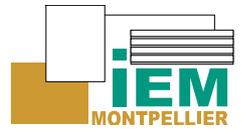


# Assemblages Membrane Electrodes Innovants sans Platine = AMELI-0Pt

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

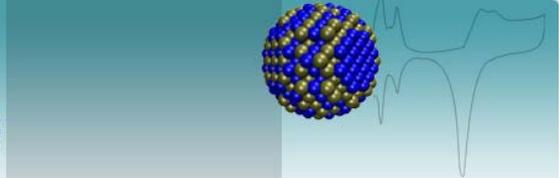


S. Roualdès (IEM, Montpellier), S. Martemianov (LET)



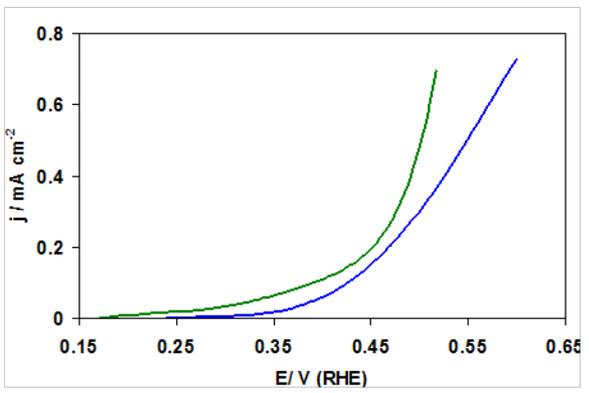
Specific Polymers (Start-up, Montpelliers)





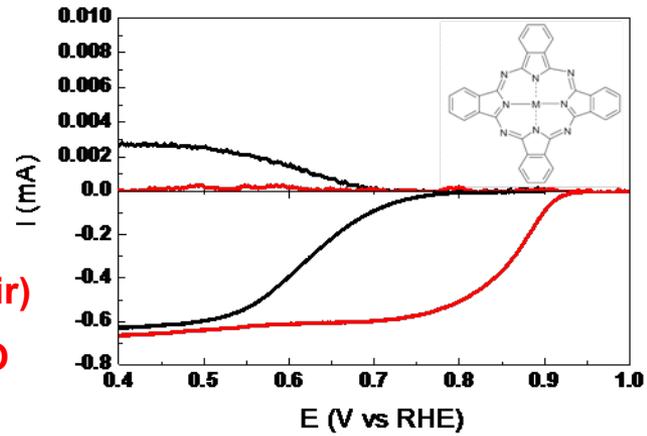
# Principe de fonctionnement d'une SAMFC

## Electrooxydation de l'éthanol

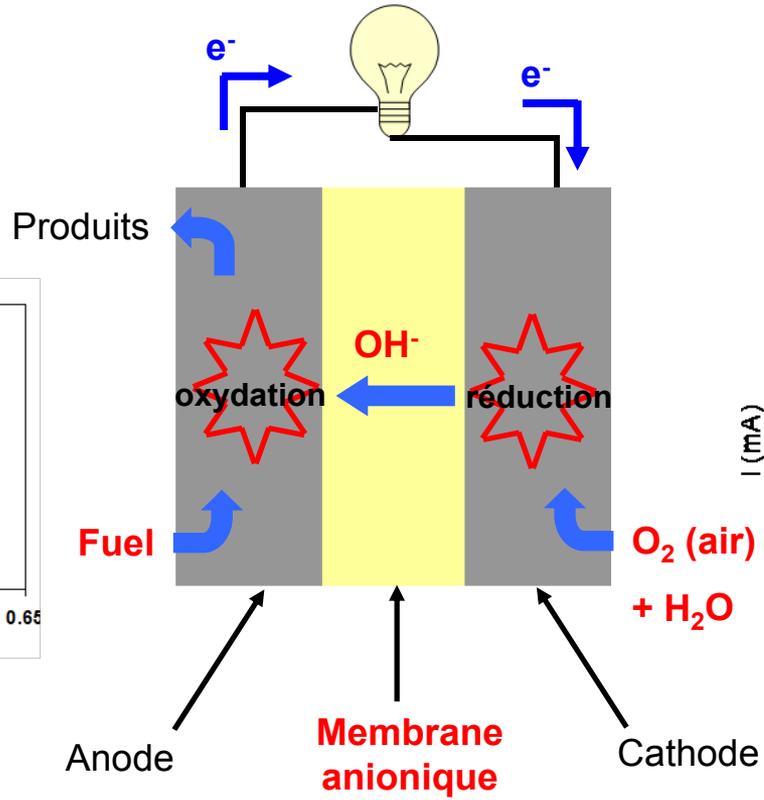


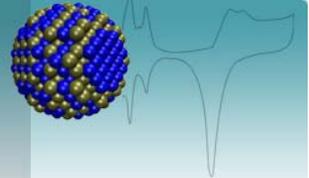
— Pt(40wt%)/C ; 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 — Pt(40wt%)/C ; 1.0 M NaOH  
 EtOH = 0.1 M; T = 20°C

## Electroréduction de l'oxygène



— FePc(50wt%)/C ; 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 — FePc(50wt%)/C ; 1.0 M NaOH  
 Ω = 2500 rpm; T = 20°C





## Quel est le combustible le plus intéressant pour les SAMFCs

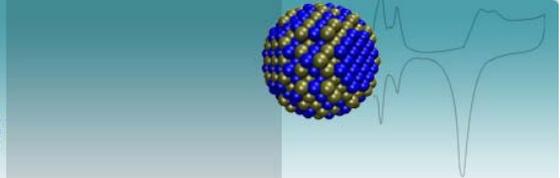
| combustible  | Energie spécifique (kWh/kg) |            |
|--|-----------------------------|------------|
| H <sub>2</sub>   | 32.8                        |            |
| H <sub>2</sub> sous pression à 300 bars<br>(1,5 wt% de stockage) | 0.42                        |            |
| CH <sub>3</sub>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



