

## **Présentation du Projet**

**AMELI-0Pt (PIE CNRS - PR08-1.5-3)**

**Mars 2007-Avril 2010**

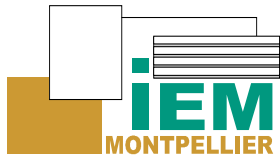
# **Assemblages Membrane Electrodes Innovants pour Pile Alcaline à Membrane sans Platine**

**Christophe Coutanceau**

# Equipes impliquées



**P. Brault**



**S. Roualdès**



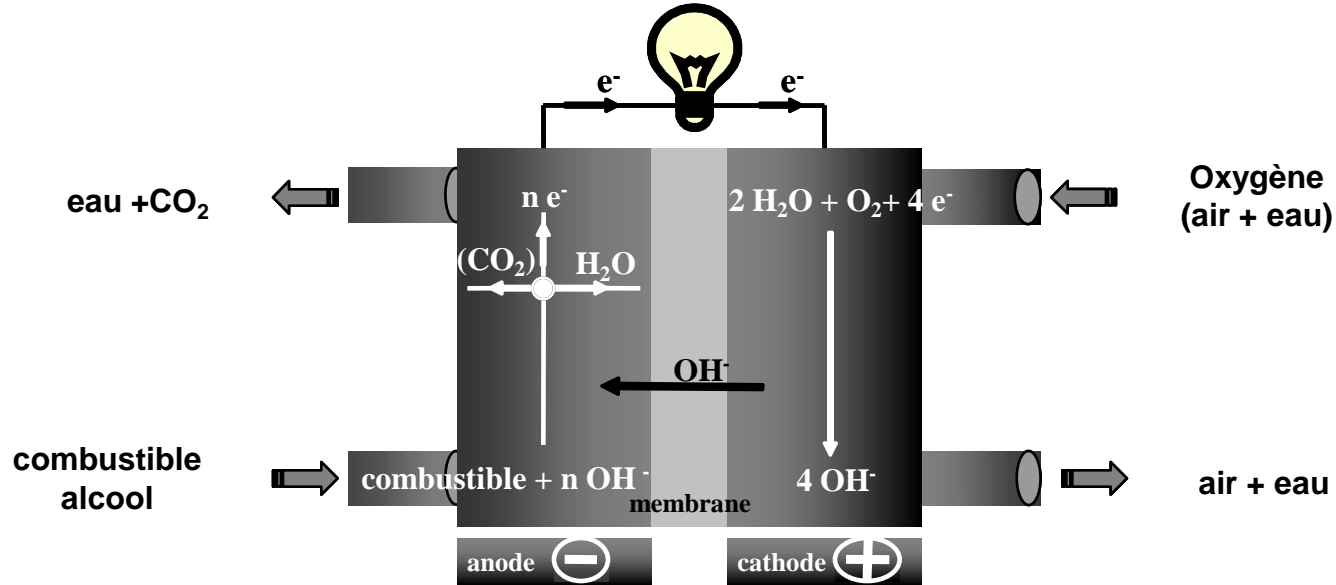
**S. Martémianov**



UMR 6503 - Equipe ELECTROCATALYSE - 40, av. du Recteur Pineau - F86022 Poitiers cedex



# Principe des Piles Alcaline A membrane Echangeuse d'ions hydroxyles (SAMFC)



- Les cinétiques de réactions sont plus élevées en milieu alcalin qu'en milieu acide  
 => d'autres combustibles que l'hydrogène peuvent être envisagés  
 => Possibilité d'utiliser moins de platine dans les électrodes ou même des catalyseurs à base de métaux non-nobles.
- Le crossover de combustible devrait être limité.

# Choix du combustible

Fuel	Specific energy (kWh/kg)	
H <sub>2</sub>	32.8	
H <sub>2</sub> in tank (1.5 wt. % storage)	0.42	
CH <sub>3</sub> OH (methanol)	6.1	} liquide
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) Glycérol	5.0	
NH <sub>3</sub> (ammoniac)	5.7	
NH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> (hydrazine)	2.6	

Méthanol : toxique

Ethylène glycol est un produit issu de l'industrie (à partir d'éthylène)

