

Titre: Mise au point d'une pile à combustible à consommation directe
Title: d'acétals liquides

Auteur: Yanick Cyr
Author:

Date: 2004

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Cyr, Y. (2004). Mise au point d'une pile à combustible à consommation directe
Citation: d'acétals liquides [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7472/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/7472/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Oumarou Savadogo
Advisors:

Programme: Génie métallurgique
Program:

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI[®]

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MISE AU POINT D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À CONSOMMATION
DIRECTE D'ACÉTALS LIQUIDES

YANICK CYR
PROGRAMME DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉTALLURGIQUE)
MAI 2004



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-97936-9

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-97936-9

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

MISE AU POINT D'UNE PILE À COMBUSTIBLE À CONSOMMATION
DIRECTE D'ACÉTALS LIQUIDES

présenté par: CYR Yanick

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. AJERSCH Frank, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, Dr. ès Sciences, membre et directeur de recherche

M. AMOUZEGAR Kamyab, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais profiter de l'occasion pour remercier tous ceux qui m'ont aidé dans le cadre de mon projet, tous ceux qui m'ont soutenu depuis le début de mes études et, bien sûr, les membres du jury. Voici la liste des gens que je voudrais remercier (en ordre alphabétique et non en ordre d'importance) : Frank Ajersch, Kamyab Amouzegar, André Cyr, Céline Cyr, Guy Cyr, Jacques Desrochers, Jean-François Harvey, Rommy Hernandez, Alexandre Lavoie, Jinghong Ling, Geoffrey Longtin, Alexandre-Fédéric Joly, Martin Laferrière-Simard, Carole Masicotte, Asmae Monkrini, André Morin, Claudia Morin, Teko Napporn, Phillipe Plamondon, Suzie Poulin, Francisco Javier Rodriguez-Varela, Oumarou Savadogo, Diane Tremblay, Marc Tougas, Colette Trudel, Andrée Vendette, Gisèle Vendette, Jeannine Vendette, Lise Vendette, Louise Vendette, Xiangyang Yang, et, bien sûr, tous ceux que j'aurais oubliés.

La mise en page de ce document a été réalisée avec le logiciel $\text{\LaTeX}$. De cette manière, la version électronique de ce texte sera encore lisible et modifiable dans dix ans. De plus, les calculs, les graphiques et les modifications d'images qui sont contenus dans ce document, ont uniquement été faits avec des logiciels libres au sens défini par la *Free Software Fondation*. Le tout a été utilisé fait sous le système GNU/Linux.

RÉSUMÉ

La pile à combustible à hydrogène est considérée comme une source d'énergie de l'avenir. Cependant, les difficultés de production et de distribution à des coûts acceptables dans les conditions d'utilisation et surtout son état gazeux de l'hydrogène, limitent ses potentialités comme combustible à utiliser dans les systèmes pratiques. Le méthanol a été proposé comme un combustible alternatif à l'hydrogène. Les possibilités de l'utiliser à l'état liquide avec une infrastructure moins onéreuse et plus simplifiée constituent l'intérêt d'une pile au méthanol. Toutefois l'utilisation du méthanol présente un certain nombre d'inconvénients : a) les performances de la pile au méthanol sont limitées par un manque de catalyseurs efficaces pour son oxydation ; b) le passage du méthanol (*crossover*) de l'anode à la cathode à travers la membrane contribue à diminuer les performances de la cathode par différents processus ; c) le méthanol est toxique. L'ensemble de ses limites montre l'intérêt de développer des piles à base d'autres combustibles organiques légers liquides.

L'objectif de cette première étude dans le domaine est de mettre au point des piles à consommation directe d'acétals liquides. Le méthylal et le 1,3-dioxolane ont été considérés. La faible toxicité de ces combustibles, leur bonne solubilité en milieu aqueux, et le fait que leur oxydation complète implique un nombre plus élevé d'électrons que celle du méthanol sont favorables à leur utilisation, en particulier pour le développement des piles pour le portable.

Un montage qui permet l'étude du comportement des piles à consommation directe de ces acétals a été mis au point. Ce dispositif comprend une cellule munie d'un système de contrôle du flux de liquide qui alimente l'anode. Les performances de ces piles ont été comparées par référence à celles des piles au méthanol. De plus, elles ont été étudiées avec plusieurs alliages binaires de platine (Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-Rh,

Pt-Sn) utilisés à l'anode et à la cathode. Pour une pile donnée, la même composition de l'alliage de platine a été utilisée à l'anode et à la cathode. Certains paramètres de l'anode (potentiel en circuit ouvert, potentiel à une densité de courant donnée, etc.) ont été corrélés au rayon atomique de l'élément d'alliage. Les résultats montrent que les courbes obtenues présentent de façon générale une moins bonne performance lorsque la différence entre la dimension du rayon atomique du Pt et celui du deuxième élément de l'alliage est aux alentours de zéro. Ces résultats soutiennent l'idée que les meilleures performances sont obtenues lorsque la différence entre les dimensions des atomes qui constituent l'alliage est très grande. Par conséquent, les piles à base des alliages de Pt-Ru et Pt-Sn fournissent les performances les plus élevées. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment dans ce laboratoire sur des piles à consommation directe de méthylal, éthylal ou 1,3-dioxolane gazeux qui utilisent des alliages binaires de platine à l'anode et du platine seul à la cathode. Ils indiquent alors des pistes d'investigation des combinaisons de catalyseurs à considérer pour assurer le développement de matériaux appropriés pour les piles incluant celle à l'hydrogène. Il a été aussi montré que la pile à base de méthylal est celle qui présente les meilleures performances. La perméabilité des combustibles à travers la membrane de Nafion 117 a été aussi étudiée. Il a été montré que la perméabilité des acétals est inférieure à celle du méthanol. Cependant le méthylal qui est une molécule moins grosse que le 1,3-dioxolane, possède une perméabilité moins élevée que cette dernière. Ceci indiquerait que le *crossover* pourrait être lié à un effet électrostatique entre les dipôles du combustible et les sites actifs de la membrane de Nafion 117. Un tel effet ne serait pas lié à la taille de la molécule du combustible. Une autre possibilité pourrait être la décomposition chimique du dioxolane avant son passage à travers la membrane. Les recommandations qui permettront de mieux comprendre et développer les aspects scientifiques et technologiques de ce type de pile sont indiquées à la fin du document.

ABSTRACT

The Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) is an interesting clean source of energy for the future; in particular for electric vehicle and portable applications. Until now, hydrogen is the suitable fuel which is considered for this application. However the difficulties related to its production, its distribution and its availability at low cost limit its potential use in PEFC practical systems. Methanol was proposed as an alternate fuel to hydrogen. The possibilities of its utilisation in the liquid form with a cheaper infrastructure of distribution constitute support the development of methanol as a potential fuel for PEFC applications. But several disadvantages limit the use of methanol PEFC applications : a) the lack of effective anode catalysts for its oxidation ; b) the methanol crossover from the anode to the cathode through the membrane contributes to a decrease of the cathode performances ; c) the toxicity of methanol. These limits show the interest to develop fuel cell based on other light organic fuels liquid. The objective of this first study is to develop a direct liquid acetal polymer electrolyte fuel cell. The methylal and the 1,3-dioxolane were considered. The lower toxicity of these fuels, their good solubility in aqueous medium, and the high number of electrons involved in their complete oxidation support their potential interest in PEFC applications. In particular they should be well indicated for PEFC development for portable applications. This work was performed on a fuel cell station mounted in our laboratory. A flow liquid system was developed to control the quantity of the fuel introduced in the cell. The performances of the various direct acetal fuel cells were compared to those of the direct methanol fuel cell. The performances of the direct liquid acetal fuel cells were studied for several platinum binary alloys (Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-Rh, Pt-Sn). The same composition of a given platinum alloy was used at both the anode and the cathode. Some parameters of the anode reaction (potential in open circuit, potential with a density of current given, etc.) were correlated to

the atomic radius size of the alloy. It was shown that the lowest performances of the cell were obtained when the difference between the atomic radius of Pt and that of the second element of alloy is around zero. These results support the idea that the best performances are obtained when the difference between the sizes of the radius of the element of the binary alloy is small. Consequently the fuel cells based on the Pt-Ru and the Pt-Sn alloys exhibit the highest performances. These results are in agreement with those obtained previously in this laboratory on direct gas acetal fuel cells (methylal, ethylal or 1,3-dioxalane). This indicates the necessity to investigate the catalyst combination. It was shown that the use of methylal presents the best performances. The permeability of the fuels through the Nafion 117 membrane was also studied. It was found that the permeability of acetals is lower than that of methanol. The methylal has a lower permeability event it's molecule size is smaller than that of the dioxolane. This would indicate that the crossover could be related to an electrostatic effect between the dipoles of the fuel and the active sites of the membrane. Such an effect would not be related to the size of the molecule of the fuel. Another possibility could be the chemical decomposition of actetals before its cross-over through the membrane. The recommendations which will help for a better understanding of the scientific and technological aspects to be developed are indicated to the end of the document.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES	xvii
LISTE DES TABLEAUX	xix
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
1.1 Historique	3
1.2 Principe	5
1.3 Thermodynamique d'un système électrochimique	7
1.3.1 Rendement	8
1.4 Cinétique	9
1.4.1 Caractérisation	14
1.5 Type de piles	15

1.5.1	Pile à combustible alcaline (AFC)	17
1.5.2	Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)	18
1.5.3	Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)	18
1.5.4	Pile à électrolyte solide (SOFC)	19
1.5.5	Pile à électrolyte polymère (PEM)	19
1.6	Composantes d'une pile à combustible (PEM)	20
1.6.1	Plaques bipolaires	20
1.6.2	Électrolyte	21
1.6.3	Électrodes	23
1.6.4	Assemblage membrane-électrode	25
1.7	Pile à électrolyte polymérique à hydrogène	26
1.8	Pile à combustible à oxydation directe de méthanol (DFMC)	28
1.8.1	Crossover	34
1.9	Acétals	35
1.10	Applications	40
1.11	Résumé	43
CHAPITRE 2	PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	45
2.1	Polarisation de la pile	45
2.1.1	Membrane	45
2.1.2	Électrodes	46
2.1.3	Préparation de l'assemblage Membrane-Électrodes (MEA)	48

	xi
2.1.4 Banc d'essai de la pile	49
2.1.5 Polarisation et conditionnement	53
2.2 Mesure de <i>crossover</i>	56
2.2.1 Voltamétrie cyclique	56
2.2.2 Montage	60
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	64
3.1 Anode	65
3.1.1 Potentiel en circuit ouvert	65
3.1.2 Potentiel anodique à une densité de courant de 100mA/cm ² .	69
3.1.3 Rayon atomique	70
3.1.4 Discussions sur l'anode	73
3.2 Cathode	76
3.2.1 Potentiel en circuit ouvert	76
3.2.2 Potentiel cathodque à une densité de courant de 100 mA/cm ²	81
3.2.3 Discussions sur la cathode	84
3.3 Crossover	85
3.3.1 Discussions sur le <i>crossover</i>	86
3.4 Pile complète	88
3.4.1 Potentiel en circuit ouvert	89
3.4.2 Potentiel de la pile à une densité de courant de 100 mA/cm ² .	92
3.4.3 Densité de puissance maximale	95

3.4.4	Discussions sur les résultats de la pile	98
3.5	Recommandations	99
3.5.1	Banc d'essai	99
3.5.2	Améliorations de l'anode	100
CONCLUSION		102
RÉFÉRENCES		106
ANNEXE		115

LISTE DES FIGURES

FIG. 1.1	Comparaison entre l'électrolyse et la pile à combustible	5
FIG. 1.2	Comparaison entre pile à combustible et le moteur à combustion	6
FIG. 1.3	Schéma d'une pile à combustible à hydrogène	7
FIG. 1.4	Comparaison entre le rendement d'un moteur à combustion et une pile à combustible	10
FIG. 1.5	Courbe de polarisation d'une pile idéale et d'une pile réelle .	11
FIG. 1.6	Pile à hydrogène avec les divers pertes et la courbe de puissance	15
FIG. 1.7	Effet du CO sur les performances de la pile à hydrogène (PEM)	17
FIG. 1.8	Composantes de la pile de type PEM	21
FIG. 1.9	Plaques bipolaires	22
FIG. 1.10	Structure chimique du Nafion	23
FIG. 1.11	Structure de l'électrode	24
FIG. 1.12	Particules de catalyseurs dispersés sur le carbone	24
FIG. 1.13	Assemblage Membrane-Électrode (MEA)	26
FIG. 1.14	Les chemins réactionnels de l'oxydation du méthanol	31
FIG. 1.15	Schéma de production des acétals chez <i>Lambiotte</i> ⁶⁵	36
FIG. 1.16	Comparaison entre le voltamogramme du platine dans l'acide sulfurique sans (- - -) et avec (—) du méthylal (DMM)	38
FIG. 1.17	Voiture prototype à pile à combustible, <i>Necar 4</i> , par Daimler- Benz	42