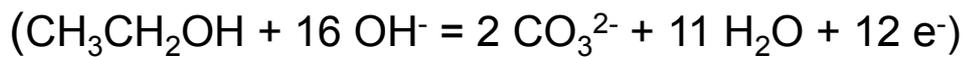


## Quel est le combustible le plus intéressant pour les SAMFCs

### *Electrooxydation de l'éthanol en milieu alcalin:*



4 électrons échangés contre 12 pour l'oxydation complète en CO<sub>2</sub> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>



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

### *Electrooxidation du Glycérol en milieu alcalin :*

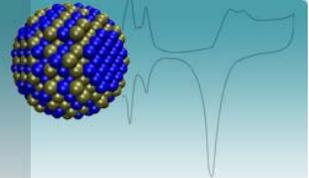


10 électrons échangés contre 12 pour l'oxydation complète en CO<sub>2</sub> ou CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

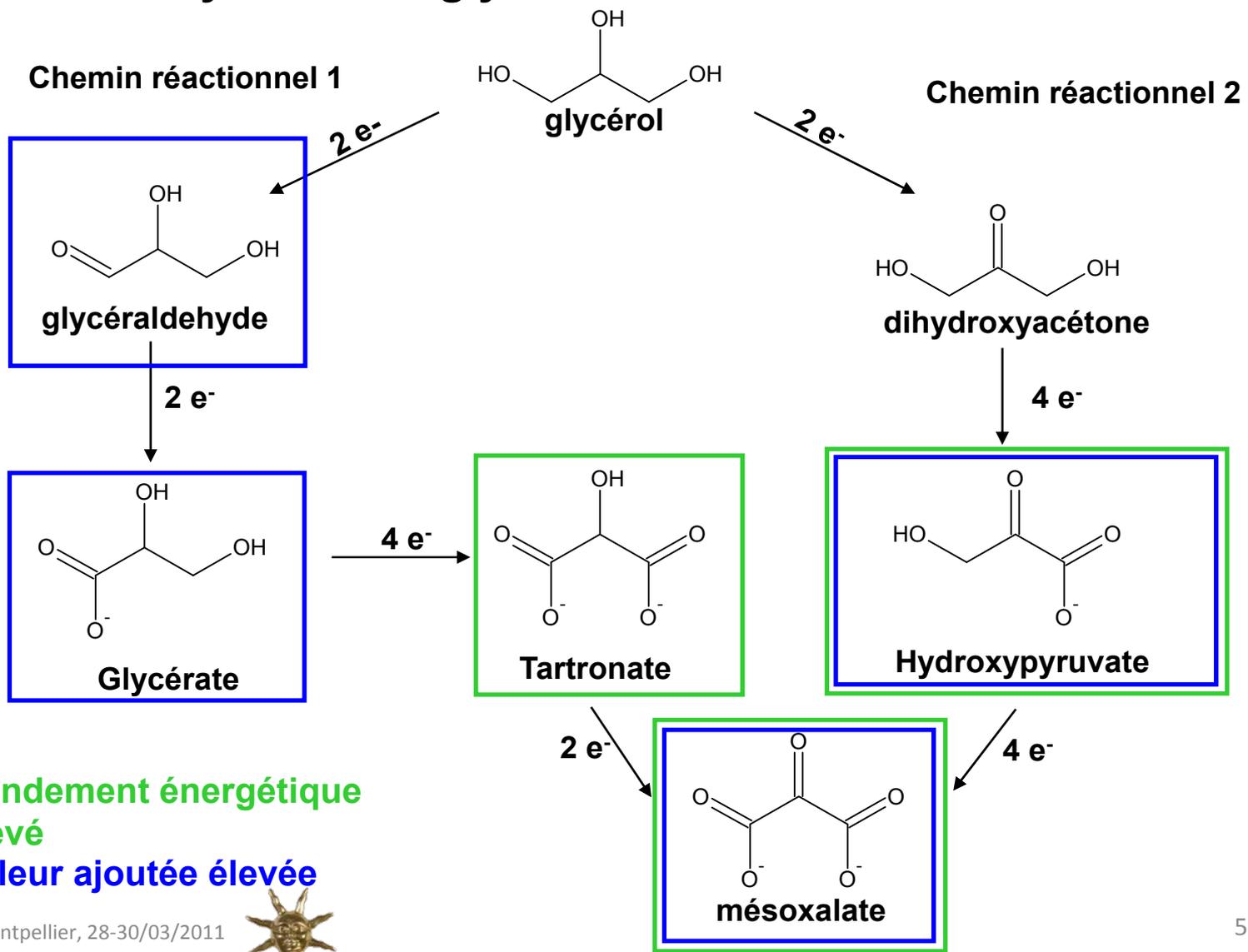


=> **71% de l'énergie théorique totale**





# Oxydation du glycérol en milieu alcalin

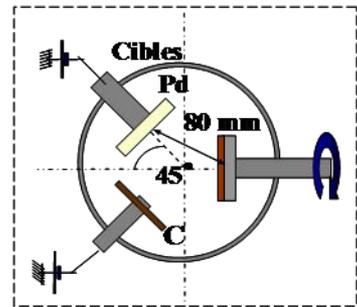
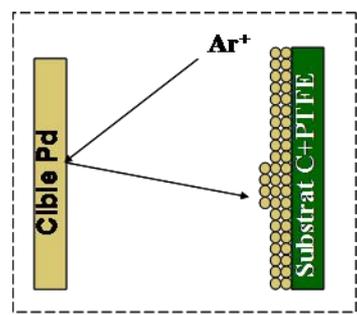