Ethanol et Glycérol: proviennent de la biomasse

# Choix du combustible

*Pour l'éthanol:*



4/12 électrons récupérés

=> 30 % de l'énergie théorique

*pour le glycérol:*

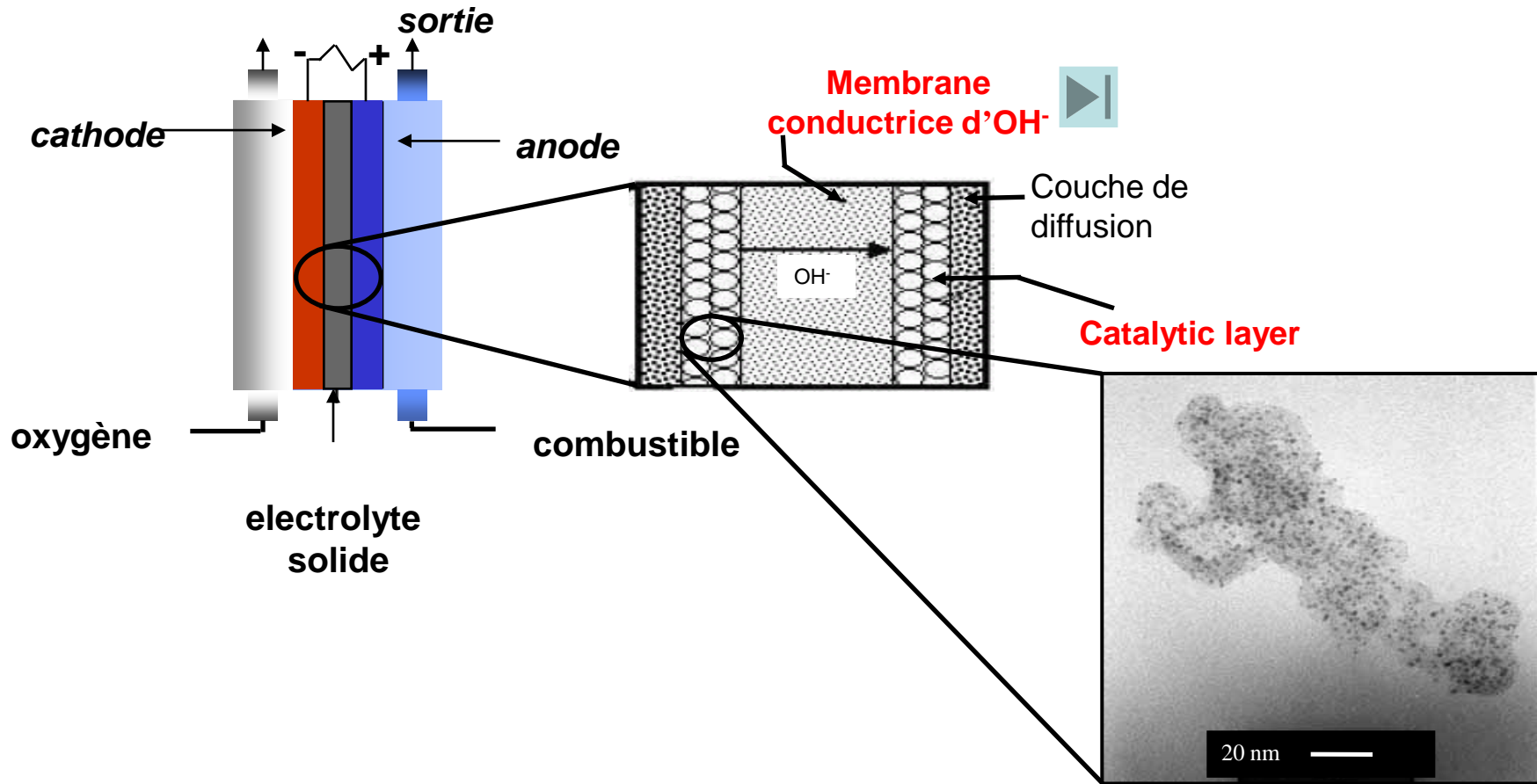


10/14 électrons récupérés

=> 71% de l'énergie théorique



# Développements de briques



# Objectifs pour les membranes

**CEI > 1**

**Conductivité >  $10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup> (ADP  $\approx$  23 mS cm<sup>-1</sup>)**

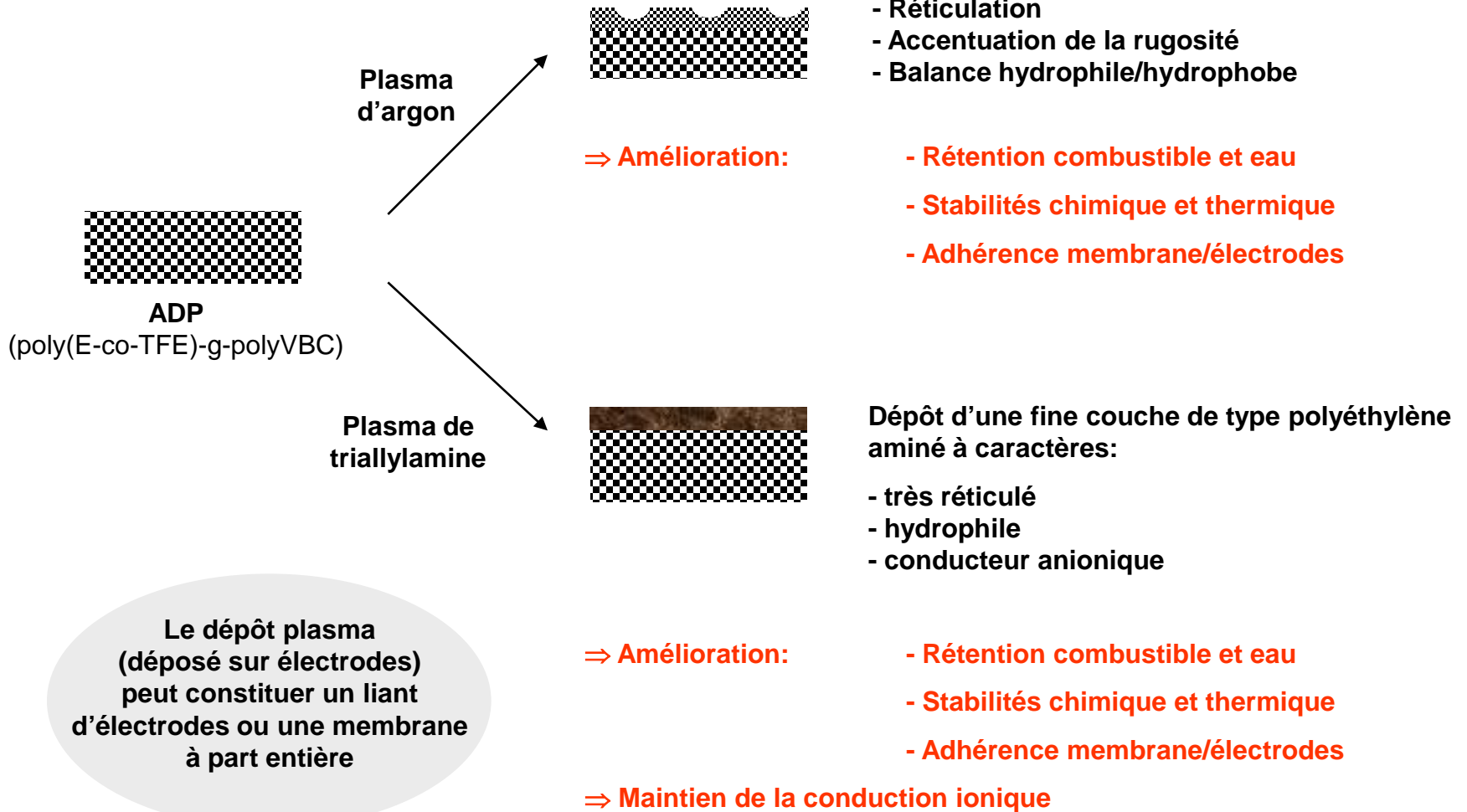
**Gonflement < à 20 %**

**Faible perméabilité au Glycérol et à l'oxygène**

**Température d'utilisation jusqu'à 80 C => pas de squelette fluoré**



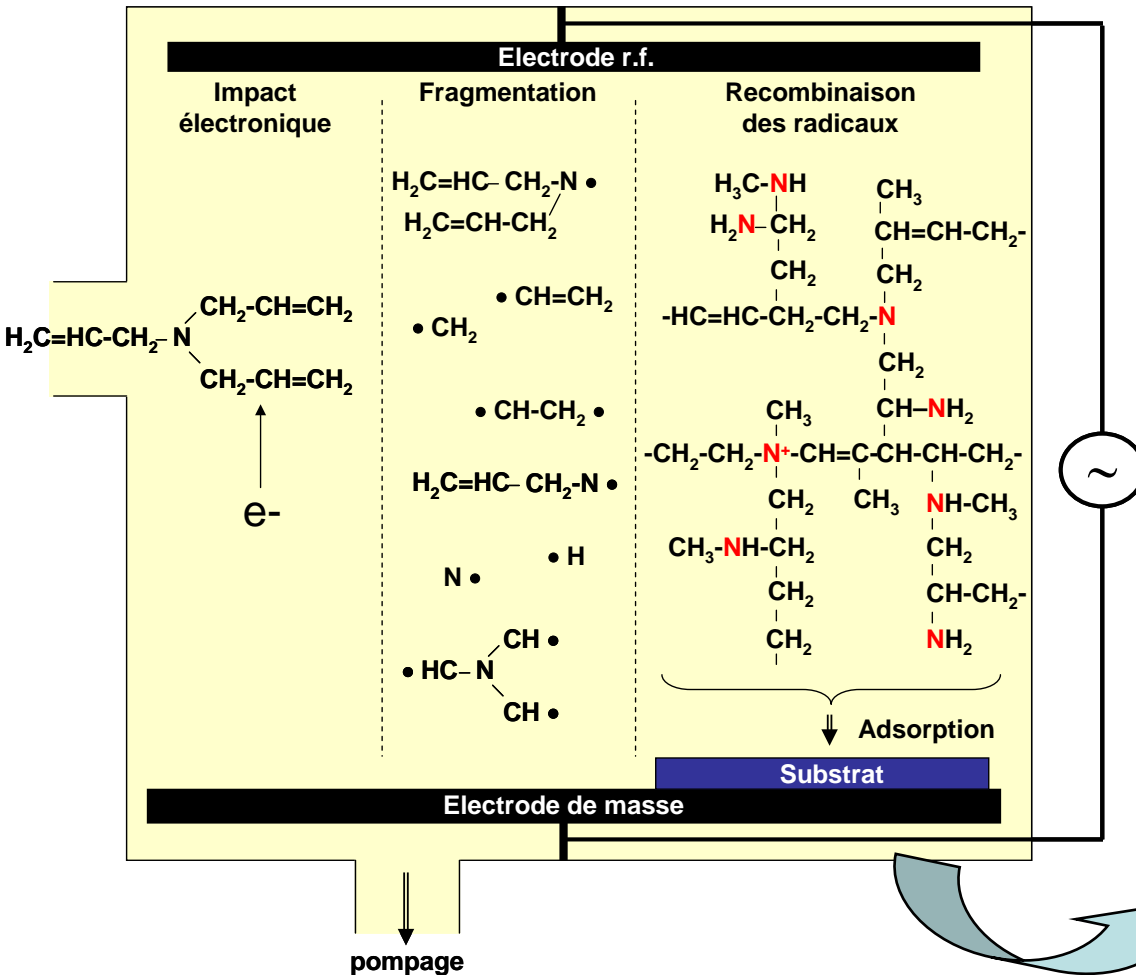
# Modification de membranes anioniques commerciales par voie plasma



Le dépôt plasma  
(déposé sur électrodes)  
peut constituer un liant  
d'électrodes ou une membrane  
à part entière



# Synthèse de membranes anioniques par voie plasma



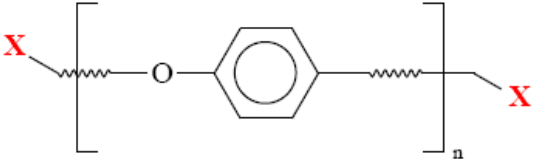
- ◆ Fin (qq  $\mu\text{m}$  – qq 10  $\mu\text{m}$ )
- ◆  $\Rightarrow$  miniaturisation aisée,
- ◆  $\Rightarrow$  capacité de transport accrue
  
- ◆ Fortement réticulé
- ◆  $\Rightarrow$  rétention au combustible
- ◆  $\Rightarrow$  stabilités élevées
  
- ◆ Très adhérent sur tout type de substrat
- ◆  $\Rightarrow$  adhérence sur membrane/électrodes
  
- ◆ Formé d'un réseau désordonné
- ◆  $\Rightarrow$  peu apte à la conduction ionique