FIG. 1.18	Ordinateur portatif fonctionnant avec une pile au méthanol fait par la compagnie <i>Smart Fuel Cell</i> ⁷⁵	43
FIG. 2.1	Assemblage membrane-électrode (MEA) sur une plaque bipolaire	49
FIG. 2.2	Aperçu du banc d'essai	50
FIG. 2.3	Schéma du procédé d'humidification du gaz	51
FIG. 2.4	Schéma du tube humidificateur	51
FIG. 2.5	Schéma de la pile : 1) plaques de cuivre, 2) MEA, 3) feuilles de silicone, 4) plaques bipolaires	52
FIG. 2.6	Schéma de l'électrode de référence	53
FIG. 2.7	Schéma du banc d'essai	54
FIG. 2.8	Balayage du potentiel en fonction du temps	57
FIG. 2.9	Exemple de voltamogramme	58
FIG. 2.10	Voltamogramme d'une électrode de platine dans une solution de H ₂ SO ₄	59
FIG. 2.11	Photo du montage expérimental	60
FIG. 2.12	Photo de la cellule	61
FIG. 2.13	Schéma du montage expérimental	62
FIG. 3.1	Courbes typiques de polarisation anodique (Dioxolane et Pt-Ru)	65
FIG. 3.2	Potentiels anodiques en circuit ouvert avec le méthanol	67
FIG. 3.3	Potentiels anodiques en circuit ouvert avec le méthylal	68
FIG. 3.4	Potentiels anodiques en circuit ouvert avec le dioxolane	68
FIG. 3.5	Potentiels anodiques à une densité de 100 mA/cm ² avec le méthanol	71

FIG. 3.6	Potentiels anodiques à une densité de 100 mA/cm ² avec le méthylal	71
FIG. 3.7	Potentiels anodiques à une densité de 100 mA/cm ² avec le dioxolane	72
FIG. 3.8	Moyennes des potentiels anodiques à 100 mA/cm ² en fonction du rayon atomique pour les concentrations de 1,0 à 2,0 M . .	73
FIG. 3.9	Moyennes des potentiels anodiques en circuit ouvert en fonction du rayon atomique pour les concentrations de 1,0 à 2,0 M . .	74
FIG. 3.10	Densité de courant (mA/cm ²) à un potentiel anodique de 400 mV en fonction du rayon atomique pour une concentration de 0,5 M	74
FIG. 3.11	Densité de courant (mA/cm ²) à un potentiel anodique de 500 mV en fonction du rayon atomique pour une concentration de 0,5 M	75
FIG. 3.12	Densité de courant (mA/cm ²) à un potentiel anodique de 600 mV en fonction du rayon atomique pour une concentration de 0,5 M	75
FIG. 3.13	Courbes typiques de polarisation cathodique (Méthylal et Pt-Sn)	77
FIG. 3.14	Potentiels cathodiques en circuit ouvert avec le méthanol . . .	80
FIG. 3.15	Potentiels cathodiques en circuit ouvert avec le méthylal . . .	80
FIG. 3.16	Potentiels cathodiques en circuit ouvert avec le dioxolane . . .	81
FIG. 3.17	Potentiels cathodiques à 100 mA/cm ² avec le méthanol	83
FIG. 3.18	Potentiels cathodiques à 100 mA/cm ² avec le méthylal	83
FIG. 3.19	Potentiels cathodiques à 100 mA/cm ² avec le dioxolane	84
FIG. 3.20	Concentrations des combustibles qui ont traversé le Nafion en fonction du temps pour des températures de 25 et 60 °C . . .	88
FIG. 3.21	Courbes typiques de polarisation d'une pile (Méthanol et Pt-Ru)	89

FIG. 3.22	Variation du potentiel de la pile en circuit ouvert pour différents catalyseurs en utilisant le méthanol	91
FIG. 3.23	Variation du potentiel de la pile en circuit ouvert pour différents catalyseurs en utilisant le méthylal	91
FIG. 3.24	Variation du potentiel de la pile en circuit ouvert pour différents catalyseurs en utilisant le dioxolane	92
FIG. 3.25	Potentiels de la pile en fonction de la concentration en méthanol pour une densité de courant de 100 mA/cm ²	93
FIG. 3.26	Potentiels de la pile en fonction de la concentration en méthylal pour une densité de courant de 100 mA/cm ²	94
FIG. 3.27	Potentiels de la pile en fonction de la concentration en dioxolane pour une densité de courant de 100 mA/cm ²	94
FIG. 3.28	Courbes typiques de la densité de puissance (Méthanol et Pt-Rh)	95
FIG. 3.29	Densités de puissance maximale (mW/cm ²) pour la pile au méthanol	97
FIG. 3.30	Densités de puissance maximale (mW/cm ²) pour la pile au méthylal	97
FIG. 3.31	Densités de puissance maximale (mW/cm ²) pour la pile au dioxolane	98

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

α :	Coefficient de transfer anodique
β :	Coefficient de transfer cathodique
DDP :	Différence de potentiel (Volts)
Diox :	1,3-Dioxolane
ΔG :	Énergie libre de Gibbs (Joules)
ΔH :	Enthalpie (Joules)
E :	Potentiel (Volts)
η :	Surtension (mV)
ESH :	Électrode standard à hydrogène
ϵ :	Coefficient stoechiométrique
F :	Constante de Faraday
γ :	Coefficient stoechiométrique
I :	Courant (A)
j :	Densité de courant (A/m ²)
j^o :	Densité de courant d'échange (A/m ²)
M :	Concentration molaire (mol/l)
MEA :	Assemblage Membrane-Électrode
MeOH :	Méthanol
Methyl :	Méthylal
mol :	Moles
n :	Nombre de moles d'électrons
Ox :	Composé oxydé
P :	Puissance (W)
PEM :	Pile à combustible à électrolyte polymère

Ψ :	Rendement théorique (%)
R :	Constante des gaz parfaits (8,314 Joules / K·mol)
R :	Résistance ohmique (Ω)
Red :	Composé réduit
ΔS :	Entropie (Joules)
T :	Température ($^{\circ}\text{C}$)
V :	Volts

INDICES

a :	Composante anodique
c :	Composante cathodique
$^{\circ}$:	État standard
th :	Théorique

LISTE DES TABLEAUX

TAB. 1.1	Types de piles à combustion avec leur température d'opération	17
TAB. 1.2	Évaluation de l'augmentation de certains paramètres sur le " <i>cross-over</i> " et les performances de la pile	35
TAB. 1.3	Diverses propriétés des acétals	40
TAB. 1.4	Niveau d'hydrolyse des acétals en fonction du pH pour une période de 5 heures à 20 °C	40
TAB. 2.1	Paramètres variables	56
TAB. 3.1	Moyennes des potentiels anodiques (mV) en circuit ouvert (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles	67
TAB. 3.2	Influence de la concentration du combustible sur les potentiels anodiques (mV/mol) en circuit ouvert	67
TAB. 3.3	Moyennes des potentiels anodiques (mV) à une densité de courant de 100mA/cm ² (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles	70
TAB. 3.4	Influence de la concentration du combustible sur les potentiels anodiques (mV/mol) à une densité de courant de 100mA/cm ²	70
TAB. 3.5	Moyennes des potentiels cathodiques (mV) en circuit ouvert (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles	79

TAB. 3.6	Influence de la concentration du combustible sur les potentiels cathodiques (mV/mol) en circuit ouvert	79
TAB. 3.7	Moyennes des potentiels cathodiques (mV) à une densité de courant de 100mA/cm ² (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustible	82
TAB. 3.8	Influence de la concentration du combustible sur les potentiels cathodique (mV/mol) à une densité de courant de 100mA/cm ²	82
TAB. 3.9	Variation de la concentration (M) de combustible qui a traversé le Nafion 117 en fonction du temps pour des températures de 25 et 60 °C	87
TAB. 3.10	Moyennes des potentiels de la pile (mV) en circuit ouvert (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles	90
TAB. 3.11	Moyennes des potentiels de la pile (mV) à une densité de courant de 100mA/cm ² (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles	93
TAB. 3.12	Moyennes des densités de puissances maximales (mW/cm ²) (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles	96

INTRODUCTION

La pile à combustible est un système de conversion directe de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique, c'est-à-dire le courant. Ce système électrochimique a été inventé il y a plus de 100 ans. Cette source d'énergie est en forte concurrence avec le moteur à combustible. Ce dernier domine actuellement l'industrie automobile et d'autres secteurs comme les génératrices (source d'appoint). Cette domination est principalement aux ressources pétrolières sur la Terre que l'on a exploité de façon excessive surtout dans la dernière moitié du vingtième siècle. Cette surconsommation énergétique n'est pas sans conséquences. L'utilisation du moteur à combustion a contribué à l'augmentation de la pollution et au gaspillage des ressources pétrolières bien que ces dernières ne soient pas renouvelables. De plus, la demande en produit pétrolier risque d'augmenter avec l'ouverture de marché comme la Chine. Le moteur à combustible n'est pas le seul "client" du pétrole. L'industrie des polymères est en croissance phénoménale depuis les dernières décennies ce qui accentue la pression sur les ressources pétrolières de la planète.

Ces problèmes ont encouragé le développement de source d'énergie alternative. La piles à combustible fait partie de cette catégorie de sources moins polluantes. La pile à hydrogène a généré beaucoup d'espoir, car son produit de réaction est de l'eau. L'état gazeux de l'hydrogène conduit à des problèmes de stockage et d'infrastructure de distribution. Pour palier à ces inconvénients, plusieurs se sont tournés vers le méthanol. Comme ce dernier est liquide, il règle les problèmes de stockage de l'hydrogène. La pile au méthanol, par contre, est moins efficace que celle à l'hydrogène. Pour régler ces inconvénients, Narayan et son groupe de recherche ont testé des acétals à la place du méthanol. À l'École Polytechnique de Montréal, Yang¹ a étudié l'utilisation du méthylal, de l'éthylal et du 1,3-dioxolane en phase gazeuse.

Ce projet a pour but de poursuivre la recherche déjà entamée par Yang. L'objectif principal est de fabriquer une pile à combustible à utilisation directe d'acétals liquides fonctionnelle. Les études qui seront présentées dans ce document se veulent préliminaires. Elles ne pourront pas être utilisées pour déterminer les paramètres fondamentaux de la pile à utilisation directe d'acétals liquides. Cependant, dans un avenir rapproché, le banc d'essai pourrait être amélioré, ce qui permettra de faire des études plus approfondies.

Le corps de ce document est divisé en trois parties. D'abord, nous présenterons une revue de la littérature qui contiendra : l'historique des piles à combustible, la théorie, les types de piles, la pile au méthanol, la pile aux acétals et les applications des piles à combustible liquide. Dans la seconde partie, nous décrirons : la méthode de fabrication des assemblages membrane-électrode, la construction de la pile en phase liquide, du banc d'essai utilisé pour tester la pile, de la procédure pour tester la pile et cette partie se terminera avec la description de la mesure de crossover à l'aide de la méthode élaborée au Laboratoire des Nouveaux Matériaux pour les Systèmes électrochimiques. Dans la dernière partie du développement, la présentation des résultats sera exposée avec une discussion relative à ces résultats. Pour terminer cette partie, nous ferons une critique de la procédure expérimentale, nous discuterons des améliorations à apporter et nous aborderons diverses possibilités d'études.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Historique

L'histoire des piles à combustible est liée à celle des sciences et de la technologie de l'énergie. C'est à la fin du 18^{ième} siècle que nous savons que l'énergie ne peut être produite, mais qu'elle peut seulement être convertie d'une forme à une autre. L'invention de la pile à combustion est la conséquence de trois importants progrès en chimie-physique soit² :

- la production de l'hydrogène gazeux (H_2)
- l'invention de la pile galvanique et le développement de l'électrochimie
- le développement de la catalyse

Dans la littérature, on attribue à Sir William Grove, l'invention de la pile à combustible.³⁻⁷ Cependant, deux autres scientifiques auraient pu être crédités de cette découverte.