**Rendement énergétique élevé**  
**Valeur ajoutée élevée**

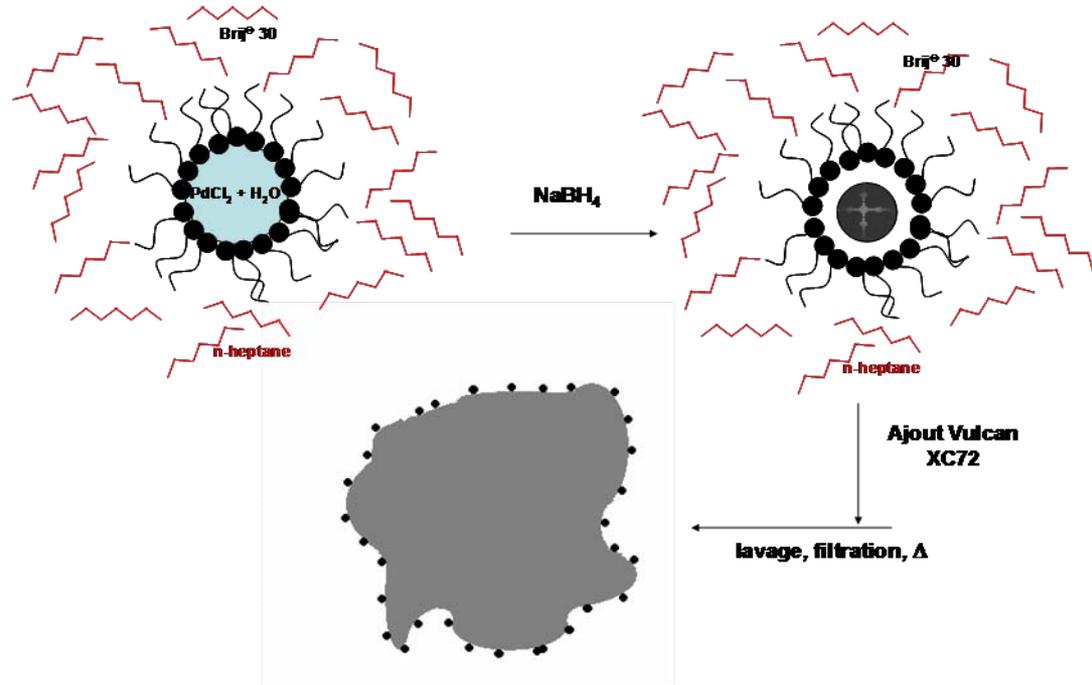


# Catalyseurs pour l'oxydation du glycérol en milieu alcalin

## Pulvérisation plasma



## Voie chimique



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

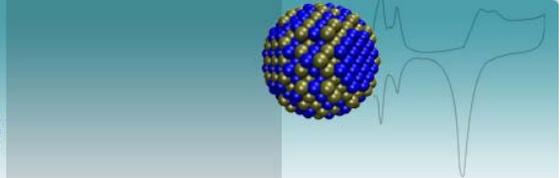
Préparation des catalyseurs bimétalliques : Pd<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub>/C, Pd<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>/C, Pd<sub>x</sub>Bi<sub>1-x</sub>/C, Pd<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub>/C

Préparation du catalyseur trimétallique: Pd<sub>45</sub>Pt<sub>45</sub>Bi<sub>10</sub>/C

Electrooxidation of sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) at Pd, Au and Pd<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub> carbon supported nanocatalysts. Mário Simões, Stève Baranton, Christophe Coutanceau, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 13369.

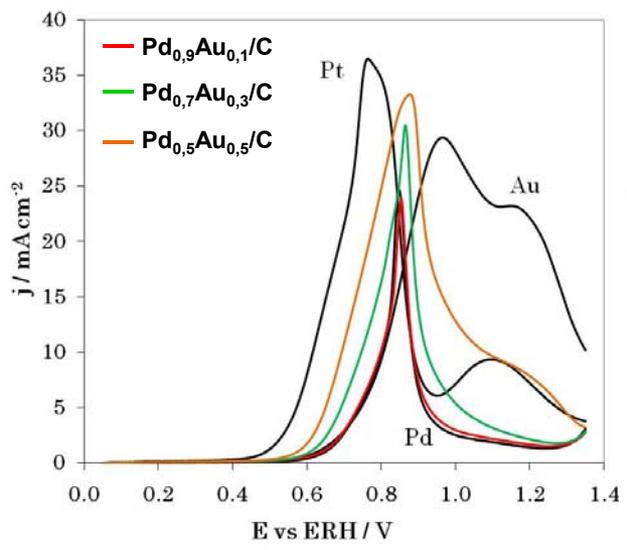
High Performance Plasma Sputtered PdPt Fuel Cell Electrodes with Ultra Low Loading, int. J. hyd. Energy, soumise.



