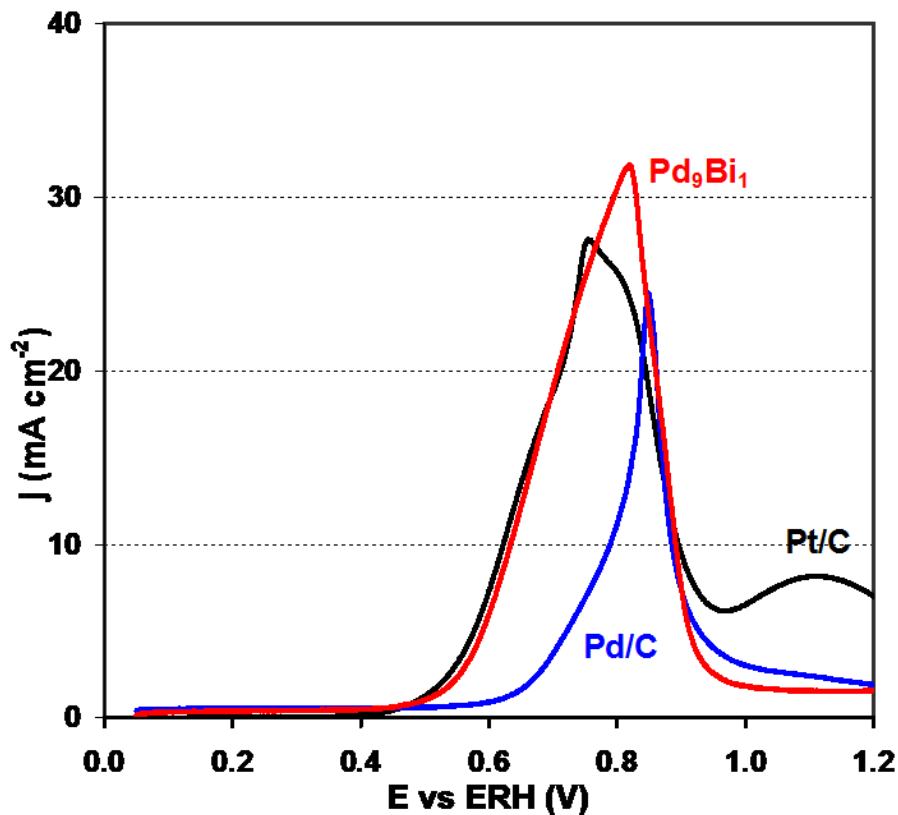
Oxidation curves recorded in 0.1 M Glycerol + 1.0 M NaOH solution.

$v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$





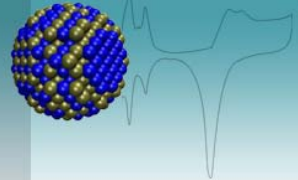
Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