En 1802, Sir Humphry Davy a élaboré le principe de la pile à combustible qu'il publia l'article titré de "*Carbonaceous Fuel Cell with Aqueous Electrolyte at low temperature*" dans le "*Nicholson's Journal of Natural Philosophy*". En plus de l'avoir probablement construit, il a été le premier à utiliser le terme "Fuel Cell".²

La complexité de cette histoire ne s'arrête pas là. En janvier 1839, soit un mois avant la publication historique de Grove,² Christian Friedrich Scöenbien publie les résultats

d'une expérience en tout points semblable à celle de Grove. L'ironie du sort veut que l'article de Scöenbien se retrouve dans le même journal que celui où Grove publia ses résultats en février 1839. Mais on attribua à l'époque la paternité de la pile à combustible à Grove, car on avait mal interprété les explications de Scöenbien.

L'expérience de Grove consistait à remplir des tubes avec respectivement de l'hydrogène et de l'oxygène, d'y insérer des types de platine et plonger l'ensemble dans une solution de H_2SO_4 . Le courant obtenu fut de quelques milliampères étant donné la faible interface de contact entre les diverses phases (électrode, électrolyte, réactifs gazeux).⁴ Cependant, une nouvelle source d'énergie venait de "naître" : l'hydrogène .

Lorsque Davy élaborait le principe de la pile à combustible, il se basa sur le principe de réversibilité. Nous connaissons bien le procédé de l'électrolyse de l'eau (fig 1.1a). En imposant un courant à un système composé de 2 électrodes plongées dans l'eau, il y aura un dégagement d'hydrogène à l'une des électrodes et de l'oxygène apparaîtra à l'autre électrode. Cette réaction d'électrolyse est dite *non-spontanée*, car on impose le sens de la réaction au système. Donc, la pile à combustible est l'inverse de l'électrolyse, i.e. une réaction *spontanée* (fig 1.1b).

Il a fallu près d'un siècle pour que les piles à combustible puissent connaître un nouvel essor. En 1932, Francis Bacon a pu augmenter considérablement les performances de la pile à combustible (alcaline) en utilisant des catalyseurs à partir de nickel.⁸

À la fin des années 50, les États-Unis, alors dans la course à la conquête de l'espace, permirent les plus grandes avancées dans le domaine des piles à combustible. En effet, la NASA cherchait une source d'énergie pour alimenter ces engins spatiaux. C'est alors qu'elle se tourna vers les piles à combustible. Le succès des piles à combustible dans les fusées Apollo et Gemini ne permit pas, malheureusement, à ces dernières de conquérir d'autres marchés, comme celui de l'automobile. Les infrastructures de

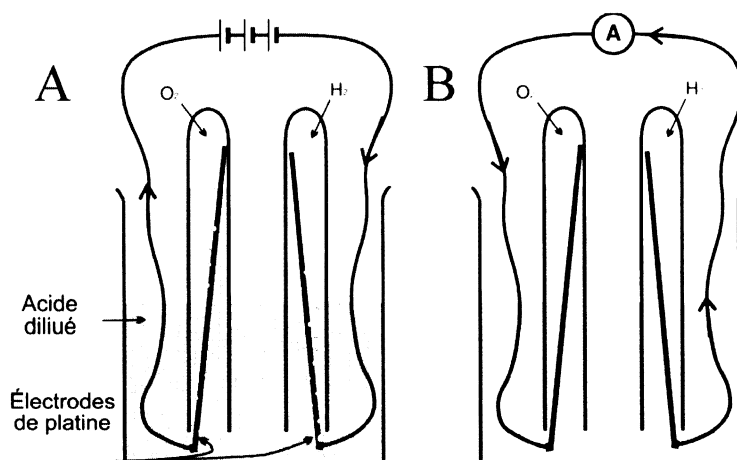


FIG. 1.1 Comparaison entre l'électrolyse et la pile à combustible⁴

l'époque n'avaient pas les ressources nécessaires pour la distribution de l'hydrogène pur. Les piles à électrolyte alcalin, étant sensibles au CO_2 (formation de carbonates), requièrent de l'hydrogène de haute pureté.

À l'heure actuelle, poussés par l'enthousiasme dégagé par la compagnie Ballard à la fin des années 90, plusieurs compagnies ont développé des prototypes de voitures fonctionnant principalement à l'aide de pile à hydrogène.

1.2 Principe

La pile à combustible est un système électrochimique servant à produire de l'électricité.^{1,4,5,7-15} Ce système transforme directement l'énergie chimique des réactifs en énergie électrique par le déplacement des électrons dans le circuit électrique. Ce qui est un avantage par rapport au moteur à combustion qui, pour produire de l'électricité, doit passer par 3 étapes (fig 1.2).

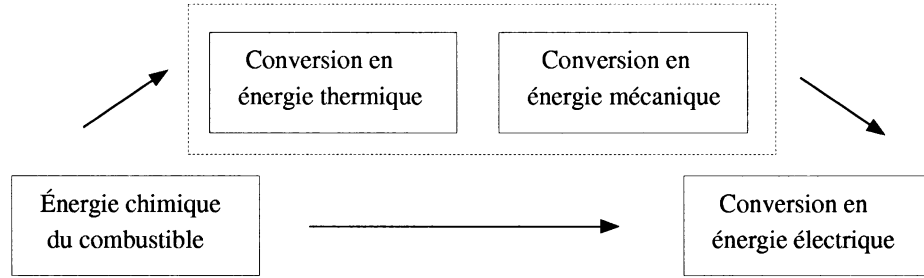
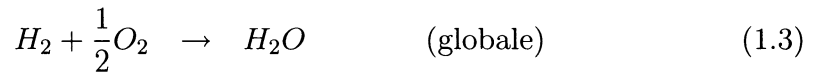
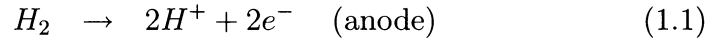


FIG. 1.2 Comparaison entre pile à combustible et le moteur à combustion

Prenons le cas de la pile à combustible à hydrogène (fig 1.3). H_2 arrive à l'anode cède 2 électrons (*oxydation*) au circuit électrique et les ions H^+ résultant migrent dans l'électrolyte en direction de la cathode. Les électrons traversent le circuit électrique (*courant électrique*) pour arriver à la cathode. À cette électrode, l'oxygène accepte 2 électrons (*réduction*) pour devenir l'anion O^{2-} . Ce dernier réagit avec les H^+ arrivant à la cathode pour donner H_2O .



Une pile à combustible est, comme tous les générateurs électrochimiques, un système de conversion directe d'énergie électrique. Ce qui différencie les piles à combustible des autres générateurs électrochimiques, c'est la possibilité *théorique* de produire indéfiniment de l'électricité. En acceptant l'hypothèse que les matériaux composants de la pile à combustible ne se dégradent pas, l'électricité produite ne dépend que de la quantité de combustible disponible. Donc, il suffit d'apporter en continu les réactifs.

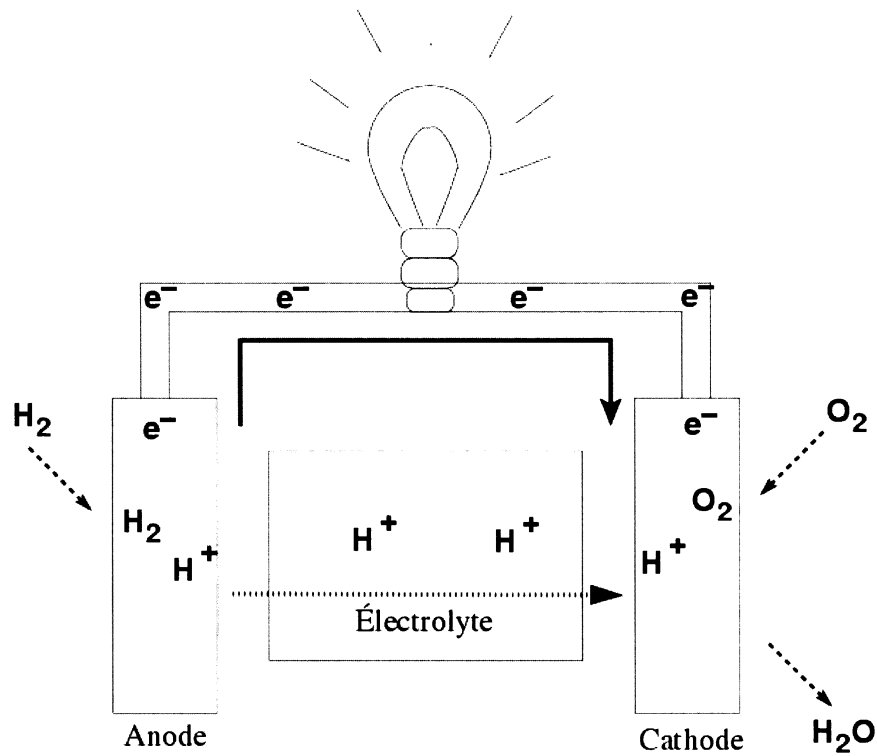


FIG. 1.3 Schéma d'une pile à combustible à hydrogène

1.3 Thermodynamique d'un système électrochimique

En thermodynamique, on définit l'énergie libre de Gibbs ΔG ,^{4,5,7,15} tel que :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.4)$$

Dans une pile à combustible, on peut considérer que l'énergie chimique ΔH provient des réactifs H_2 et de O_2 et que ΔG est l'énergie disponible pour un travail externe. Pour une pile à combustible, ce travail externe est le mouvement des électrons dans le circuit électrique. On négligera les autres travaux, comme les changements de tempé-

rature et pression. Grâce à ces paramètres thermodynamiques fondamentaux, on peut déterminer les paramètres électrochimiques à l'équilibre. La perte due au changement d'entropie se fait principalement sous forme de chaleur.

$$\text{déplacement des électrons} = \text{charge} \times \text{potentiel} = -nFE \quad \text{Joules} \quad (1.5)$$

Donc, on peut exprimer ΔG comme :

$$\Delta G = -nFE \quad (1.6)$$

où n est le nombre de moles d'électrons échangés et F la constante de Faraday. E est le potentiel E de la demi-réaction :



Nernst a développé une relation qui met en évidence l'effet de l'activité des espèces Ox et Red sur le potentiel^{16,17} :

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}^\gamma}{a_{Red}^\epsilon} \quad (1.8)$$

1.3.1 Rendement

Le rendement d'un moteur à combustion est un paramètre qui est bien compris.^{4,5,7} Pour une température d'un moteur de T_h et avec un combustible fluide de température

T_c , Carnot a démontré que le rendement théorique Ψ d'un moteur à combustion est limité par cette relation :

$$\Psi = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (1.9)$$

Cette relation est appelée *cycle de Carnot*. Dans le cas des piles à combustible, nous avons mentionné plus tôt que l'énergie de Gibbs était convertie en énergie électrique. Ce qui signifie que ΔG est l'énergie calorique que l'on récolterait après l'avoir "brûlé". Le rendement théorique Ψ d'une pile est aussi un rendement thermodynamique :

$$\Psi = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (1.10)$$

Pour de basses températures, le rendement théorique de la pile à combustible est supérieur à la limite de Carnot (fig 1.4). Cependant, à des températures élevées, le moteur à combustion devient plus efficace que la pile.¹⁸

Le rendement théorique ne tient pas compte des autres considérations pratiques comme le rendement du système, le rendement de l'utilisation du combustible....

1.4 Cinétique

L'étude de la thermodynamique d'une pile se révèle insuffisante pour comprendre et interpréter les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent à l'interface d'une électrode.^{15, 16, 19} C'est l'étude de la cinétique de la réaction électrochimique qui apporte des éléments complémentaires à la compréhension de ces phénomènes.