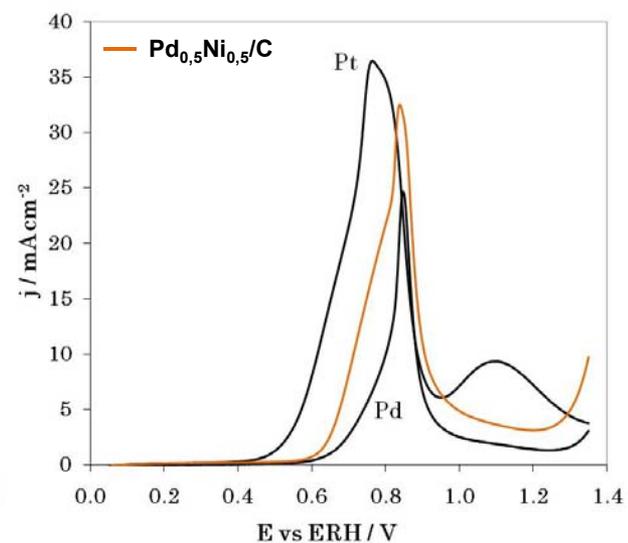
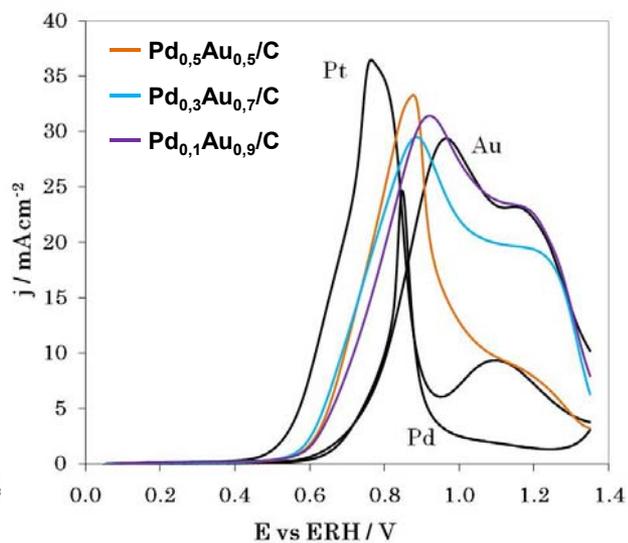


# Activité électrocatalytique des catalyseurs Pd<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub> et Pd<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>

Pd<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub>/C : x ≥ 0,5

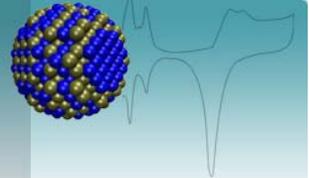


Pd<sub>x</sub>Au<sub>1-x</sub>/C : x ≤ 0,5

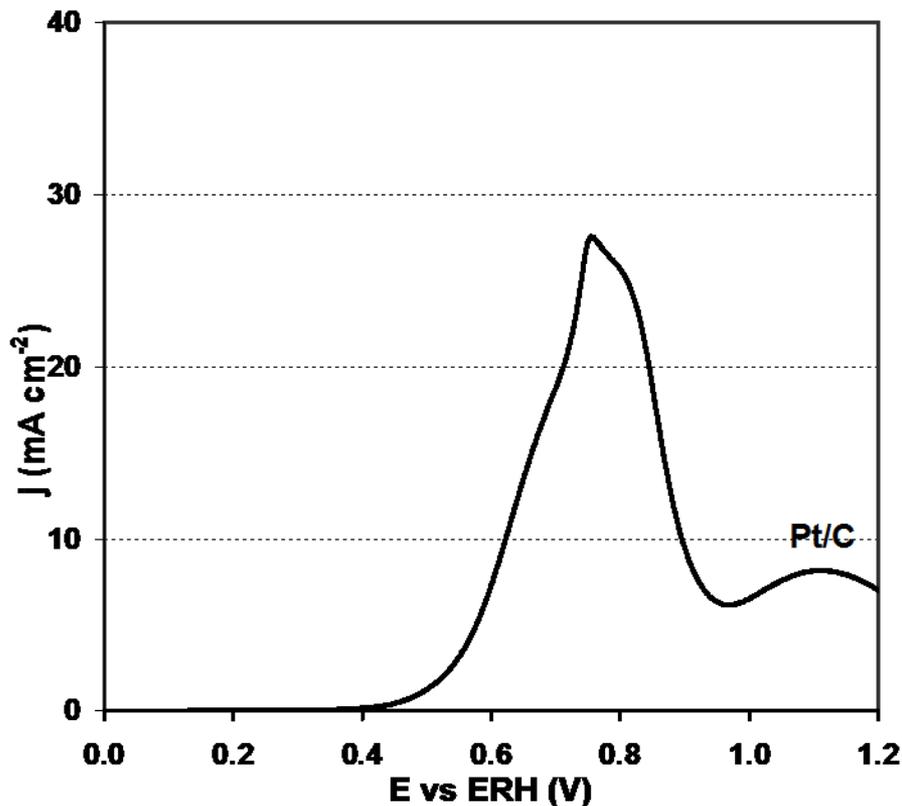


Electro-oxidation of glycerol at Pd based nano-catalysts for an application in Alkaline Fuel Cells for chemicals and energy cogeneration  
M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, Appl. Catal. B: Environmental 93 (2010) 354-362.





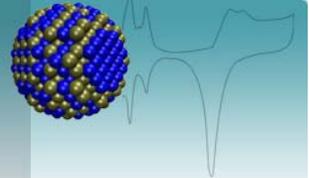
## Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



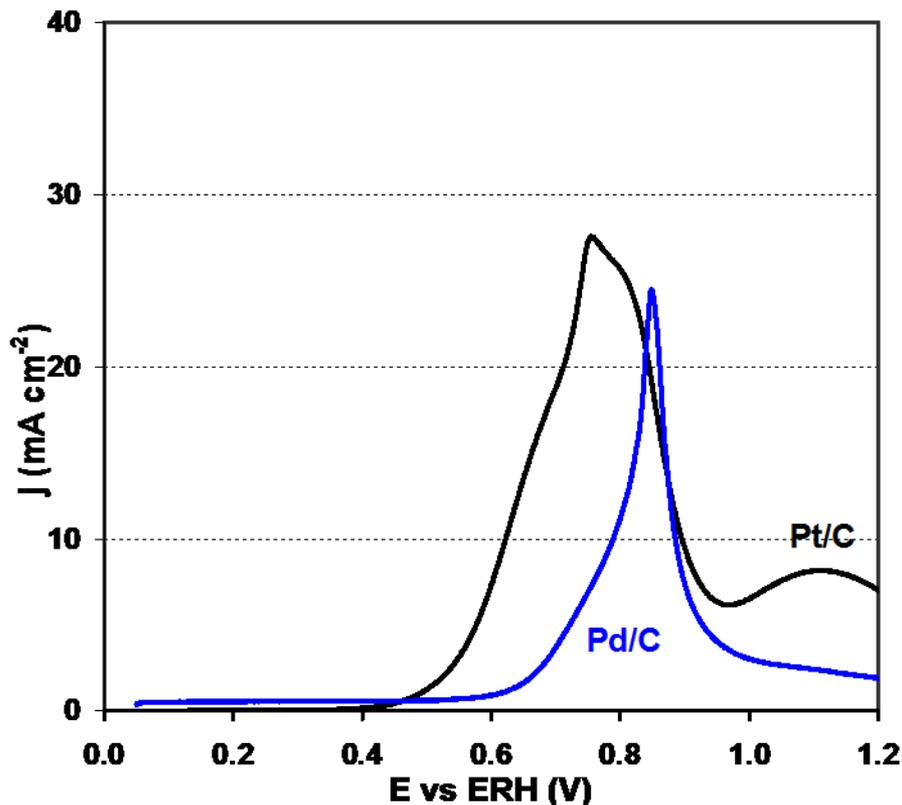
Oxidation curves recorded in 0.1 M Glycerol + 1.0 M NaOH solution.