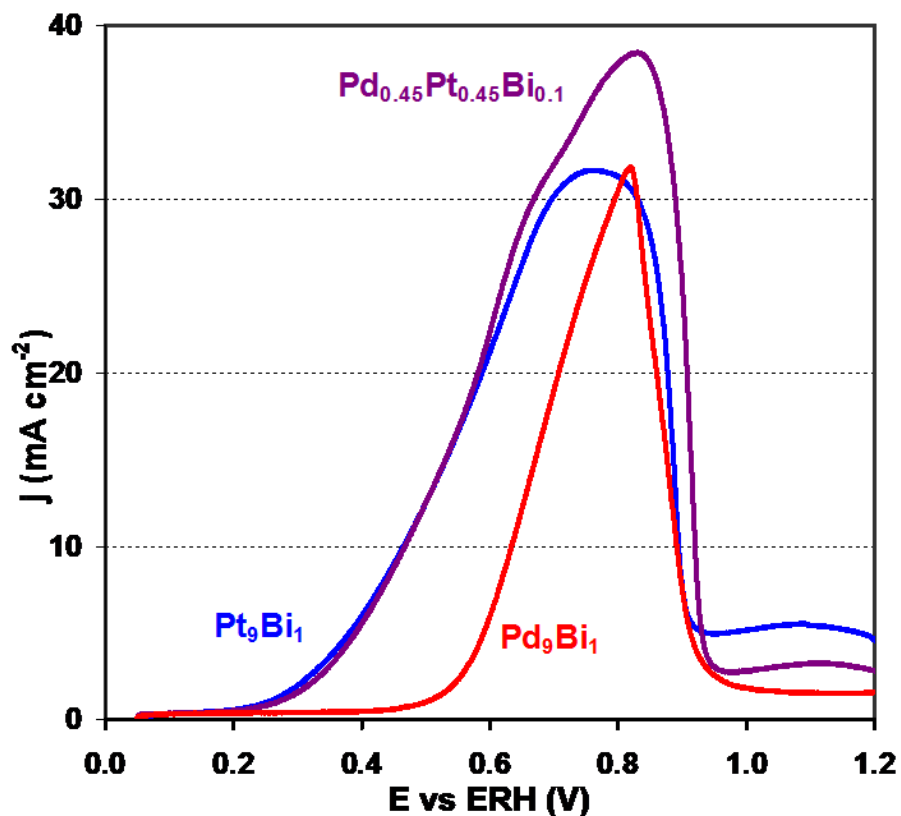
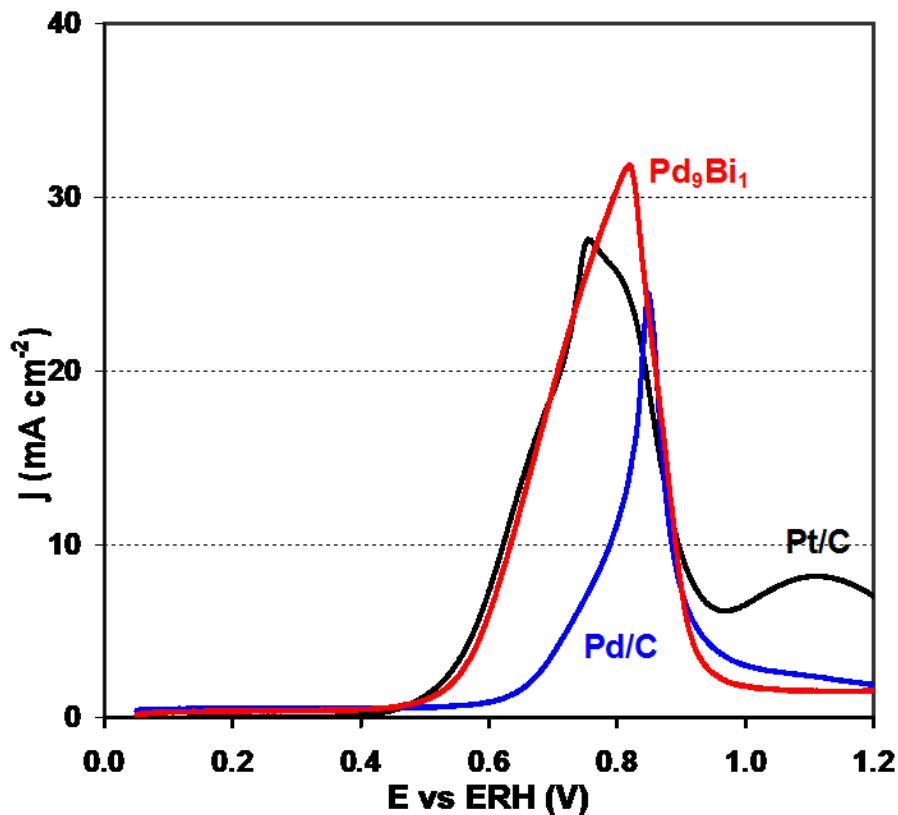
Oxidation curves recorded in 0.1 M Glycerol + 1.0 M NaOH solution.

$v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$





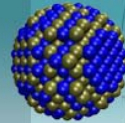
Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



Oxidation curves recorded in 0.1 M Glycerol + 1.0 M NaOH solution.

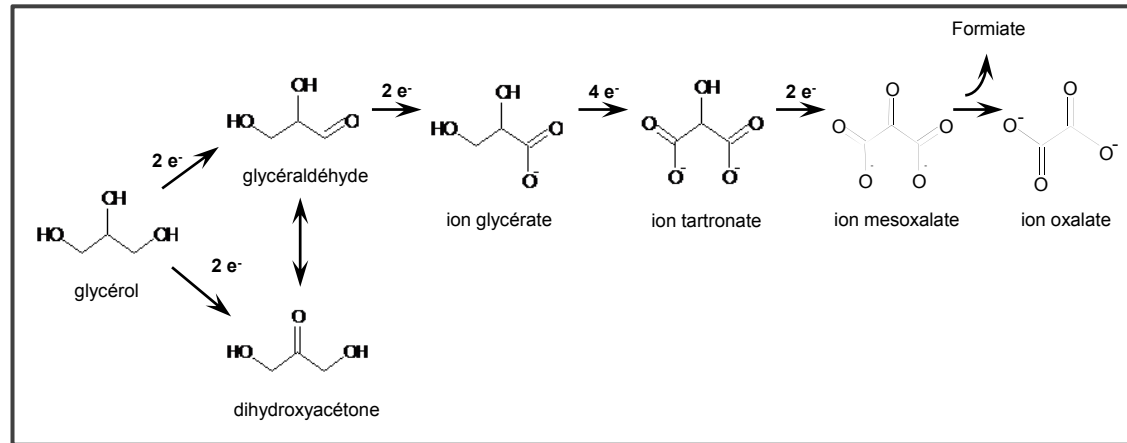
$v = 5 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 20^\circ\text{C}$