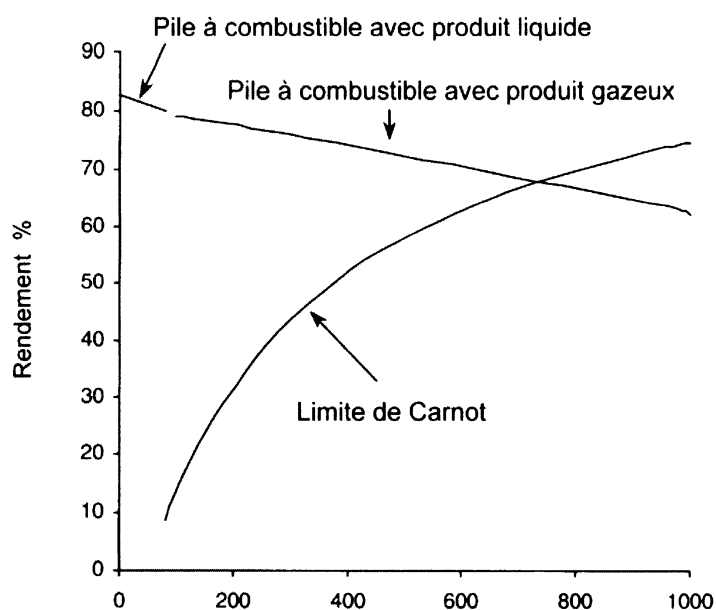


FIG. 1.4 Comparaison entre le rendement d'un moteur à combustion et une pile à combustible⁴

Dans une pile idéale, la différence de potentiel entre la cathode et l'anode devrait être établie à partir de la relation de Nernst. Les potentiels de la cathode et de l'anode devraient être invariables pour n'importe quel courant débité. Par exemple, dans le cas de la pile à hydrogène, pour des conditions standards, l'anode devrait avoir un potentiel de 0,0V (ESH) et la cathode de 1,23 V (ESH) pour une différence de potentiel de 1,23V (fig 1.5.a).

En pratique, le potentiel des électrodes varie en fonction de l'intensité du courant. Et même en circuit ouvert, la différence de potentiel est inférieure à celle décrite par la relation de Nernst (fig 1.5).

Ceci s'explique parce qu'une réaction électrochimique est le résultat de plusieurs étapes qui vont convertir, par exemple, une espèce oxydée en une espèce réduite.

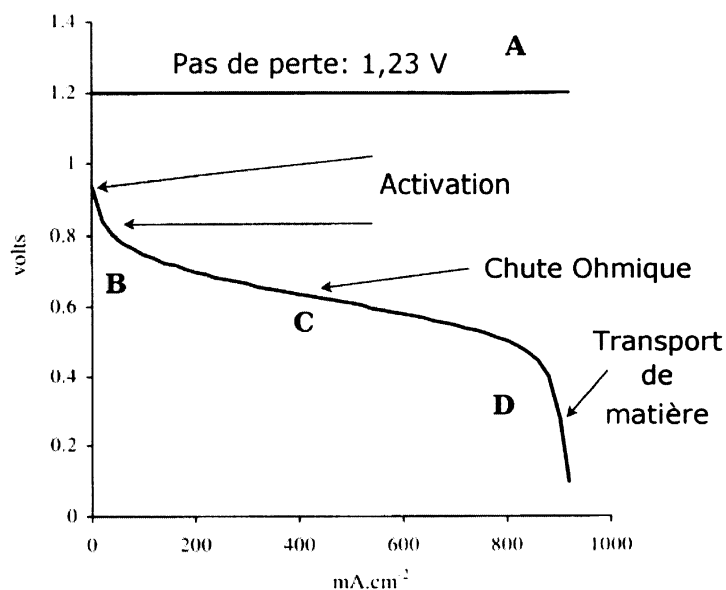


FIG. 1.5 Courbe de polarisation d'une pile idéale et d'une pile réelle

On caractérise la cinétique d'une réaction électrochimique par la densité de courant j générée par le système. La cinétique est contrôlée par plusieurs mécanismes^{16,19} :

- Transport de matière
- Transfert d'électrons à la surface de l'électrode
- Réactions chimiques qui précèdent ou suivent le transfert d'électrons
- Réactions de surface (adsorption ...)

La cinétique de la réaction électrochimique sera limitée par l'étape réactionnelle la plus lente.

On définit la surtension η comme étant la différence entre le potentiel de l'électrode (E) et le potentiel d'équilibre est déterminé par la relation de Nernst E_{th} .^{16,20}

$$\eta = E - E_{th} \quad (1.11)$$

Sur une courbe j - E d'une pile à combustible réelle, on peut observer 3 régions^{4,21} :

- activation,
- chute ohmique,
- transport de masse

La première région est la zone d'activation (fig 1.5). En fait, elle peut être subdivisée en deux sous-régions. La première sous-région est la différence de potentiel en circuit ouvert qui est inférieure à la force électromotrice théorique définie par la relation de Nernst. En fait, cela veut dire qu'il faut appliquer une surtension minimale pour qu'un courant quelconque puisse être débité. La deuxième sous-région (fig 1.5) est l'endroit où il y a la chute rapide du potentiel pour une faible densité de courant. Elle est fonction de la nature de l'électrode, des espèces réactives et de l'électrolyte. Pour simplifier, cette surtension est fonction du paramètre appelé : la *densité de courant d'échange* j^o . Cette surtension d'activation peut être modélisée grâce à la relation de Butler-Volmer.^{16,19} Cette relation repose sur l'hypothèse que seule la vitesse de transferts des électrons limite la vitesse de la réaction électrochimique. Elle est la somme d'une composante anodique et d'une autre cathodique. Elle relie la densité de courant globale j à la surtension η de l'électrode.

$$j = j^o \left\{ \exp \left[\frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] - \exp \left[\frac{-\beta \cdot n \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T} \right] \right\} \quad (1.12)$$

Où α et β sont des coefficients de transfert anodique et cathodique, n est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique, F est la constante de Faraday,

R est la constante des gaz parfaits et T est la température. Tafel a simplifié cette relation pour des cas particuliers. Dans le cas où les surtensions sont grandes et positives, c'est-à-dire que la composante cathodique est négligeable, la relation de Bulter-Volmer peut s'écrire sous la forme :

$$\eta_a = \left(\frac{-R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \right) \cdot \ln j^o + \left(\frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \right) \cdot \ln j \quad (1.13)$$

$$\eta_a = A + B \ln j \quad (1.14)$$

Le même raisonnement peut s'appliquer dans le domaine cathodique si η est grande et négative.

$$\eta_c = \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \right) \cdot \ln j^o - \left(\frac{R \cdot T}{\beta \cdot n \cdot F} \right) \cdot \ln |j| \quad (1.15)$$

$$\eta_c = A' + B' \ln j \quad (1.16)$$

Où A , A' , B et B' sont des constantes. On appelle les constantes B et B' , les *pentés de Tafel*. Plus la valeur absolue de la pente est élevée, plus la réaction électrochimique est qualifiée de lente. Pour diminuer la valeur de ce paramètre, on doit :

1. augmenter la température (processus activable thermiquement) ;
2. choisir les bons matériaux d'électrodes (catalyseur) ;
3. augmenter la rugosité de l'électrode (surface réactionnelle) ;
4. augmenter l'activité des espèces réactives (combustibles et comburants).

La deuxième région (fig 1.5) où la courbe de polarisation varie de façon linéaire, est appelée la région de la chute ohmique du système. Cette chute est fonction de la résistance électrique du système et de la résistance ionique de l'électrolyte. La valeur de la chute ohmique est proportionnelle au courant selon cette relation :

$$E = R \cdot I \quad (1.17)$$

Dans les piles à combustible, cette chute ohmique est due à la conduction ionique de l'électrolyte.

La dernière région de la courbe (fig 1.5) est reliée au transport de matière. Lorsque le transfert d'électrons à la surface n'influence plus la vitesse de réaction, cette dernière atteindra une limite (courant limite) qui dépendra de la vitesse d'apport des espèces de la solution vers la surface de l'électrode. C'est donc la diffusion, qui va limiter la vitesse de réaction.

1.4.1 Caractérisation

Pour caractériser une courbe de polarisation d'une pile à combustible, on observe différents paramètres comme le potentiel en circuit ouvert, le courant limite du système ou la courbe de puissance.⁴

$$P = E \cdot I \quad (1.18)$$

La valeur maximale de la courbe de puissance est la valeur la plus importante.

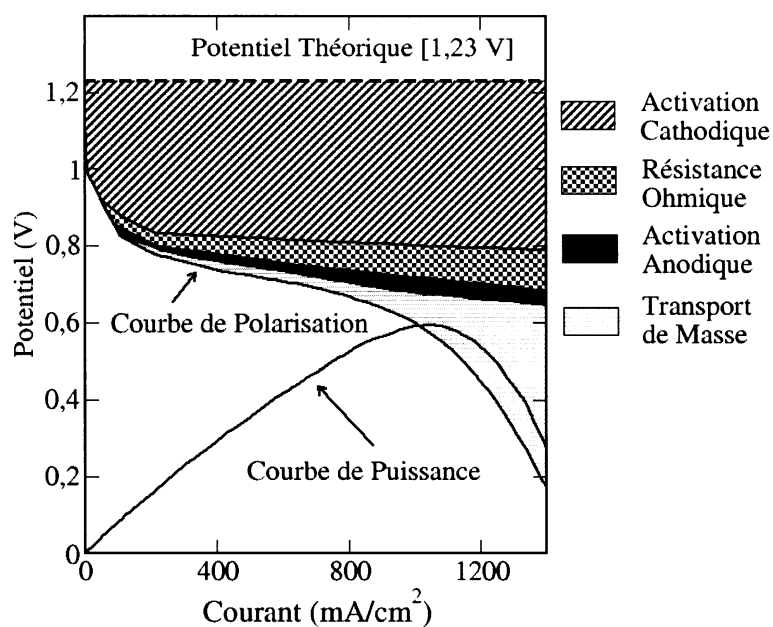


FIG. 1.6 Pile à hydrogène avec les divers pertes et la courbe de puissance²²

La figure 1.6 montre les pertes causées par les diverses surtensions et la courbe de puissance associée à cette pile.

1.5 Type de piles

Il existe plusieurs types de piles.^{4-7, 14} On peut les classer grâce à trois critères :

- le combustible utilisé
- l'utilisation directe ou indirecte du combustible
- l'électrolyte/température d'opération

Théoriquement, n'importe quel combustible pourrait être utilisé. On peut généraliser en disant que toute substance étant susceptible de subir une oxydation par un comburant (ex. l'oxygène) peut être considérée comme un combustible pour la pile à combustible. Voici une brève liste des combustibles possibles :

- hydrogène
- combustible fossile (méthane, propane ...)
- alcools (méthanol, éthanol...)
- monoxyde de carbone
- autres composés organiques (acétals, ...)
- ...

On parlera d'utilisation *directe* du combustible lorsque celui-ci est oxydé directement à l'anode pour fournir les électrons. Il arrive, pour des raisons pratiques (ex. stockage de H_2), que l'on génère de l'hydrogène à partir d'un autre combustible et cet hydrogène soit utilisé comme combustible pour la pile. C'est une utilisation *indirecte* du combustible. Dans la plupart des cas, on utilise un combustible fossile (ex le CH_4) pour produire de l'hydrogène qui lui, sera utilisé comme combustible de la pile. Ce procédé est appelé le *reformage*.^{4, 5, 23, 24} Cette approche complique le système au niveau de l'ingénierie. De plus, le reformage peut produire du CO pouvant empoisonner les catalyseurs à base de platine. En effet, quelques ppm de CO (fig 1.7) suffisent à réduire de façon notable les performances de la pile à hydrogène.

Le choix de l'électrolyte détermine la température d'opération (tab 1.1). Il y a 3 gammes de température. Les piles qui opèrent à basse température ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), celles qui fonctionnent jusqu'à $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (moyenne) et celles qui évoluent à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (haute) et plus.