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





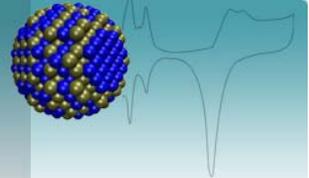
## Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



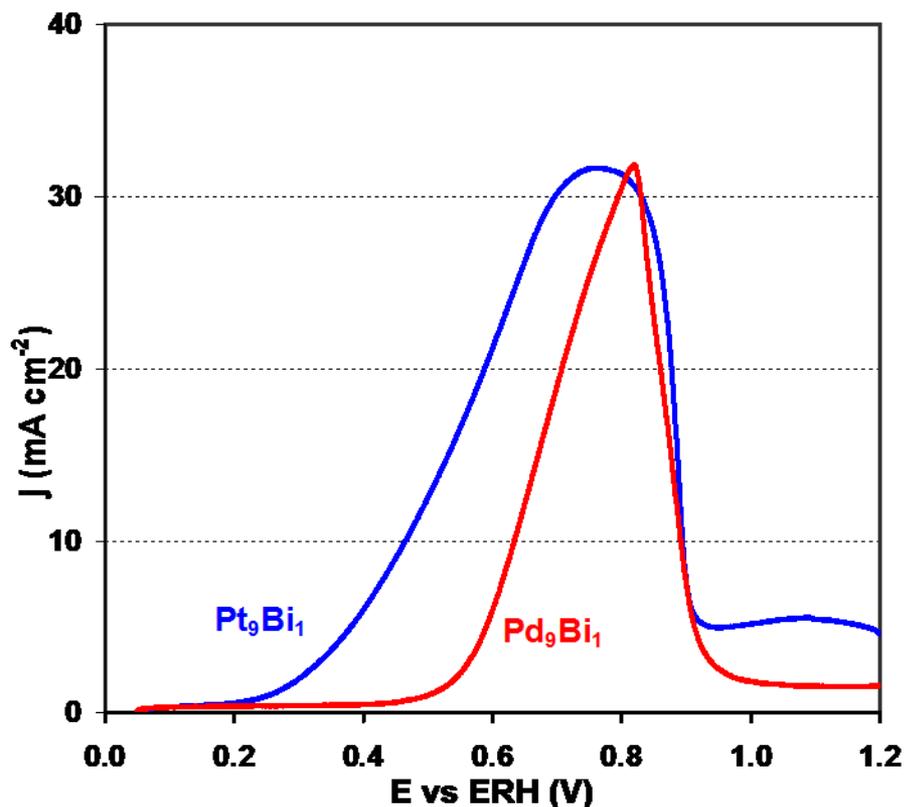
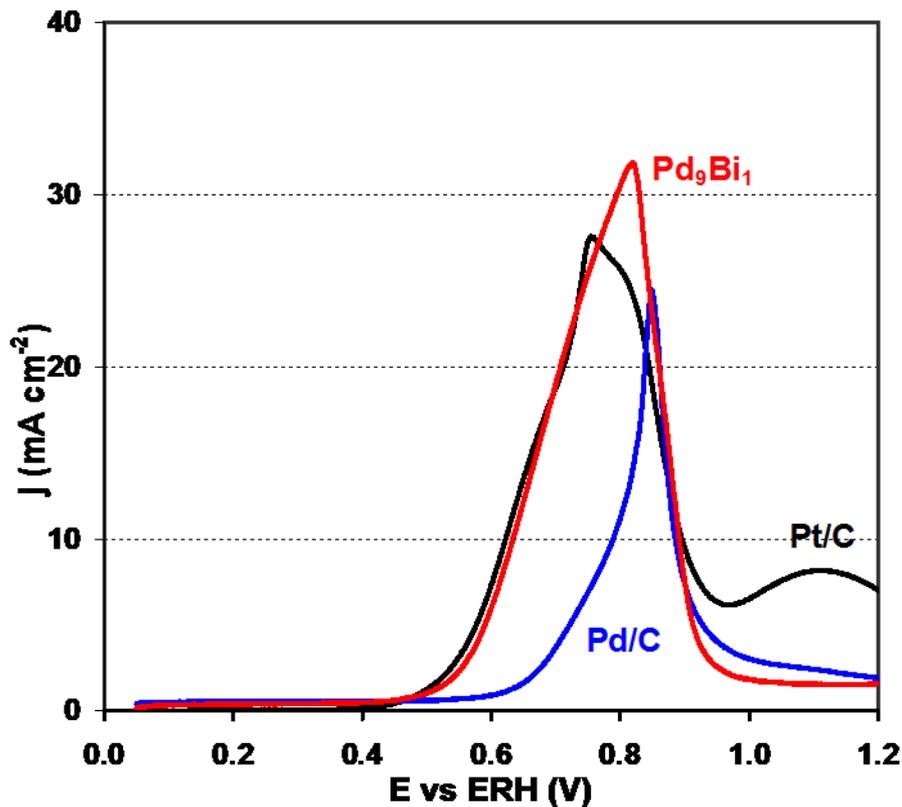
Oxidation curves recorded in 0.1 M Glycerol + 1.0 M NaOH solution.