Etape post-dépôt:  
 Immersion dans  $\text{CH}_3\text{I}$   
 pour substitution des  
 amines  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}$  et  $-\text{NR}_2$   
 en amines quaternaires  
 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$   
 (meilleures conductrices  
 anioniques)

quaternisation

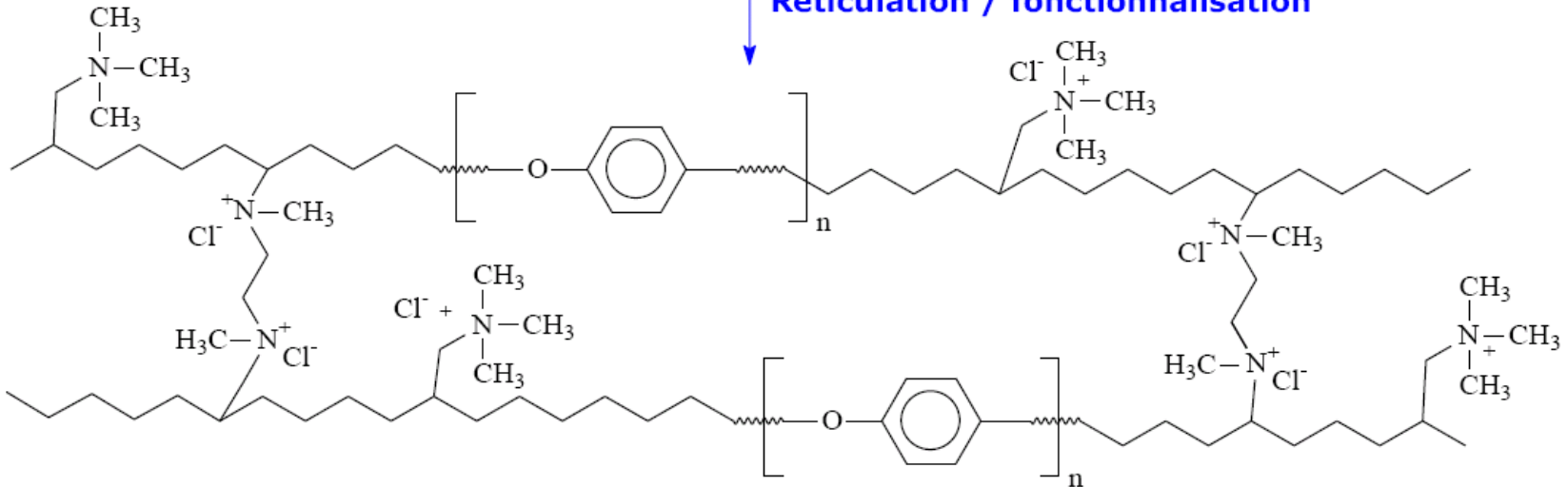
# Synthèse de membranes anioniques par voie chimique

## Gamme Polyether aromatique (Groupement réticulant : NH<sub>2</sub>)



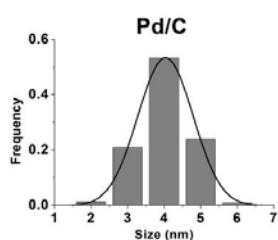
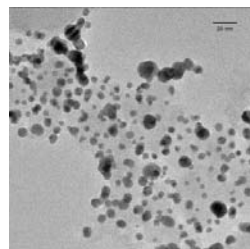
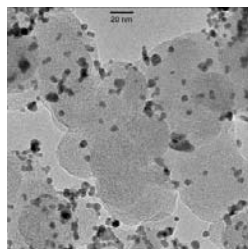
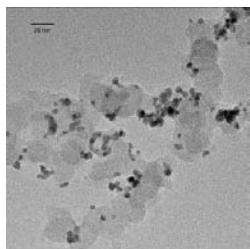
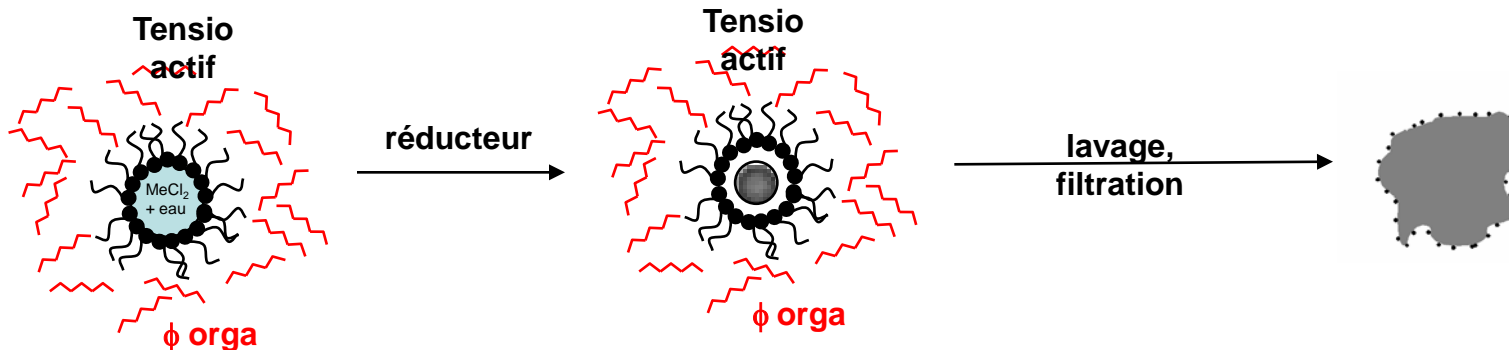
X : Groupement réticulable