Sélectivité des catalyseurs en fonction du potentiel (par infrarouge *in-situ*, HPLC et RMN ¹³C)

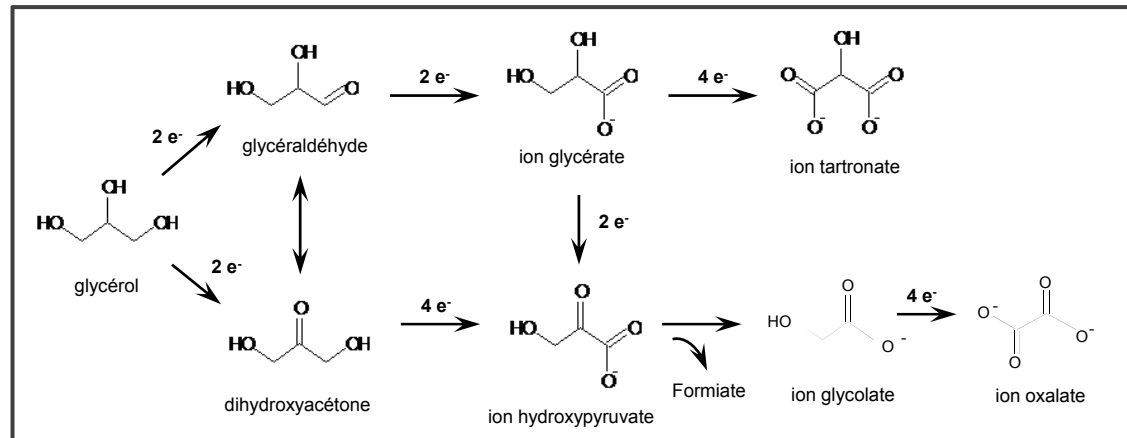
Evolution de l'oxydation en fonction du potentiel



Voie réactionnelle
A

Catalyseurs :

$Pd_{0,9}Bi_{0,1}/C$
 $Pt_{0,9}Bi_{0,1}/C$
 $Pd_{0,45}Pt_{0,45}Bi_{0,1}/C$



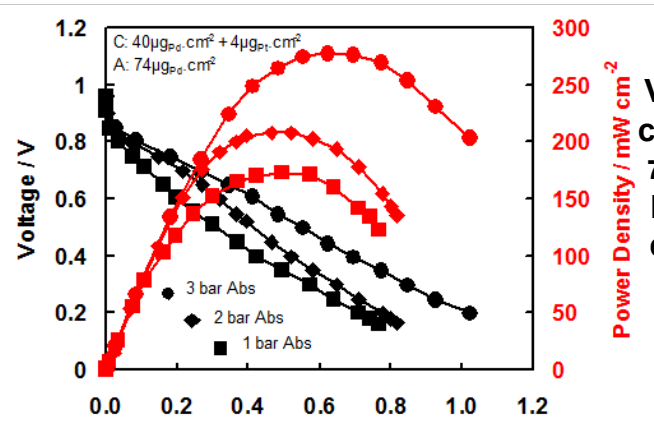
Voies réactionnelles
A et B

Catalyseur :