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





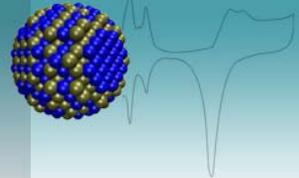
## Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



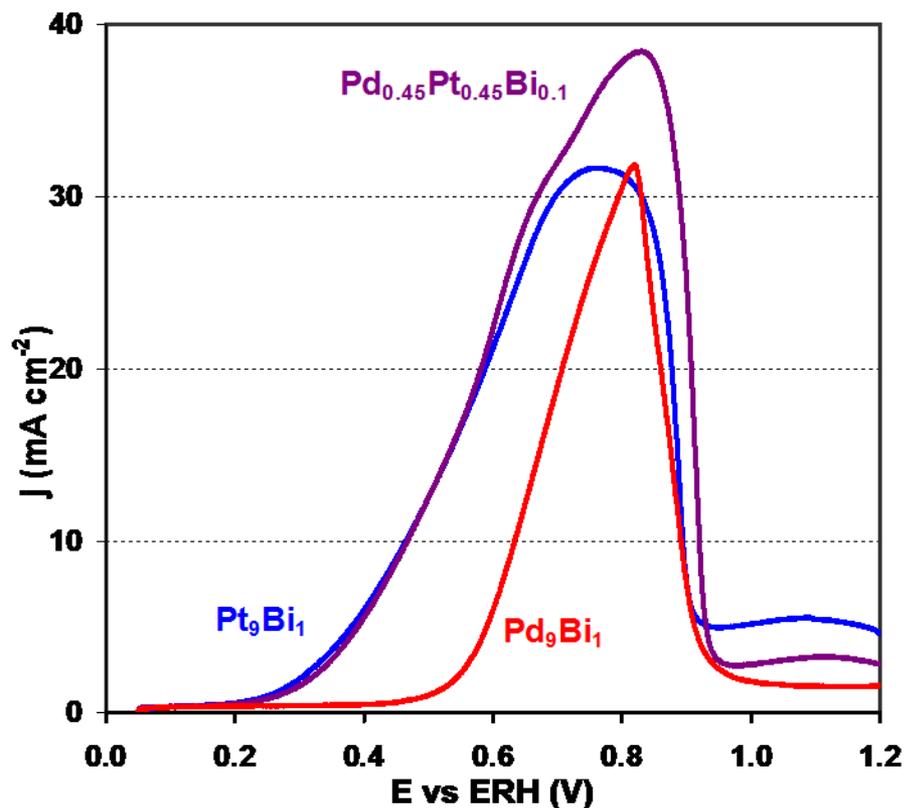
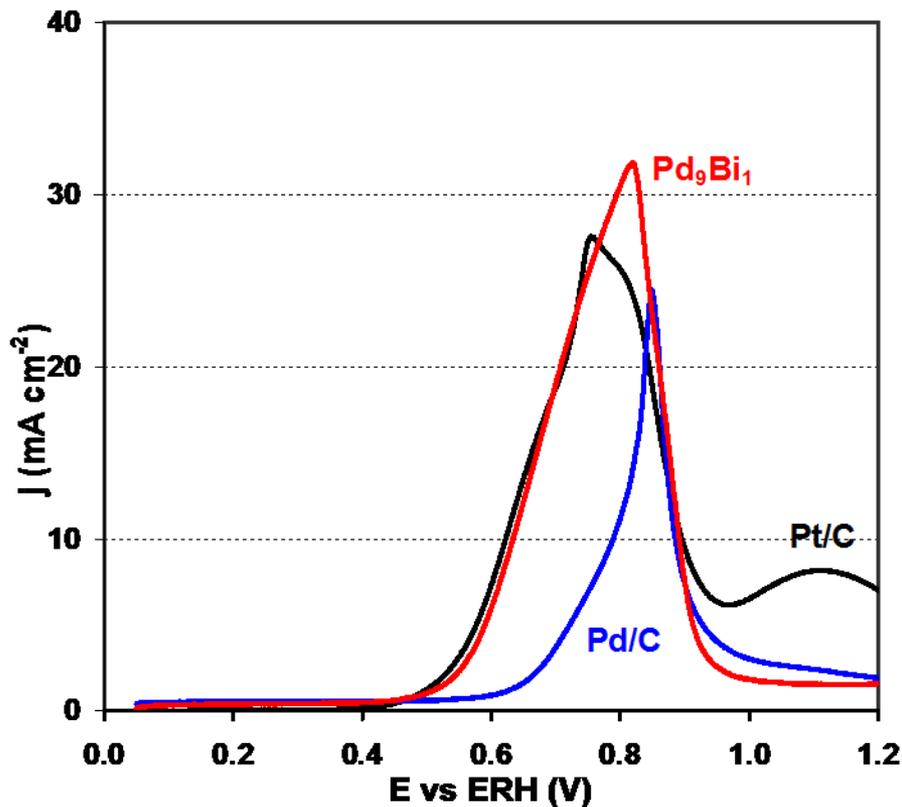
Oxidation curves recorded in 0.1 M Glycerol + 1.0 M NaOH solution.