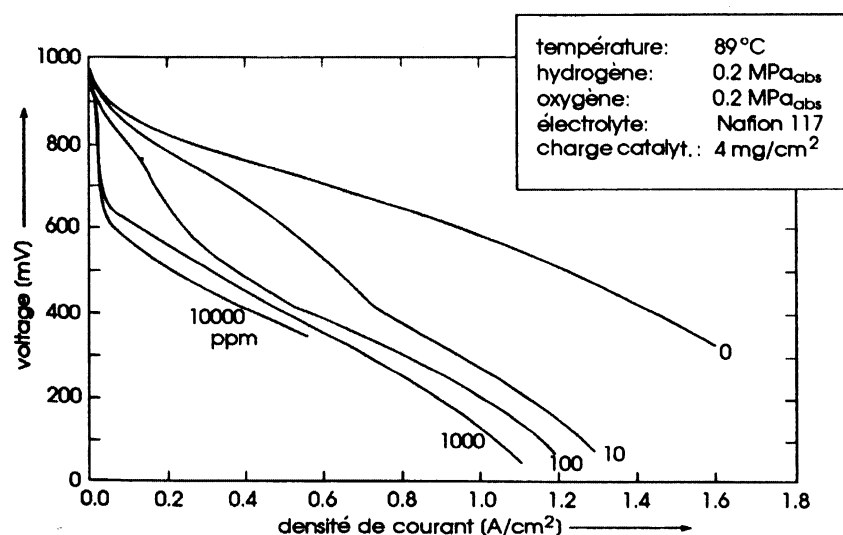


FIG. 1.7 Effet du CO sur les performances de la pile à hydrogène (PEM)⁵

1.5.1 Pile à combustible alcaline (AFC)

L'électrolyte de cette pile est une solution basique de KOH de concentration 35-50% massique pour les températures d'opération en dessous de 100 °C. Lorsque la solution de KOH est concentrée, on peut travailler jusqu'à 200 °C. C'est ce type de pile qui a été utilisé dans les fusées Apollo. Un des avantages des AFC est l'utilisation de métaux non nobles pour les électrodes. Malheureusement, l'électrolyte est liquide, ce

Type	Temp. d'opération	Électrolyte
PEM	25 - 200°C	Polymère conducteur ionique
AFC	60 - 90°C	Électrolyte alcalin
PAFC	100 - 200°C	Acide phosphorique
MCFC	~650°C	Carbonate fondu
SOFC	650-1000°C	Oxyde solide

TAB. 1.1 Types de piles à combustion avec leur température d'opération

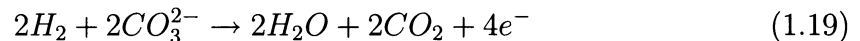
qui limite cette pile aux applications stationnaires. Aussi le KOH est sensible au CO_2 en formant des ions bicarbonates dont leurs sels sont insolubles et précipitent à la surface des électrodes.

1.5.2 Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC)

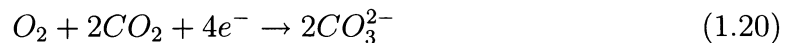
Comme son nom l'indique, le H_3PO_4 est utilisé comme électrolyte. Ce dernier possède une bonne stabilité chimique et électrochimique au-dessus de 150°C . Contrairement aux AFC, cette pile n'est pas sensible au CO_2 , mais plutôt au CO. Heureusement, la température d'opération relativement élevée permet aux PAFC de tolérer une concentration en CO jusqu'à 1%. Le H_2S est aussi un poison. Et comme les AFC, l'électrolyte liquide limite la pile à acide phosphorique aux applications stationnaires.

1.5.3 Pile à combustible à carbonate fondu (MCFC)

Ce type de pile fonctionne en général entre $600\text{-}700^\circ\text{C}$. Ce sont des sels de carbonate (lithium et potassium) qui sont utilisés comme électrolyte. Les ions carbonates sont responsable de la conduction ionique. Si on utilise l'hydrogène comme combustible, la réaction d'oxydation à l'anode sera :



et la réaction de réduction sera :



Ces réactions imposent que l'on recycle le CO_2 produit à l'anode vers la cathode.

Comme cette pile opère à haute température, on élimine alors les problèmes d'activation (surtension) et, de plus, le CO n'est plus un poison mais un combustible. Malheureusement, le rendement théorique de ce type de pile est fortement diminué à cause du terme $T\Delta S$. Également, le soufre est un poison et l'état liquide de l'électrolyte limite les MCFC aux applications stationnaires.

1.5.4 Pile à électrolyte solide (SOFC)

L'électrolyte utilisé est une céramique faite de ZrO_2 et Y_2O_3 . La conduction se fait par le déplacement des ions O^{2-} grâce aux défauts de Frenkel et Schottky. Ce type de conduction nécessite une haute température de l'ordre de 850 °C et plus. Un des inconvénients de l'opération à ces températures est la forte probabilité de corrosion sèche des composantes. Ce phénomène oblige l'utilisation de cette pile à de plus faibles températures. Le soufre est aussi un poison pour les SOFC, mais il est moins sensible que les MCFC et les PAFC.

1.5.5 Pile à électrolyte polymère (PEM)

Les piles à combustible à électrolyte polymère ont connu leur ascension au début des années 1990 avec des compagnies comme Ballard. Ce type de pile utilise un polymère conducteur ionique comme électrolyte.

Théoriquement, cette pile possède 2 avantages principaux sur les autres types de pile :

- électrolyte solide,
- faible température

Ces avantages en font un candidat idéal pour les applications de transport et mobiles (portables). Avec un électrolyte solide, il y a moins de risque de fuite de l'électrolyte. Et la faible température nous apporte 2 avantages. En effet, le rendement théorique de la pile sera plus élevé pour de faibles températures (voir section 1.3.1) et une faible température d'opération facilite grandement la conception des applications mobiles.

En réalité, une faible température d'opération nuit à la cinétique d'oxydation obligeant l'utilisation de grandes quantités de catalyseurs à base de platine. En plus, le platine est à la base des catalyseurs et ce dernier est très sensible au CO.

Le potentiel intéressant que nous procure les avantages de la pile de type PEM sur les autres types nous incite à choisir ce type de pile pour les expériences de ce projet. Nous tenterons d'améliorer les points faibles de ce type de pile.

1.6 Composantes d'une pile à combustible (PEM)

Une pile à combustible à électrolyte polymère typique (fig 1.8) est principalement composée de^{4,5,7} :

- plaques bipolaires
- membrane
- électrodes

1.6.1 Plaques bipolaires

Les plaques bipolaires (fig 1.9) jouent le rôle de collecteurs de courant, de séparateurs physiques entre les réactifs et de diffuseurs des réactifs. Pour être efficace, le matériau constituant la plaque bipolaire doit être :

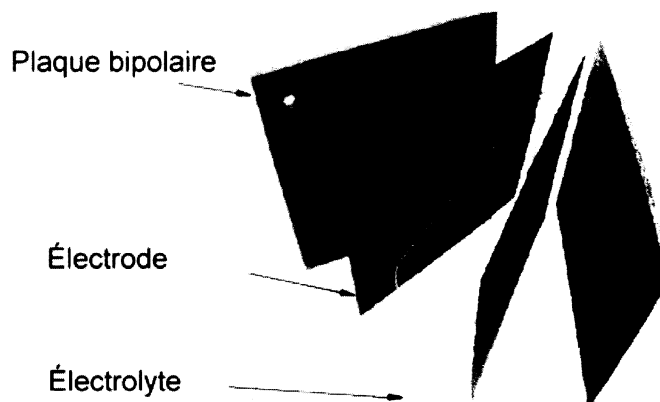


FIG. 1.8 Composantes de la pile de type PEM²²

- bon conducteur électrique,
- inerte chimique (environnement corrosif)
- imperméable aux réactifs

Pour l'instant, seul le graphite semble répondre à ces critères. Cependant, l'utilisation du graphite n'est pas sans inconvénient parce que c'est un matériau fragile. Pour tracer les canaux permettant la diffusion des réactifs, on doit les usiner. Par conséquent, les coûts de fabrication augmentent et ralentissent la production de masse. De plus, le design des canaux est très complexe. Il doit être un juste équilibre entre la distribution des réactifs et le contact électrique.

1.6.2 Électrolyte

L'électrolyte est le lieu où se fait le transport des ions par migration. Dans la pile à combustible de type PEM, l'électrolyte est un polymère conducteur ionique.²⁵ L'électrolyte de la PEM est aussi un séparateur physique entre les réactifs. Le polymère utilisé doit être :

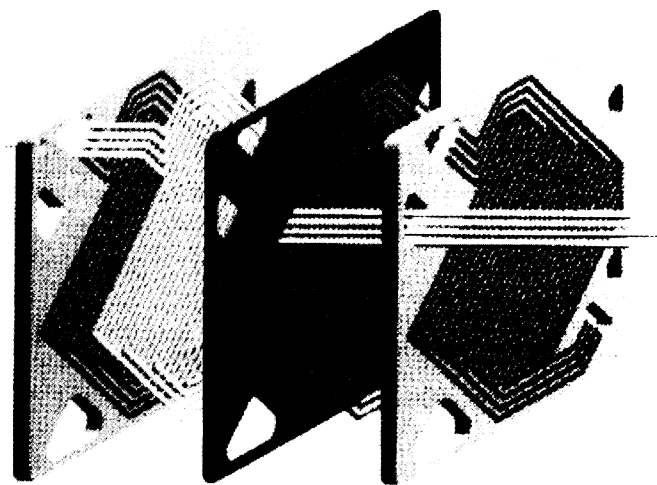


FIG. 1.9 Plaques bipolaires⁴

- bon conducteur ionique ;
- mauvais conducteur électronique ;
- imperméable aux réactifs utilisés ;
- mécaniquement stable aux températures d'opération
- inerte à l'environnement corrosif

Le polymère le plus utilisé pour ce type de pile est le Nafion 117 développé par la compagnie DuPont. Le chiffre est une indication de l'épaisseur de la membrane. Le Nafion est un polymère perfluoré (fig 1.10) auquel a été greffé des groupements sulfonates (SO^{3-}).^{21, 25} Le Nafion est un acide fort. Le groupement sulfonate est très hydrophile, ce qui permet au Nafion d'absorber une grande quantité d'eau. On se retrouve alors avec un polymère hydrophobe (chaîne $-\text{CF}_2-$) avec des zones hydrophiles. Cette absorption d'eau est nécessaire au déplacement ions H^+ qui sont faiblement attirés par les groupes SO^{3-} . Sous l'effet du champ imposé par la différence de potentiel entre les électrodes, les H^+ se déplacent de groupement SO^{3-} en groupement SO^{3-} .

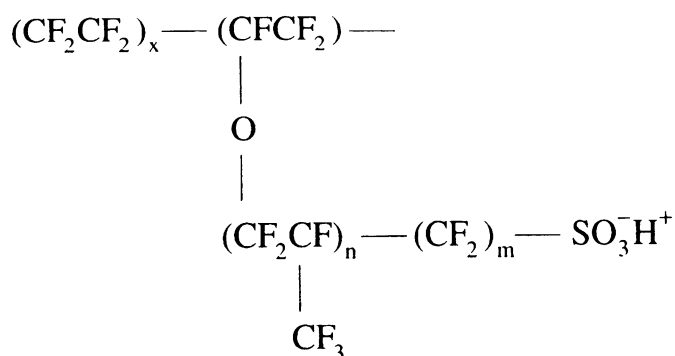


FIG. 1.10 Structure chimique du Nafion

Bien sûr, il existe plusieurs autres concurrents au Nafion comme les membranes Dow, Asahi, Gore et d'autres polymères non perfluorés. Cependant, les polymères qui permettent d'obtenir de bonnes performances ont tous un point en commun : le coût de fabrication très élevé (500US\$ et plus, le mètre carré).²⁵ De plus, le procédé de production de Nafion est polluant. Ceci étant ironique, car l'un des buts des piles à combustible est de réduire les émissions polluantes.

1.6.3 Électrodes

L'électrode est le siège des réactions électrocatalytiques.^{4, 5, 15} Elle est le point névralgique de la pile à combustible. En effet, c'est grâce à la recherche et au développement sur les électrodes que les performances des piles à combustible à membrane polymère ont pu être multipliées par plusieurs ordres de grandeur depuis l'invention de la première pile à combustible.

L'électrode est un assemblage complexe (fig 1.11) qui permet une meilleure diffusion et une meilleure réactivité des espèces. Une électrode typique d'une pile de type PEM est composée d'un tissu de fibres de carbone qui est un support sur lequel on dépose

une couche qu'on nomme "*couche de diffusion*". Cette couche permet une distribution optimale du réactif vers la partie active de l'électrode. Elle est généralement composée de poudre de carbone et de Teflon. Ce dernier rend cette couche hydrophobe, ce qui permet de rejeter le surplus d'eau qui pourrait s'accumuler.

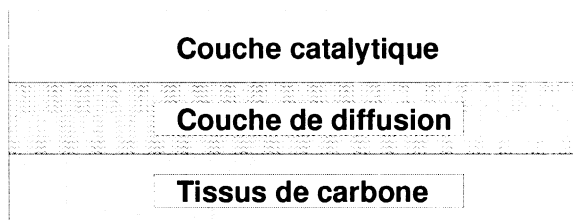


FIG. 1.11 Structure de l'électrode

La dernière couche est la couche catalytique dite "*active*". Elle se compose de poudre catalytique et de Nafion. La poudre catalytique est un mélange de particules de carbone sur laquelle on a dispersé des particules nanométriques de catalyseur (fig 1.12).