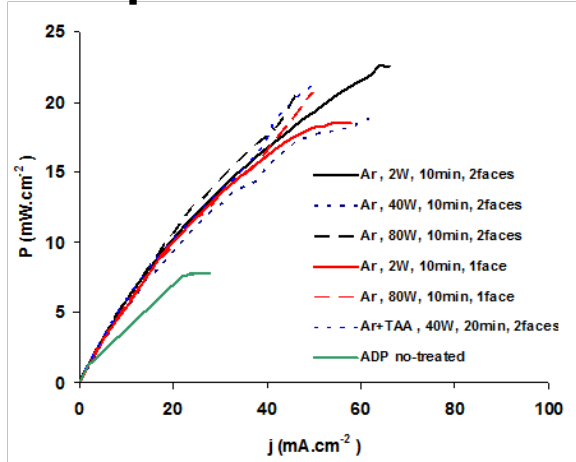
Au/C



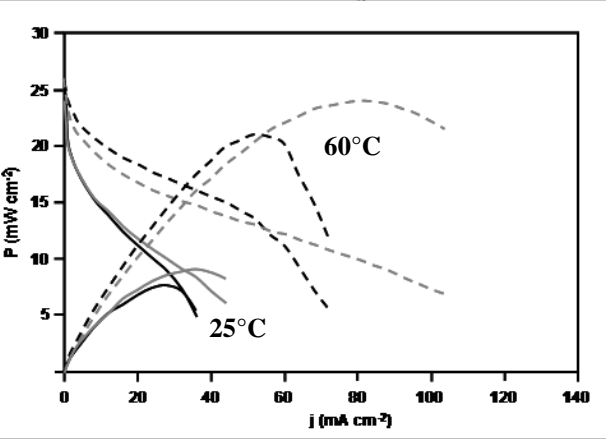
Validation en pile



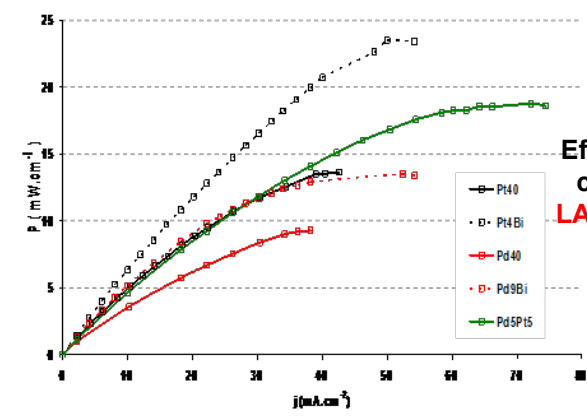
Validation en pile à combustible H₂/O₂ à 70°C d'électrodes à base de palladium de faibles charges en métaux par le **GREMI**



Effet du traitement plasma d'1 membrane anionique Solvay (**IEM**)
Test en pile au **LET**
T = 20°C, sous O₂ à P_{atm}



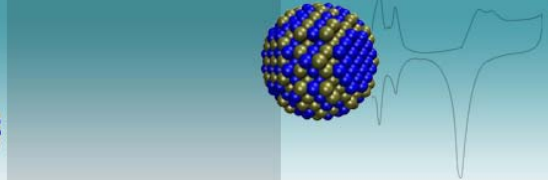
Catalyst coated backing (CCB) vs catalyst coated membrane (CCM) ;
AME : Pt/Fumatech/Pt catalyseurs **LACCO**,
assemblage et tests **LACCO** et **LET**



Effet du catalyseur anodique catalyseurs et électrodes : **LACCO**
Assemblage est tests en pile: **LET**
T = 20°C, sous O₂ à P_{atm}

Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells
A. Ilie, M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, S. Martemianov, J. Power Sources 196 (2011) 4965-4971.

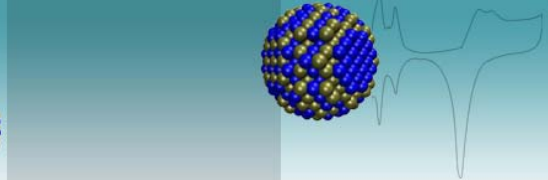




Conclusions

- Validation d'électrodes avec peu ou **sans platine**;
Activité Pd_{0.9}Bi_{0.1} = activité Pt/C ; Activité Pd_{0.45}Pt_{0.45}Bi_{0.1}/C >> Pt/C
Méthode pulvérisation plasma
- **Contrôle de la sélectivité** par le contrôle du potentiel et de la structure d'électrode
- **Valorisation** d'un sous produit de l'industrie du biogazole (**agroressources**) par un procédé propre (**chimie verte**);
- Le concept de possibilité de production d'**énergie électrique** et de produits à **valeur ajoutée** a été démontré.
- Production scientifiques:
 - parues:
 - 7 Communications internationales dont 2 conférences invitées**
 - 2 publications dans des revues internationales à comité de lecture**
 - en cours:
 - 4 Publications soumises ou en préparations pour des revues internationales à comité de lecture**



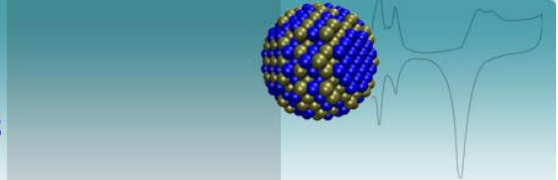


Perspectives

- ↗ de la température de fonctionnement
- Utilisation de polymer à base de PBI dopé par des composés conducteurs d'ions hydroxyles
- ↘ quantité de métaux dans les électrodes par pulvérisation plasma

⇒ Intérêt d'une PME de valorisation (Valagro)
=
dépôt d'un projet ANR Ecotech (Projet DiAIOG).