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





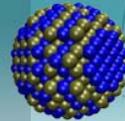
## Activité électrocatalytique de catalyseurs modifiés par le bismuth



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

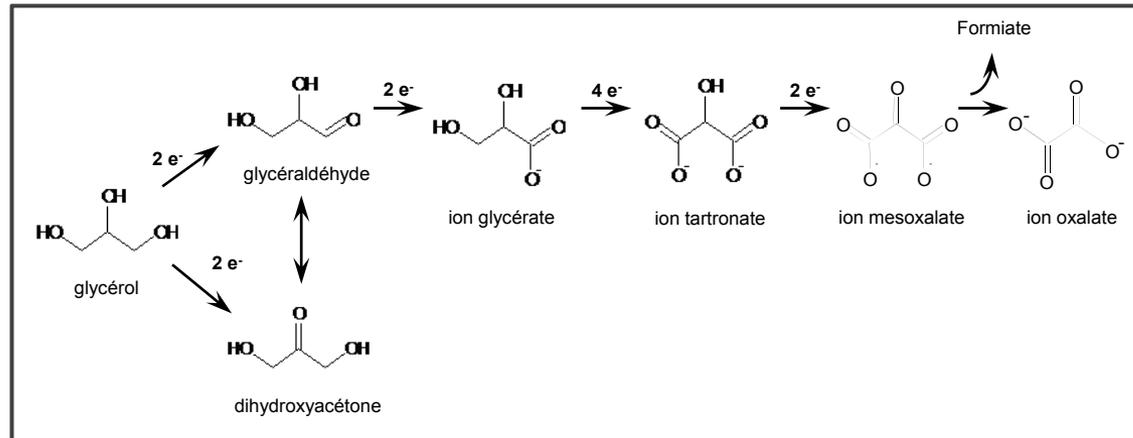
$v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$





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

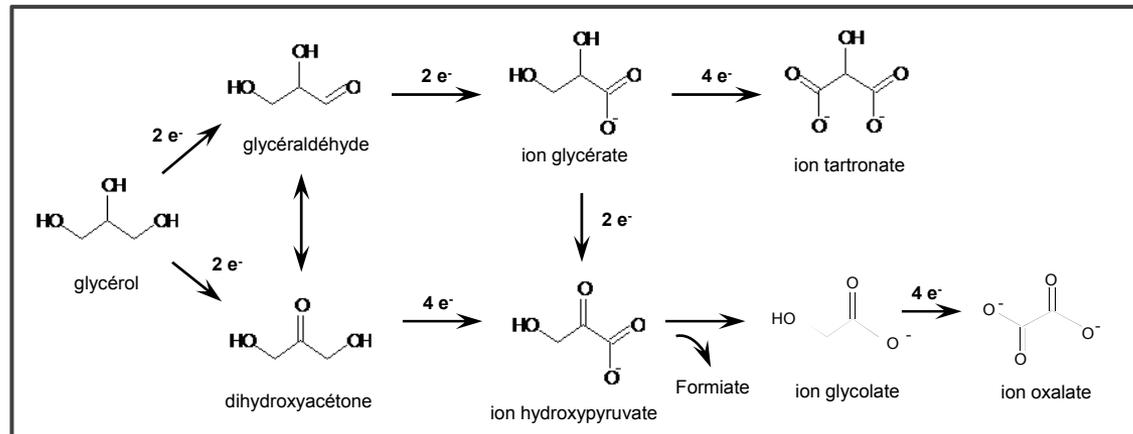
## Evolution de l'oxydation en fonction du potentiel