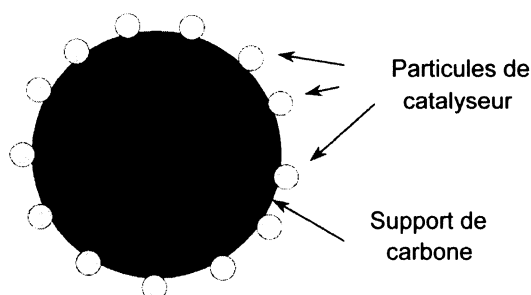


FIG. 1.12 Particules de catalyseurs dispersés sur le carbone⁴

Pour les piles à H_2 , le platine est le matériau tout désigné comme le catalyseur. Pour les autres combustibles, les alliages à base de platine sont plus performants que le platine pur. Malheureusement, la composition chimique des catalyseurs dépend du combustible à utiliser.

Les premières expériences de la pile à combustible utilisaient de grandes quantités de platine pour obtenir de bonnes performances. Grâce aux retombées du développement de l'électrocatalyse, on a commencé à utiliser la technique de dispersion du catalyseur sur un carbone. Cette approche augmente considérablement la surface réelle disponible pour la réaction électrochimique et elle diminue aussi la masse de catalyseur utilisée. Il n'est pas nécessaire de rappeler le coût du platine et que les quantités de ce métal sur Terre sont assez limitées.²⁶

Il a été démontré que la grandeur de la particule de carbone et la dispersion du catalyseur avaient une influence sur les performances de la pile. Au début de la recherche contemporaine (1950-60) sur les piles PEM,⁴ on utilisait des quantités de 28 mg/cm², alors que maintenant certaines recherches ont réussi à utiliser des quantités qui sont de l'ordre de 0,002 mg/cm² et permettent des performances équivalentes sinon supérieures.²⁷

1.6.4 Assemblage membrane-électrode

En réalité, on parlera plutôt d'un assemblage membrane-électrode (fig 1.13), c'est-à-dire que les électrodes sont groupées avec la membrane pour ne former qu'une seule composante : l'assemblage membrane-électrode (MEA).^{1,4,28}

La méthode classique de fabrication des assemblages membranes-électrodes est de placer les électrodes de chaque côté de la membrane et de presser le tout à chaud (100 °C et plus) pendant quelques minutes. Il existe plusieurs autres manières pour fabriquer cet assemblage membrane-électrode comme, par exemple, en incorporant directement le catalyseur dans le polymère.²⁹

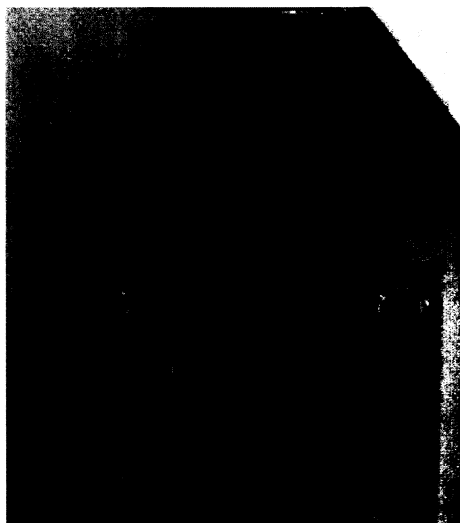


FIG. 1.13 Assemblage Membrane-Électrode (MEA)⁴

1.7 Pile à électrolyte polymérique à hydrogène

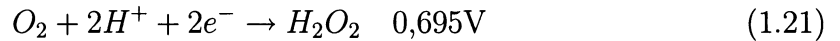
Cette pile a connu un essor important pendant les années 90 grâce au "*leadership*" de la compagnie Ballard. Elle est probablement le type de pile la plus utilisée et la plus étudiée.^{5, 7, 9-11, 22, 30} Les performances actuelles sont très bonnes, mais le coût de fabrication est encore très élevé. Les principaux défauts de cette pile sont :

- le stockage du combustible gazeux
- la cinétique de réaction à la cathode

L'hydrogène à température ambiante est un gaz. Cela complique son utilisation, car il est difficile de le stocker et présente par le fait même un risque pour la sécurité des usagers. L'approche classique est de stocker l'hydrogène gazeux sous pression. Malgré les recherches et le développement dans ce domaine, la crainte des réservoirs sous pression nuit à l'utilisation de l'hydrogène. Certains essaient d'utiliser des réservoirs à

base de métaux hydrides. Cependant, le rendement de ce type de réservoir est faible. La technique favorisée pour contourner ces problèmes de stockage est le *reforming* (sec 1.5). L'hydrogène produit doit être de très haute pureté parce que le catalyseur utilisé est très sensible au CO (fig 1.7). Ce qui complique la production de l'hydrogène.

Hormis ces inconvénients, la réaction anodique dans une pile à hydrogène est très performante, si on utilise des catalyseurs à base de platine. Malheureusement, ce n'est pas le cas avec la réaction cathodique. En effet, vitesse de réduction de l'oxygène est très lente. En effet, cette réaction peut conduire à la formation de l'eau oxygénée (H_2O_2),^{8,22,23} c'est-à-dire à l'utilisation de deux électrons au lieu des quatre pour la formation de l'eau.

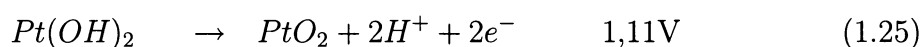
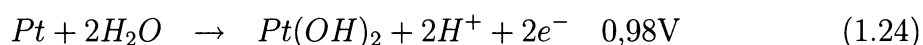
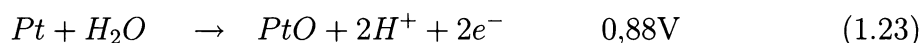


Cette réaction parasite diminue le rendement faradique de la pile.

Actuellement, il n'existe pas de matériau stable où les surtensions d'activation de la réaction cathodique de l'oxygène sont acceptables. Le platine est le candidat par défaut pour cette réaction. Les pertes dues aux surtensions peuvent être de l'ordre de 400 mV. Cette surtension d'activation élevée est le résultat de plusieurs phénomènes. La réaction de réduction de l'oxygène se fait en plusieurs étapes. L'une des réactions intermédiaires est très lente :



Il peut y avoir apparition d'un potentiel mixte dû à la formation d'oxydes à la surface du platine :



Ces réactions sont des réactions d'oxydation qui produisent des électrons. Ces derniers serviront à réduire l'oxygène sur la même électrode. En conséquence, ces électrons ne passeront pas par le circuit électrique.

À part les problèmes de réduction de l'oxygène, les divers inconvénients de la pile à hydrogène nous incitent à rechercher une solution de rechange au combustible pour les piles de type PEM.

1.8 Pile à combustible à oxydation directe de méthanol (DFMC)

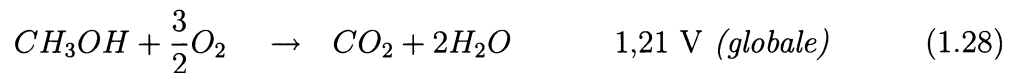
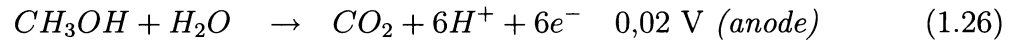
Une des solutions au problème de stockage de l'hydrogène, est l'utilisation d'un combustible liquide. Le combustible organique liquide le plus simple est le méthanol (CH_3OH).³¹

Un des aspects positifs du méthanol repose sur la diversité de sa source de production. Cet alcool peut provenir du gaz naturel, des résidus pétroliers, du charbon, du bois, des déchets agricoles et de la biomasse. Il reste qu'aujourd'hui la production industrielle du méthanol à partir du gaz naturel, soit la moins dispendieuse. Donc, le méthanol est un combustible relativement peu coûteux à produire.³²

L'avantage d'un combustible liquide, comme le méthanol, est au niveau de l'infrastructure de la distribution du combustible pour les véhicules motorisés (pompes à essence). En effet, même si on règle les problèmes de stockage de l'hydrogène cela nécessiterait des coûts importants pour changer les infrastructures des pompes à essence alors que changer un combustible pour un autre ne nécessite pas beaucoup de changement.^{5, 7, 8, 23, 33-36}

Cependant, ce changement de l'état du combustible apporte des "problèmes" au niveau du design de la pile. En effet, le but recherché est de profiter des recherches sur le design de pile à hydrogène. Le design des canaux dans les plaques bipolaires et la structure de l'électrode à diffusion de gaz ont été optimisés pour l'hydrogène. Par conséquent, il faudra en tenir compte lors de l'utilisation du combustible liquide comme le méthanol (MeOH).

Il est relaté dans la littérature²³ que c'est en 1954 que les premières expériences sur les piles à combustible avec le méthanol ont été effectuées par Pavela. Les premiers résultats avec le méthanol étaient très peu encourageants (8 mA/cm² à 0,350 V). Par la suite, les premiers essais avec un électrolyte polymère ont été faits par Hunger. Là encore, les résultats n'étaient pas très encourageants (1 mA/cm² à 0,25 V).^{23, 35} Les réactions d'électrode de la pile au méthanol sont :



Il est important de remarquer la présence de la molécule de H_2O dans la réaction d'oxydation.

Le potentiel en circuit ouvert de la réaction globale à $25\text{ }^\circ\text{C}$ est de $1,21\text{ V}$. Ce qui est très près du potentiel en circuit ouvert de la pile à H_2 ($1,23\text{ V}$). Les avantages théoriques la pile DMFC sont :

- la production de 6 électrons par molécule de méthanol,
- le rendement théorique de $96,7\text{ }\%$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$, plus élevé que celui de la pile à hydrogène (83%)

Malgré ces points positifs, les performances de la pile à combustible sont de plusieurs ordres de grandeur plus faible que celle de l'hydrogène. Ce que la thermodynamique ne peut expliquer. Il faut se tourner vers la cinétique. Pour obtenir une réaction complète avec 6 électrons, l'oxydation du méthanol doit se faire en succession de plusieurs étapes.^{8,23} Il a fallu près de 30 ans de recherche pour déterminer le mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthanol sur le platine.³⁷⁻⁴⁰ Cela est résumé à la figure 1.14.

Cette figure montre le chemin réactionnel proposé par Bendel *et al.*³⁷ La réaction d'oxydation du méthanol débute par une adsorption dissociative. Il s'en suit une série d'étapes rapides où la molécule perd progressivement des électrons et où le carbone (C) de la molécule voit son nombre d'oxydation augmenter. Lorsque ce carbone atteint l'état d'oxydation 0 ($\cdot\text{CHO}_{ads}$), il se retrouve avec plusieurs possibilités. Lorsque la réaction d'oxydation se fait à la surface du platine pur, la réaction menant à la formation du CO adsorbé est favorisée.²³ Ce CO peut être simplement lié ou multilié au platine. Plus le nombre de liaisons est élevé, plus l'adsorption sera forte. Cette forte adsorption du CO mène à un empoisonnement du platine, car il bloque les sites actifs du catalyseur. Ce CO adsorbé peut être oxygéné par une espèce oxygénée (OH_{ads}) extérieure. Malheureusement, sur le platine ces espèces OH, qui sont le produit de la