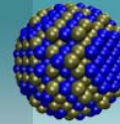
Merci de votre attention



**PROGRAMME
INTERDISCIPLINAIRE ENERGIE DU CNRS**

AMELI - 0Pt project

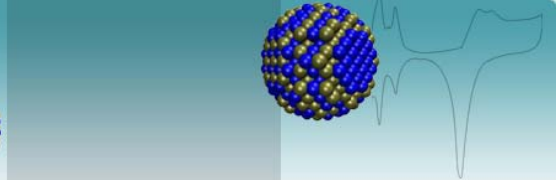




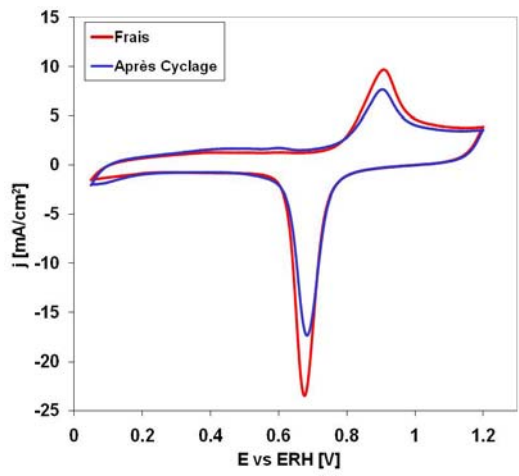
Dihydroxyacetone	C3H6O3				
	Tres pur	g		€/g	
Cout VWR	65.5	100		0.655	
DL-Glyceraldehyde	C3H6O3				
	>90%	g		€/g	
Cout Sigma Aldrich	207	5		41.4	
DL-Glyceric Acid	C3H6O4				
Glycerate	C3H5O4-	€	g	€/g	
Cout VWR (acid) Calcium - Hydrate		387	10	38.7	
Hydroxypyruvic Acid					
Hydroxypyruvate ion	Na-C3H3O4	>97%	g	€/g	
Cout Sigma Aldrich (Sodium - hydrate)		157.5	1	157.5	
Tartronic Acid	C3H4O6				
Tartronate	C3H2O5(2-)	>97%	g	€/g	
Sigma Aldrich	purum 97%	64.9	10	6.49	
Glycolic Acid	C2H4O3				
Glycolate	C2H3O3-	99%	g	€/g	
Sigma Aldrich	acid 99%	64.9	25	2.596	
Alfa Aesar	Na Glycolate	27.8	100	0.278	
Oxalic Acid	C2H2O4				
Oxalate	C2O4(2-)	99%	g	€/g	
Alfa Aesar	acid 99%	34.3	250	0.1372	
Glycerol	C3H8O3				
	≥99%	L	g	€/g	
Sigma Aldrich Reagent+	44.5	1	1261	0.035289	

€/prod / €/glycerol
19
1173
1097
4463
184
74
8
4

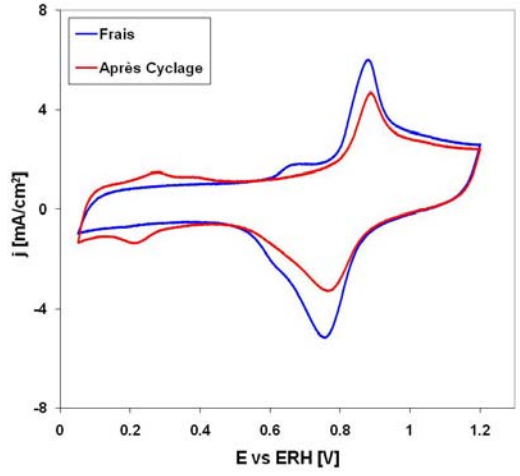




Pd_{0,9}Bi_{0,1}



Pt_{0,9}Bi_{0,1}



Pt_{0,45}Pd_{0,45}Bi_{0,1}