Réticulation / fonctionnalisation

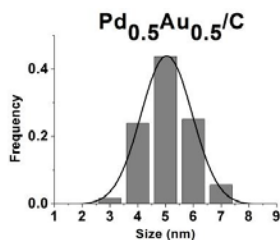


# Synthèse de catalyseurs sans platine et caractérisation

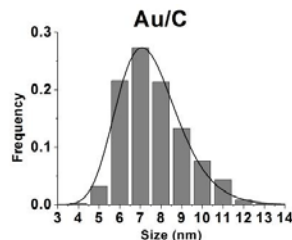
## Méthode colloïdale



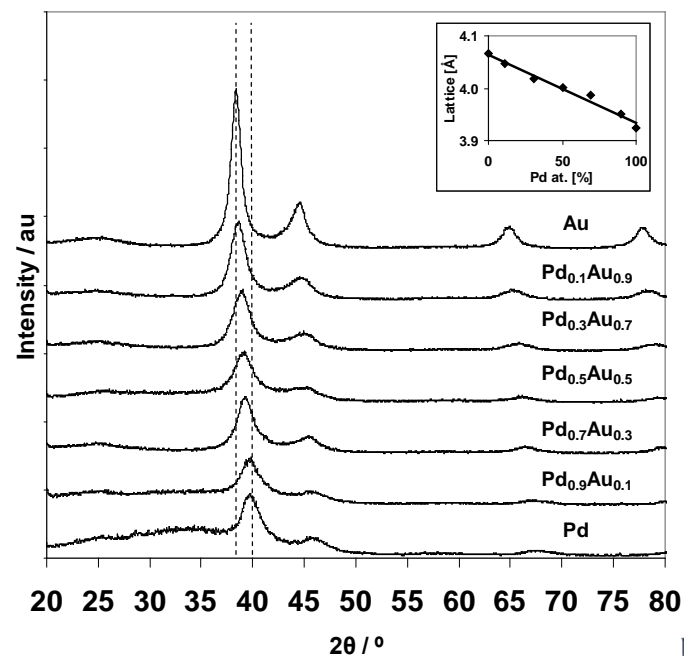
$\bar{d} = 4.0 \text{ nm}$



$\bar{d} = 5.0 \text{ nm}$

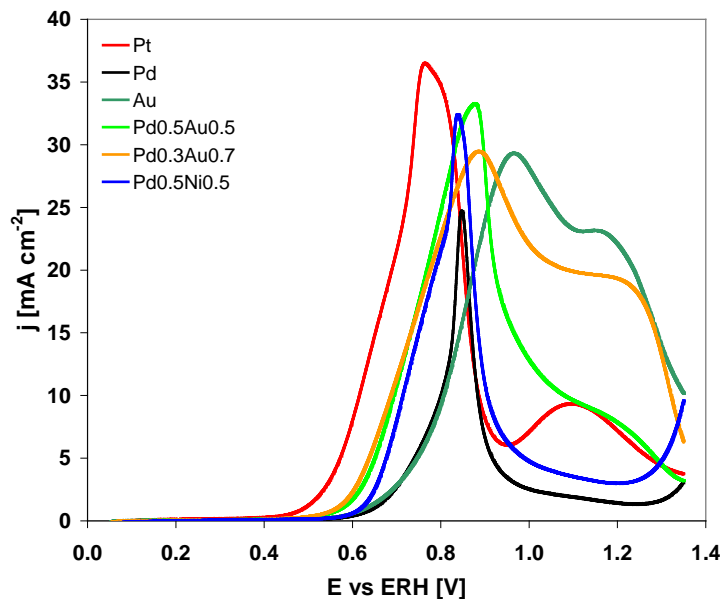


$\bar{d} = 7.4 \text{ nm}$

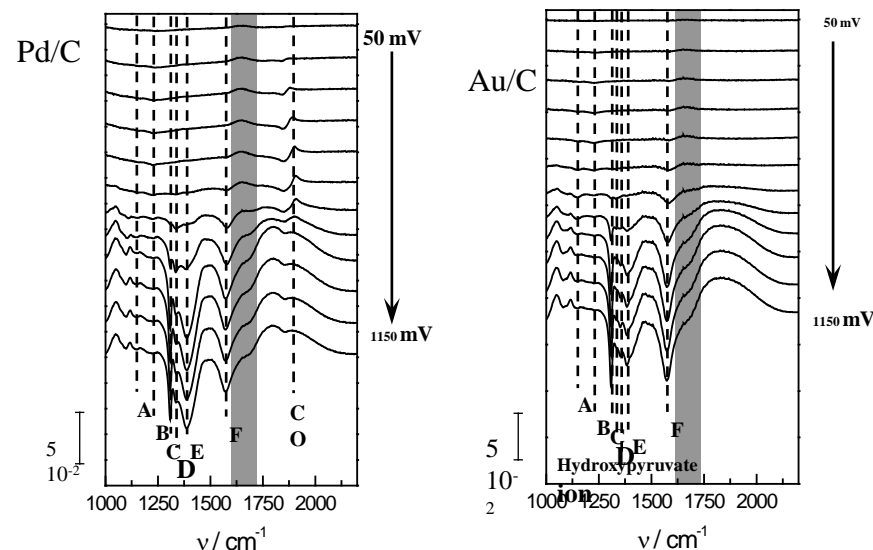
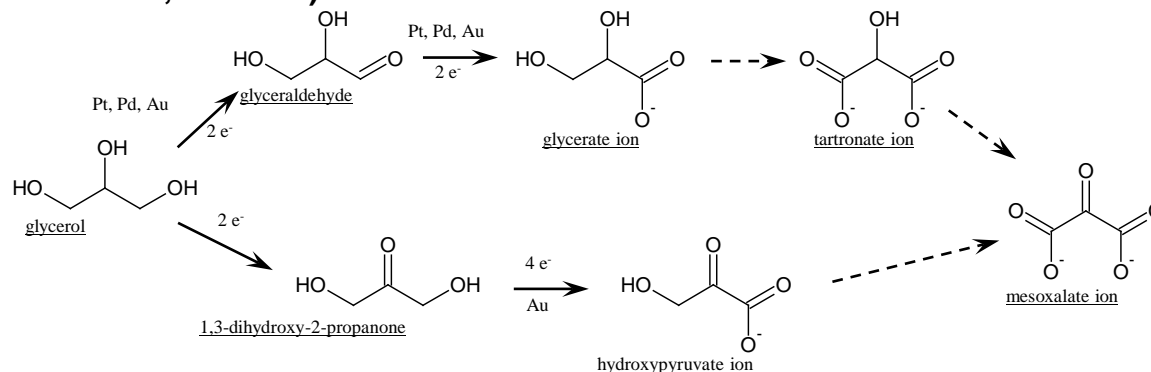


# Synthèse de catalyseurs sans platine et caractérisation

## Méthode colloïdale



voltammogrammes de l'oxydation du glycérol  
0,1 M + NaOH 1,0 M. ( $\nu = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ C}$ ).



spectres infrarouge de réflexion enregistrés lors de la  
réaction d'oxydation du glycérol 0,1 M en milieu  
NaOH 1,0 M. ( $\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ C}$ ).