Voie réactionnelle  
**A**

**Catalyseurs :**

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

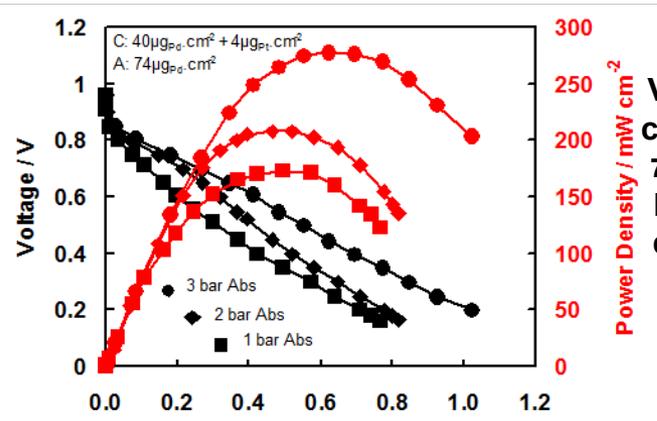


Voies réactionnelles  
**A et B**

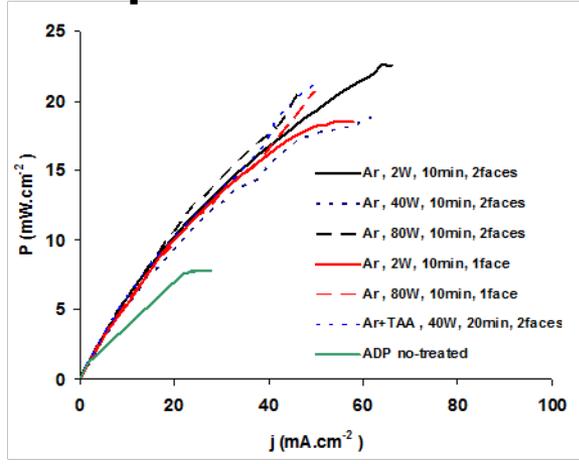
**Catalyseur :**  
**Au/C**



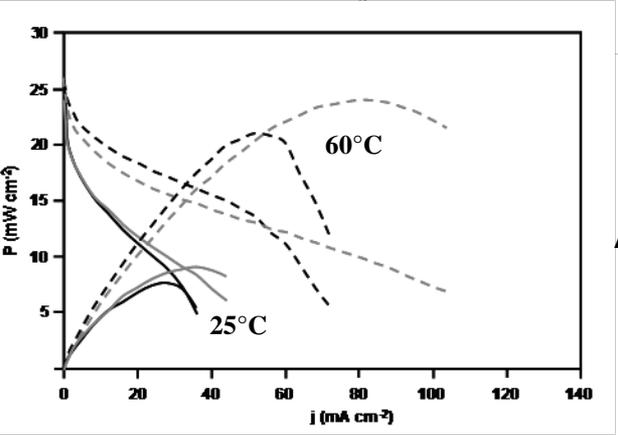
## Validation en pile



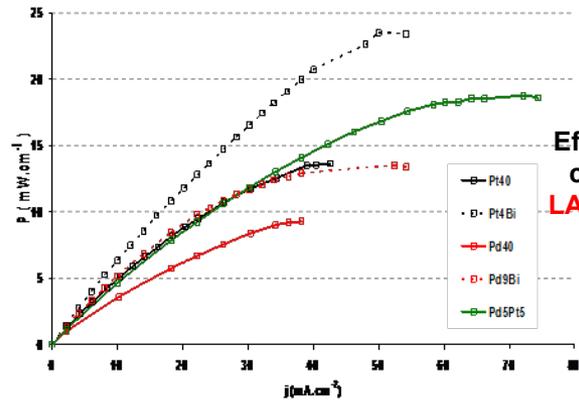
Validation en pile à combustible H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> à 70°C d'électrodes à base de palladium de faibles charges en métaux par le **GREMI**



Effet du traitement plasma d'1 membrane anionique Solvay (**IEM**)  
Test en pile au **LET**  
T = 20°C, sous O<sub>2</sub> à P<sub>atm</sub>



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 O<sub>2</sub> à P<sub>atm</sub>

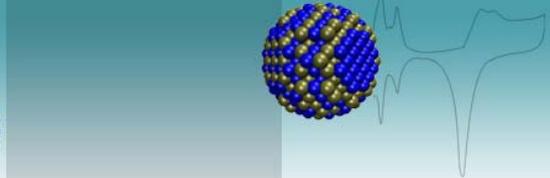
Influence of operational parameters and of catalytic materials on electrical performance of Direct Glycerol Solid Alkaline Membrane Fuel Cells  
A. Ilie, M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, S. Martemianov, J. Power Sources 196 (2011) 4965-4971.



## Conclusions

- Validation d'électrodes avec peu ou **sans platine**;  
**Activité Pd<sub>0.9</sub>Bi<sub>0.1</sub> = activité Pt/C ; Activité Pd<sub>0.45</sub>Pt<sub>0.45</sub>Bi<sub>0.1</sub>/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**



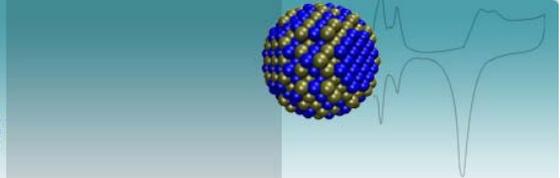


## Perspectives

- ↗ 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).





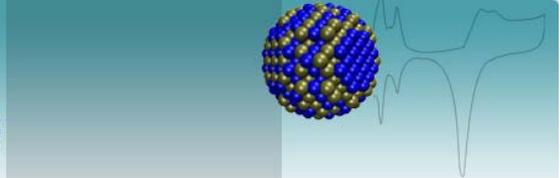
*Merci de votre attention*



**PROGRAMME  
INTERDISCIPLINAIRE ENERGIE DU CNRS**

**AMELI - 0Pt project**

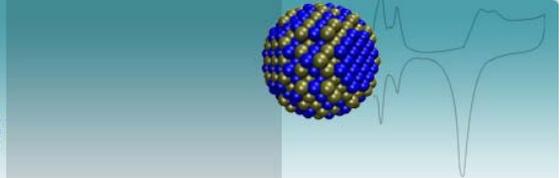




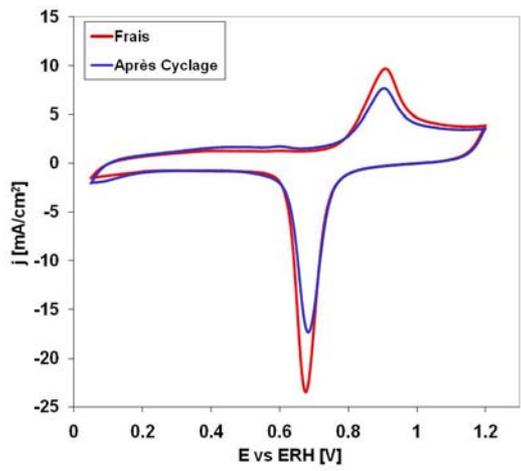
|                                       |              |       |       |          |
|---------------------------------------|--------------|-------|-------|----------|
| <b>Dihydroxyacetone</b>               | C3H6O3       |       |       |          |
|                                       | Tres pur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

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

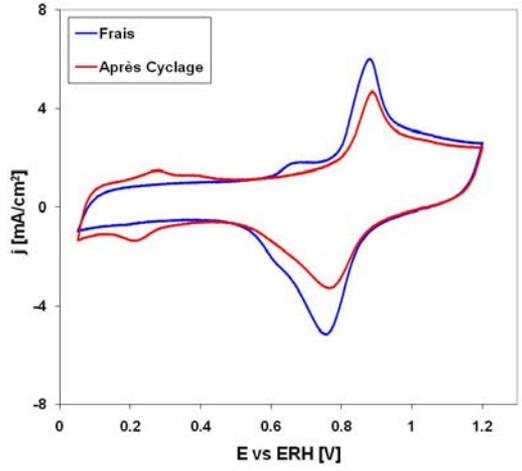




**Pd<sub>0,9</sub>Bi<sub>0,1</sub>**



**Pt<sub>0,9</sub>Bi<sub>0,1</sub>**



**Pt<sub>0,45</sub>Pd<sub>0,45</sub>Bi<sub>0,1</sub>**