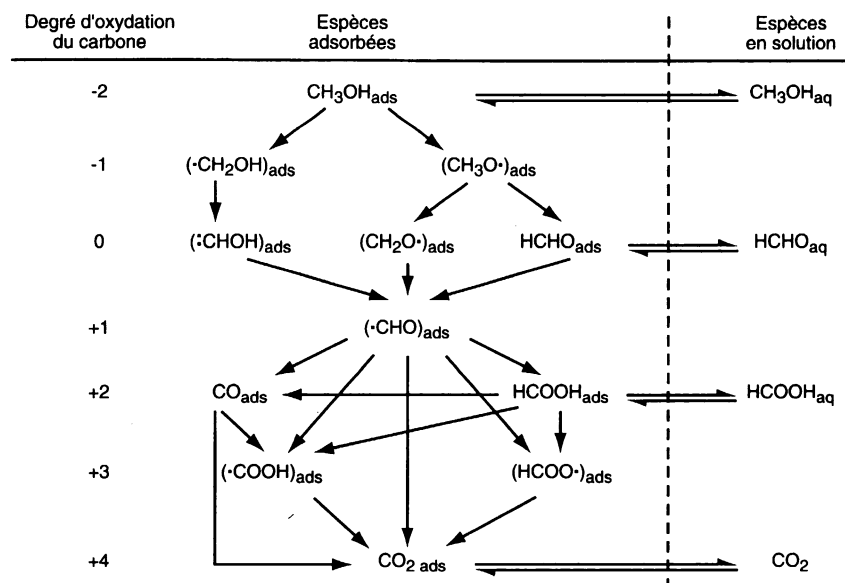
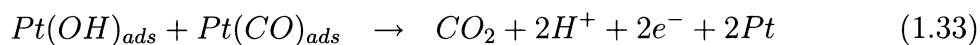
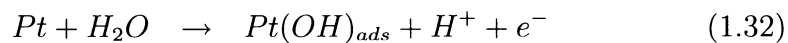
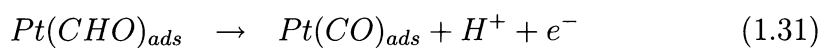
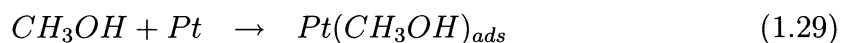
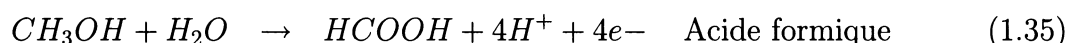
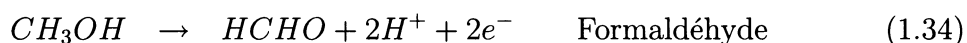


FIG. 1.14 Les chemins réactionnels de l'oxydation du méthanol⁶

dissociation de l'eau, apparaissent seulement à des potentiels supérieurs à 0,5 V.⁴¹ Si on résume les étapes réactionnelles de l'oxydation du méthanol sur le platine cela nous donne :



Ce chemin réactionnel mène à la production de 6 électrons qui nous permet d'obtenir un rendement théorique de 96,7 %. Sur la figure 1.14, on remarque que l'oxydation du méthanol peut mener à la formation de la formaldéhyde et/ou de l'acide formique.



Ces réactions parasites diminuent le rendement faradique respectivement de 66 % pour la formaldéhyde et de 33 % pour l'acide formique.

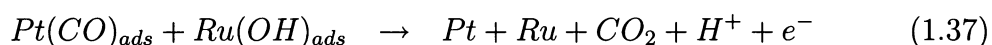
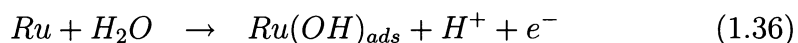
L'autre problème, comme on le mentionne plus tôt, de l'oxydation du méthanol sur le platine est la formation du CO multilié et fortement adsorbé au platine. La solution de ce problème repose sur le choix du matériau du catalyseur (morphologie, nature, composition, ...).

La dispersion des particules de catalyseur sur le support de carbone, souligné précédemment pour diminuer la quantité de catalyseur utilisé (sec 1.6.3), diminue la formation de CO multilié. Cependant, on ne s'accorde pas encore sur la grandeur optimale des particules du catalyseur. Selon les études,⁴²⁻⁴⁵ la taille optimale varie entre 1,4 et 4,5 nm, mais on s'entend pour affirmer que la taille des particules dispersées de catalyseurs a une influence importante sur la cinétique d'oxydation du CO sur le Pt.

Aussi, pour oxyder le CO adsorbé sur le platine, (eq 1.31), la présence d'un atome d'oxygène extérieur (OH) est essentielle. Cet oxygène extérieur vient de la dissociation de la molécule d'eau et malheureusement sur le Pt, l'eau ne se dissocie qu'à des hauts potentiels d'où la nécessité d'une surtension élevée pour oxyder complètement

le méthanol. À l'heure actuelle, il n'existe pas de catalyseurs, autre que le Pt, qui puissent briser la liaison C-H des molécules organiques à des températures inférieures à 100 °C. En conséquence, nous ne pouvons nous débarrasser du platine. Pour contourner ce problème, on ajoute un élément d'alliage pour augmenter la cinétique. Celui-ci deviendra un promoteur de OH nécessaire à l'oxydation du CO adsorbé. Il est accepté que les éléments du groupe 4 ou 6 du tableau périodique sont prédisposés à la promotion de ces OH à de faibles potentiels. Des éléments comme le Ru, Sn, Mo, Ir, Os, Re ... ont été étudiés.^{23, 34, 35, 39, 46-52}

Le Pt-Ru est l'alliage le plus étudié pour l'oxydation du méthanol, car il permet d'augmenter considérablement la cinétique d'oxydation du méthanol. Il est le point de référence pour l'étude des autres catalyseurs. Le Ru allié au platine réagit avec l'eau (eq 1.36) à de faibles potentiels (0,2 V) pour former des OH adsorbés à la surface du Ru. Ces OH peuvent réagir avec le CO adsorbé (eq 1.37) à la surface du platine. L'addition de cet élément d'alliage mène à un *mécanisme bifonctionnelle*.



Le Ru allié diminue aussi la formation de CO adsorbé à la surface du catalyseur.

Si tout le monde s'entend sur l'importance de l'ajout de Ru au platine pour améliorer les performances de la pile au méthanol, les chercheurs ne s'accordent pas sur le rapport Pt/Ru. Cette proportion varie de 90/10 à 50/50 selon les études. En fait, pour déterminer le rapport optimum de Pt/Ru, il faut tenir compte de différents facteurs.^{44, 53-55} Les plus importants sont :

- morphologie des particules de catalyseur
- morphologie du support de carbone
- cristallographie des particules de catalyseur
- concentration du combustible
- débit du combustible

Il est difficile de déterminer le rapport optimum de Pt-Ru en tenant compte de tous ces paramètres. Le même problème se pose avec les autres alliages comme le Pt-Sn. Bien que dans ce cas, le rapport 3Pt/Sn semble le plus accepté.²³

1.8.1 Crossover

Dans un monde idéal, la membrane de Nafion, qui est l'électrolyte dans les piles de PEM, doit aussi servir de barrière physique entre les 2 électrodes (sec 1.6.2). Cette barrière doit empêcher le combustible de se rendre à la cathode. Le passage d'un combustible est communément appelé "*crossover*".^{4, 35, 51, 56-64} Ce phénomène est néfaste pour la performance de la pile pour deux principales raisons :

- la perte de combustible à l'anode (baisse du rendement d'utilisation du combustible)
- la création d'un potentiel mixte à la cathode (surtension additionnelle à la cathode)

Ce phénomène est peu présent dans la pile à hydrogène. Malheureusement, ce n'est pas le cas avec le méthanol, car le Nafion utilisé n'a pas été optimisé pour l'utilisation de ce type de combustible. Quand le phénomène de "*crossover*" devient important, il y a une baisse notable de potentiel de la cathode. Plusieurs chercheurs ont tenté d'évaluer le coefficient de diffusion de méthanol à travers le Nafion. On s'accorde pour dire que le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-5} cm²/s à 25 °C.⁶⁴ Le tableau 1.2 résume les différents paramètres qui influencent le *crossover* :

Paramètres	Crossover du MeOH	Performance de pile	
		Faible dens. courant	Haute dens. courant
Temp. Cellule	Favorable	Favorable	Favorable
P_{O_2}	Défavorable	Favorable	Favorable
Concentration	Favorable	Défavorable	Favorable
Densité de courant	Défavorable	–	–
Épaisseur Nafion	Défavorable	Favorable	Défavorable

TAB. 1.2 Évaluation de l’augmentation de certains paramètres sur le “*crossover*” et les performances de la pile

En plus des problèmes de “*crossover*” dans la membrane de Nafion et de la faible cinétique d’oxydation du méthanol, ce dernier est toxique pour l’être humain. Une fois ingéré dans l’organisme, il s’accumule dans le foie. À cet endroit, il est oxydé pour donner de la formaldéhyde et de l’acide formique qui sont tous deux toxiques. Ils attaquent le système nerveux et plus particulièrement le nerf optique. La cécité peut être une conséquence de l’absorption du méthanol. Une surdose peut être mortelle.^{32,35} Le tableau 1.2 affiche les différents paramètres pouvant influencer le phénomène de “*crossover*”.

1.9 Acétals

Comme le méthanol ne comble pas tous les problèmes de l’hydrogène et qu’il apporte de nouveaux inconvénients, on doit chercher de nouveaux combustibles. Parmi les alternatives, il y a les acétals. Ceux-ci sont des polyéthers qui sont des sous-produits de la production de la formaldéhyde (fig 1.15).

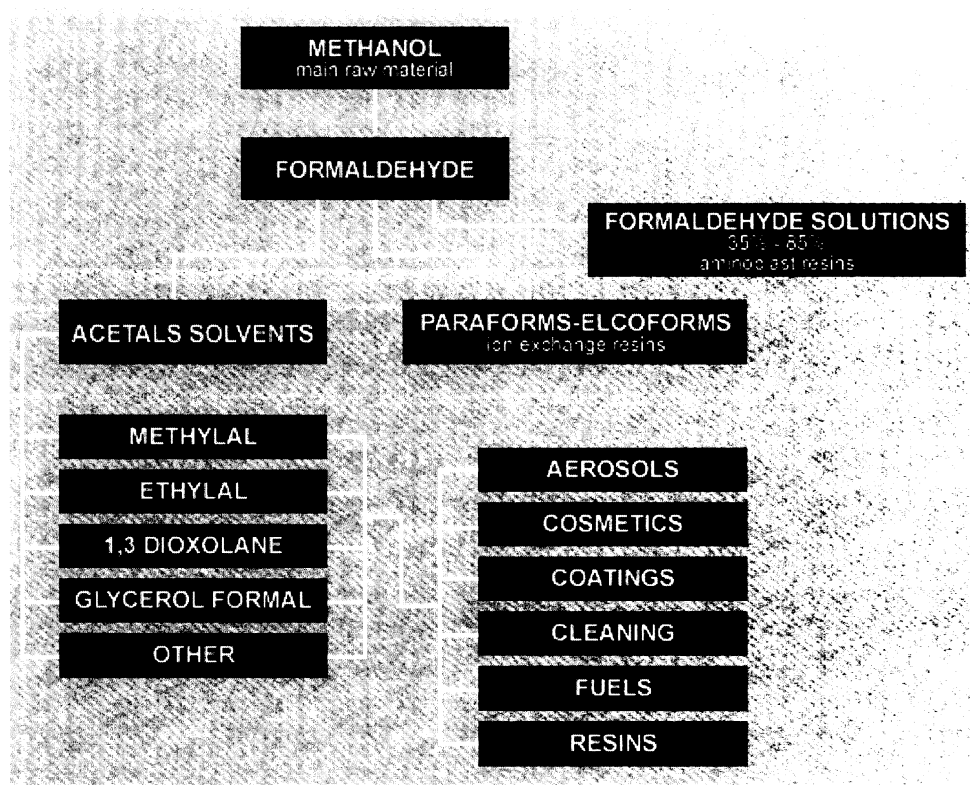
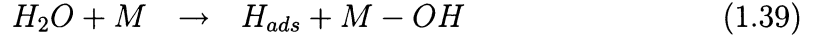
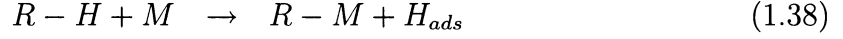


FIG. 1.15 Schéma de production des acétals chez *Lambiotte*⁶⁵

Ils ont une densité énergétique plus grande que celle du méthanol⁶⁶ et ils sont moins toxiques.⁶⁷⁻⁶⁹ Comme la taille de ces molécules est plus grande, on peut supposer que le passage de ces acétals au travers du Nafion sera moins élevé.^{66,70}

Les premières recherches de l'utilisation des acétals avec les piles à combustible ont été réalisées au "*Jet Propulsion Laboratory*".⁷¹ Ils ont étudié le diméthoxyméthane (méthylal), le triméthoxyméthane et le trioxane. Ils ont étudié à la fois la demi-pile et la pile complète avec le Pt, le Pt-Ru et le Pt-Sn comme catalyseurs. En circuit ouvert, le potentiel du diméthoxyméthane variait de 0,1 V à 0,2 V pour des concentrations de 0,1 M à 2 M. En général, le potentiel en circuit ouvert d'une réaction électrochimique est le résultat du potentiel *mixte*, conséquence des réactions suivantes :



R est le radical (ex $(CH_3O)_2CH-$ pour le méthylal) et M est le catalyseur métallique. Les protons formés sont le résultat d'une adsorption dissociative. Les potentiels en circuit ouvert du méthylal et du triméthoxyméthane sont plus faibles que celui du méthanol. Le nombre plus élevé de liaisons $C - H$ par rapport au méthanol pourrait expliquer ce résultat, ce qui mènerait à un grand nombre de H adsorbés à la surface.