# Synthèse de catalyseurs sans platine et caractérisation



## Pulvérisation plasma

**Anodes à base de palladium**

**Pulvérisation plasma (PULP)**

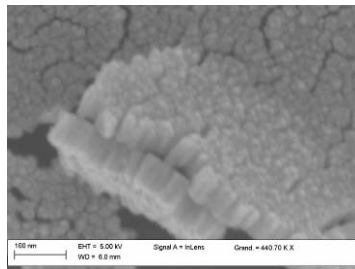
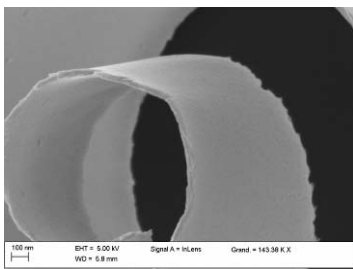
**Diminution des quantités de métaux**



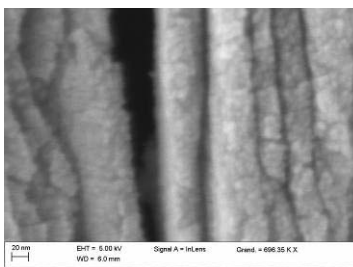
# Synthèse de catalyseurs sans platine et caractérisation



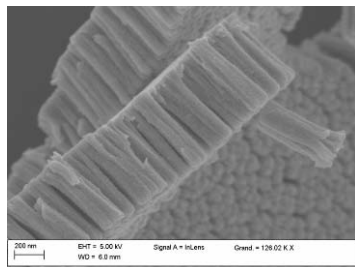
a)



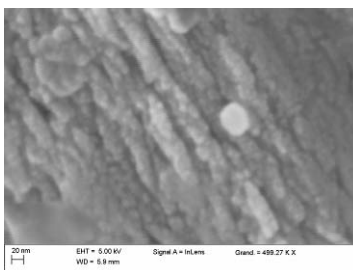
b)



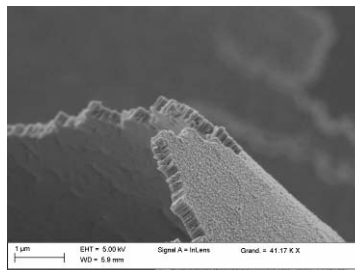
e)



c)



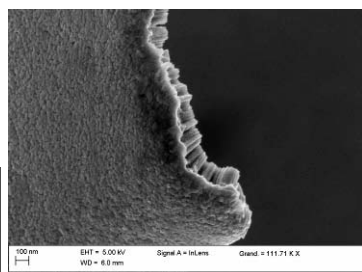
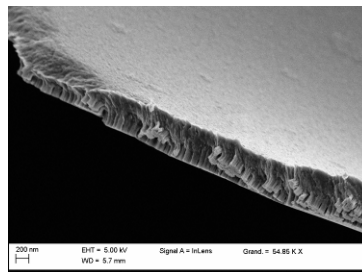
f)



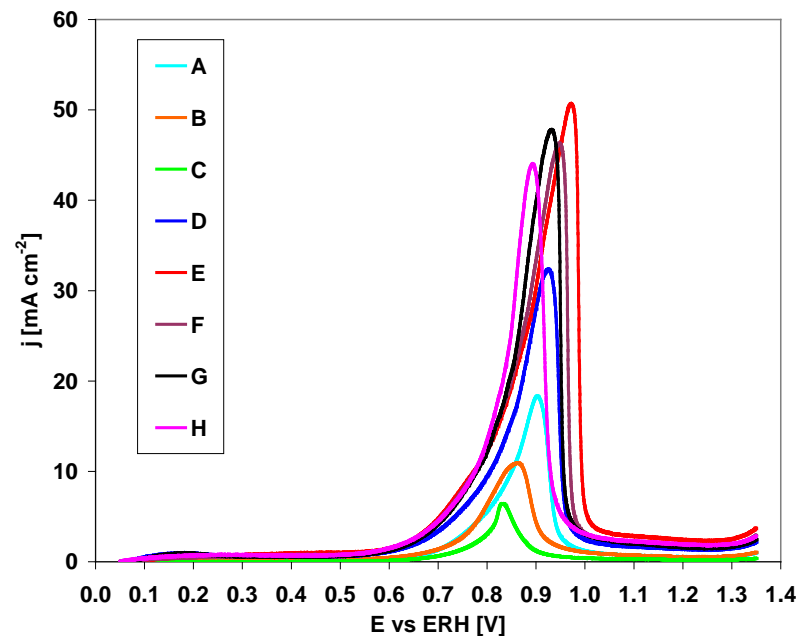
d)

images MEB des 8 morphologies de palladium étudiées.

g)



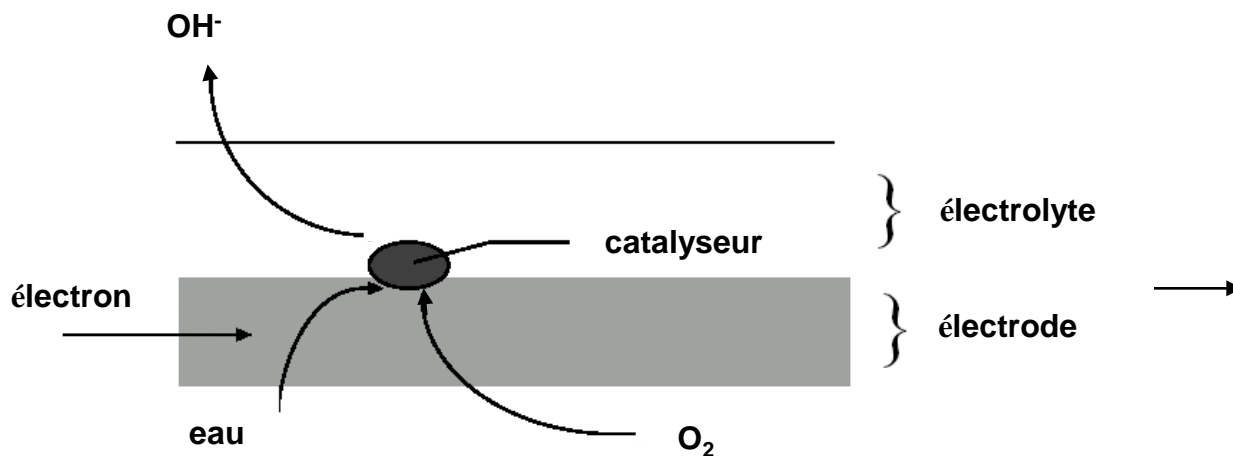
h)



voltammogrammes de l'oxydation du glycérol 0,1 M + NaOH 1,0 M. ( $v = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ ,  $T = 20 \text{ C}$ ).



# Préparation des couches actives

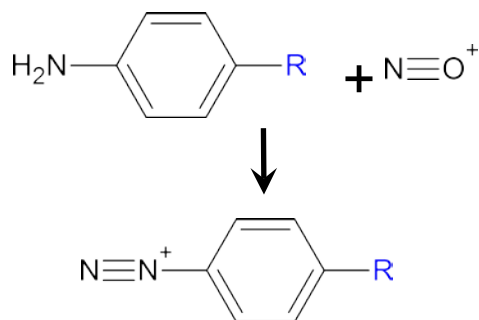


**Pb: il n'existe pas  
de liant anionique**

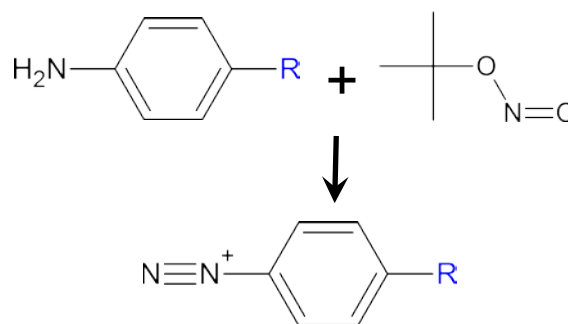
**Zone de triple contact dans le cas d'une cathode de  
SAMFC**

# Préparation des couches actives

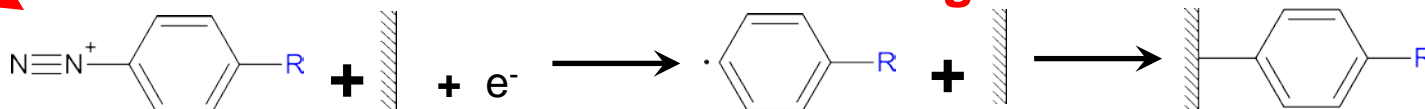
**Milieu aqueux \***  
amine +  $\text{NaNO}_2$   
En solution 0,5 M HCl



**Milieu acétonitrile** 1 mM amine + **tert-butylnitrite**  
En solution acétonitrile contenant 0.1 M  $(\text{Et})_4\text{NBF}_4$



**Réduction électrochimique des cations  
diazonium générés *in situ***



\* S. Baranton, D. Bélanger, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 24401



# Préparation des couches actives

## La fonctionnalisation a permis

- d'attribuer des caractéristiques hydrophiles ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) ou hydrophobes ( $-\text{CF}_3$ ) au support carboné afin de mieux gérer les apports et les sorties d'eau dans la SAMFC\*
- de permettre la continuité ionique entre la membrane électrolytique et les sites actifs ( $-\text{NH}_2$ )\*
- d'améliorer des interactions catalyseur – support ( $-\text{SH}$ )\*\*

\* Martin Weissmann, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Décembre 2009.

\*\* P. Urchaga, M. Weissmann, S. Baranton, T. Girardeau, C. Coutanceau, Langmuir 25 (2009) 6543.

# Validation des briques en pile

## Optimisation des conditions de test en pile – influence de la concentration de NaOH et Glycérol par utilisation d'un plan d'expériences

### Conditions:

- $\text{Debit}_{\text{O}_2} = 40 \text{ ml.min}^{-1}$

- $\text{Debit}_{\text{Gly}} = 2 \text{ ml.min}^{-1}$

- $T_{\text{O}_2} = T_{\text{amb}}$

- Cathode: Pt

- Anode: Pt

- Surface Electrodes

$$S = 5 \text{ cm}^2$$

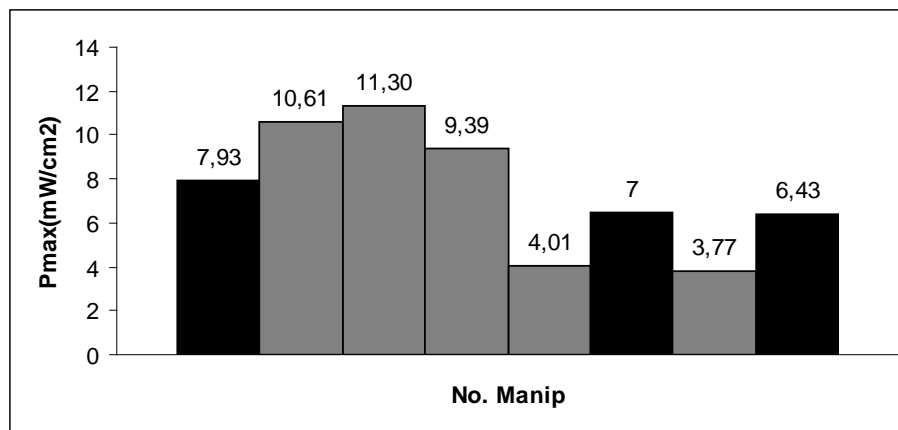
$$d = 2 \text{ mg métal/cm}^2$$

- Température:

Env. 20°C

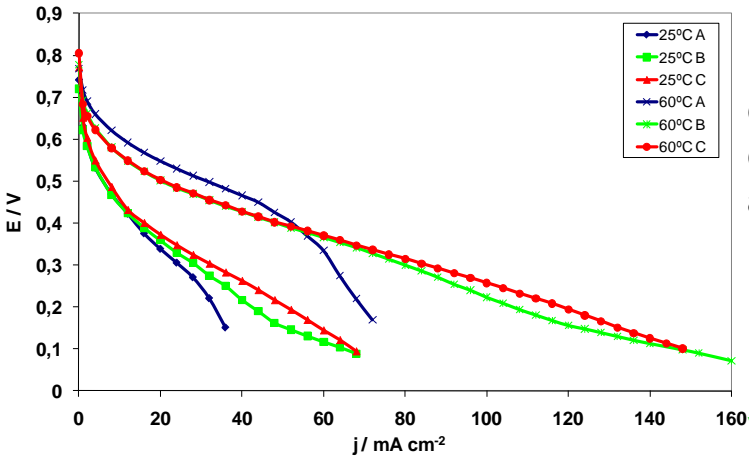
• Augmentation des performances de plus de 50% avec optimisation d'un des paramètres des conditions de test

Manip	[Glycérol]	[OH-]	Sel	$P_{\text{max}}$ (mW/cm <sup>2</sup> )	$i_{\text{lim}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{oci}}$ (V)	$V_{\text{ocf}}$ (V)
1	1	2	KOH	7,93	35,2	0,765	0,779
2	1	4	NaOH	10,61	28,0	0,774	0,774
3	1	6	NaOH	11,30	40,0	0,777	0,787
4	2	2	NaOH	9,39	49,6	0,698	0,719
5	2	4	NaOH	4,01	19,2	0,78	0,787
6	2	6	KOH	6,51	25,6	0,863	0,826
7	3	2	NaOH	3,77	25,4	0,784	0,752
8	3	4	KOH	6,43	25,6	0,776	0,774
9	3	6	NaOH	-	0,0	0,825	-



# Validation des briques en en pile

## CCGDL vs CCM

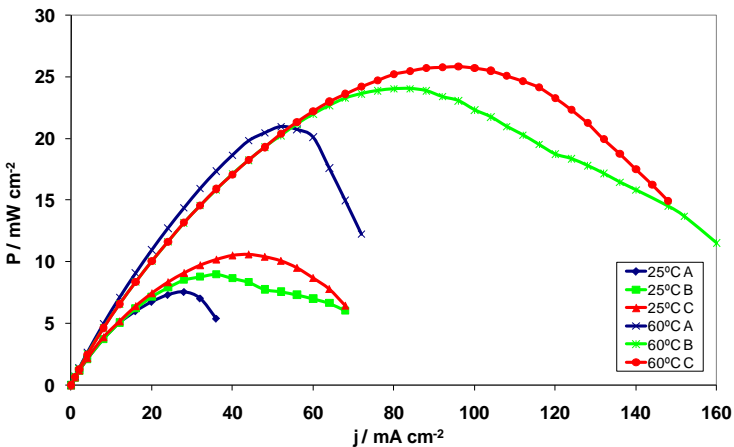


**courbes de polarisation (a) et de puissance en fonction de la densité de courant enregistrée sur une SAMFC avec les assemblages suivants :**

**Bleu: anode catalyseur Etek 1mg Pt cm<sup>-2</sup>  
+ couche de diffusion 20 wt% PTFE;**

**vert = anode catalyseur Etek 1mg Pt cm<sup>-2</sup> coating membrane;**

**rouge = anode catalyseur Etek 2 mg Pt cm<sup>-2</sup> coating membrane.**



**Membrane ADP100, cathode WO 2 mg Pt cm<sup>-2</sup>  
– couche de diffusion Etek à 40 wt % PTFE,  
[Glycerol] = 1M, [NaOH] = 4M débit = 4ml min<sup>-1</sup>,  
débit O<sub>2</sub> = 40 ml min<sup>-1</sup>, pression = 1 bar absolue.**

# Conclusion

- des catalyseurs sans platine ont montré une activité acceptable pour l'oxydation du glycérol;
  - production de produits chimiques à forte valeur ajoutée;
- => cogénération d'énergie électriques et de composés commerciaux.
- le greffage de chaînes aliphatiques sur une poudre de carbone ouvre des perspectives importantes;
  - Les conditions d'assemblage et de tests des SAMFC ont été établies;
  - des membranes voies « plasma » et « chimique » ont été fabriquées.

## perspectives

- améliorer le protocole de synthèse et de réduction d'ions alkynyliodonium;
- transformer chimiquement la fonction amine terminale en fonctions ioniques  $-[N(CH_3)_3]^+OH^-$ ;
- vérifier en situation réelle (dans des conditions de fonctionnement d'une SAMFC) le comportement de ces nouveaux supports de catalyseurs;
- intégrer ces briques au sein d'un cœur de pile SAMFC et à l'étude des électriques et distribution des produits en sortie de pile.