De plus, le Pt-Sn semble donner de meilleures performances que le Pt-Ru pour le méthylal et le triméthoxyméthane. En observant les résultats de la voltamétrie cyclique (fig 1.16), on remarque que l'ajout de méthylal, avec une électrode de platine, n'influence pas l'adsorption et la désorption de l'hydrogène dans la zone 0,05 à 0,35 V suggérant ainsi que le recouvrement du platine par le méthylal soit très faible. L'adsorption et l'oxydation du méthylal sur le platine commence vers 0,4 V.

L'hydrolyse du méthylal grâce à un catalyseur acide devrait mener à la formation de méthylformate, d'acide formique, de méthanol et de formaldéhyde. Cependant, aucun de ces produits n'a été détecté après l'hydrolyse. Ce qui suppose que ces produits se sont décomposés en CO_2 et en H_2O par la suite.

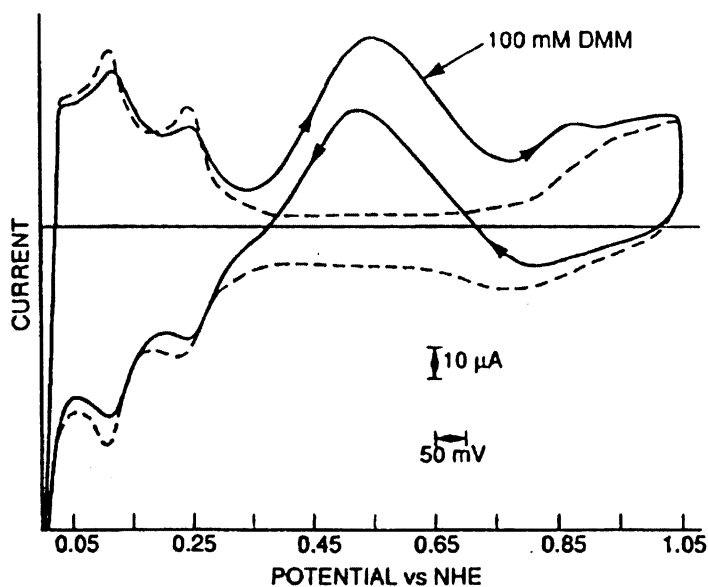
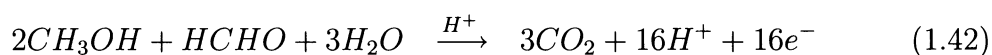
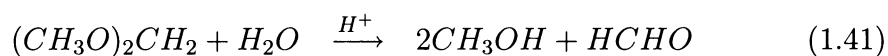


FIG. 1.16 Comparaison entre le voltamogramme du platine dans l'acide sulfurique sans (---) et avec (—) du méthylal (DMM)⁷¹

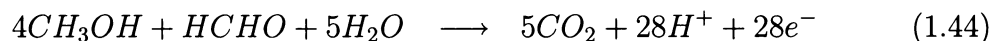
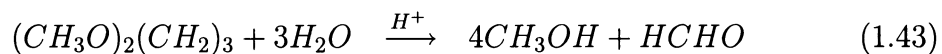
Pour le méthylal :



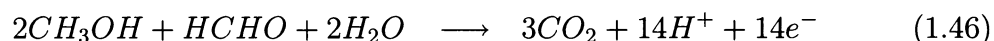
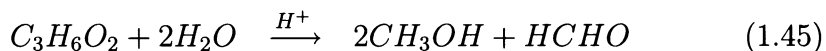
D'autres études ont été précédemment effectuées à l'École Polytechnique de Montréal^{1,66} en utilisant la phase gazeuse du méthylal (diméthoxyméthane), de l'éthylal (diéthoxyméthane) et le 1,3-dioxolane (dihydro-1,3-dioxole) dans une demi-pile et une pile complète. Contrairement à Narayanan, les acétals ont été envoyés à la pile sous la forme gazeuse. Les conclusions de ces recherches montrent que ces acétals sont plus performants que le méthanol ; que les mélanges de catalyseurs (Pt-Ru + Pt-Sn),

(Pt-Ru + Pt-Pd), (Pt-Ru + Pt-RuO₂) semblent être plus performants que les catalyseurs simples (Pt-Ru, Pt-Sn, . . .) ; que le mélange (Pt-Ru + Pt-Sn) est le meilleur pour le méthylal et l'éthylal, tandis que le mélange (Pt-Ru + Pt-RuO₂) est efficace pour le dioxolane et que l'éthylal donne les meilleures performances. De plus, en étudiant les réactions d'hydrolyse, on a pu déterminer les réactions d'oxydation de l'éthylal et du dioxolane qui sont respectivement :

Pour le éthylal :



Pour le 1,3-dioxolane :



Wang *et al.* ont étudié l'utilisation du TMM avec une membrane de polybenzindazol dopée à l'acide phosphorique (PIB). Ce polymère a une meilleure résistance au *crossover* du méthanol et possède de bonnes propriétés mécaniques à 200 °C. Les résultats de cette étude démontrent que le TMM s'hydrolyse à 120 °C sans la présence d'un catalyseur H⁺. Le produit de cette hydrolyse donne un mélange de méthylformate, de méthanol et d'acide formique. Comme l'acide formique est une substance plus active

que le méthanol, on peut supposer que la présence de l'acide formique est un facteur qui améliore les performances du TMM dans la demi-pile à haute température (150 °C). Cependant, à température ambiante, le TMM a besoin d'un catalyseur (H^+) pour s'hydrolyser. Bref, les conclusions à haute température pour le TMM ne peuvent s'appliquer à température ambiante.

Les tableaux 1.3 et 1.4 décrivent respectivement diverses propriétés des acétals et le niveau d'hydrolyse des acétals en milieu acide.

	Méthylal	Éthylal	Dioxolane
Formule chimique	$C_3H_8O_2$	$C_5H_{12}O_2$	$C_3H_6O_2$
Poids mol. (g/mol)	76.1	104.17	74.06
Point fus. (°C)	-104.8	-66.5	-95
Point ébul.(°C)	42.3	87.5	74.5
Densité	0.860	0.839	1.060

TAB. 1.3 Diverses propriétés des acétals

Acétal/pH	0	1	3
Méthylal	52 %	4 %	0 %
Éthylal	33 %	22 %	0 %
1,3-dioxolane	9 %	0 %	0 %

TAB. 1.4 Niveau d'hydrolyse des acétals en fonction du pH pour une période de 5 heures à 20 ° C⁷²

1.10 Applications

Les applications dont nous allons discuter sont principalement des applications des piles à méthanol, car les piles aux acétals ont très peu développées et elles sont pra-

tiquement le même design et les mêmes composantes que les piles aux méthanol. On peut classer les applications en trois catégories :

- Transport
- Stationnaire
- Portable

La recherche et le développement dans le domaine des transports ont commencé à prendre de l'ampleur vers la fin des années 70 due à la crise énergétique de cette décennie.^{5,6} Un des points importants est d'utiliser autant que possible, les mêmes pièces que les véhicules traditionnels. Ceci n'est pas étonnant, les piles à combustible sont en compétition avec une technologie développée et utilisée depuis plus d'un siècle comme le moteur à combustion et toute l'infrastructure qu'elle possède (ex. station d'essence). À ce niveau, on voit tout l'intérêt d'utiliser un combustible liquide comme les acétals plutôt que l'hydrogène qui est gazeux. Le "*United States Partnership for New Generation of Vehicles Program*" a exposé les minimums requis⁷ pour les véhicules "propres" :

- Triplez l'efficacité de la consommation du combustible
- Portée de 100-500 km entre les pleins de combustible
- Aucune ou très peu d'émissions polluantes

Actuellement, seuls les véhicules hybrides (moteur à combustion/batterie classique ou pile à combustible/batterie) ont pu s'approcher de ces objectifs. La figure 1.17 montre un prototype de voiture utilisant la pile à combustible développé par Daimler-Benz.

Au moment de l'écriture de ce texte, les piles au méthanol peuvent délivrer une puissance de 1-10 kW qui peuvent servir comme source d'appoint au niveau résidentiel

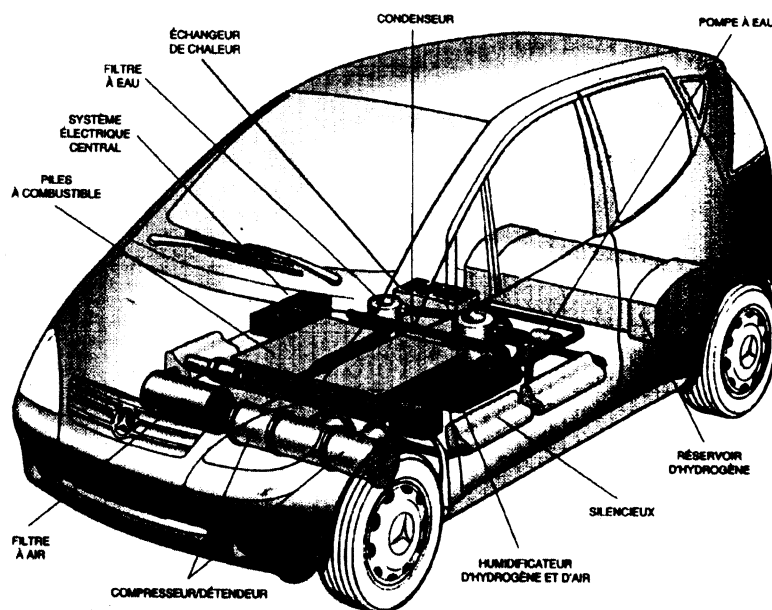


FIG. 1.17 Voiture prototype à pile à combustible, *Nekar 4*, par Daimler-Benz⁹

ou commercial. Là encore, il y a une compétition avec les génératrices à moteurs à combustion qui, malheureusement produisent beaucoup de pollution et de bruit.

Jusqu'à présent, l'endroit où il y a le plus d'espoirs pour les piles au méthanol se retrouve au niveau des applications portables de 1mW à 1W.^{73,74} On pense aux :

- Téléphones cellulaires
- Agendas électroniques
- Ordinateurs portables
- Sources d'électricité d'appoint mobiles
- Appareils bio-médicaux

Des compagnies comme *Jet Propulsion Laboratory* et Motorola essaient de remplacer les piles rechargeables traditionnelles.^{7,8} Pour plusieurs applications, bien que la pile

au méthanol soit autour de 20% d'efficacité, cela peut suffire pour remplacer les piles au lithium en comparaison du temps d'utilisation et de remplissage. En effet, dans certains cas des prototypes de pile avec un ordinateur portable peuvent durer 10-12 heures contrairement aux 3 heures de piles rechargeables. De plus, la recharge d'un réservoir de méthanol est de l'ordre de quelques secondes contrairement aux 3 à 5 heures nécessaires pour les piles classiques. La figure 1.18 montre la pile au méthanol développée par la compagnie *Smart Fuel Cell* qui est utilisé pour alimenter un ordinateur portable.



FIG. 1.18 Ordinateur portable fonctionnant avec une pile au méthanol fait par la compagnie *Smart Fuel Cell*⁷⁵

1.11 Résumé

Nous avons discuté de l'histoire de la pile à combustible et de son principe de fonctionnement. Nous avons également comparé la pile à combustible au moteur à combustion, puis les raisons qui font en sorte que la pile à combustible est une tech-

nologie qui peut être plus efficace et moins polluante. Nous avons aussi élaboré sur les différents types de pile à combustible. De ces piles, la pile à membrane polymérique (PEM) se démarque des autres à cause de son électrolyte solide et de sa faible température d'opération. Parmi les combustibles disponibles pour les PEM, il y a l'hydrogène qui est le plus utilisé. Malheureusement, l'état gazeux de H_2 nous amène des problèmes de stockage et d'infrastructures de distribution. Pour ces raisons, plusieurs chercheurs se sont tournés vers les combustibles liquides comme le méthanol. Ce dernier présente une cinétique d'oxydation qui peut traverser le Nafion utilisé comme électrolyte. Et plus, ce combustible est dangereux pour la santé humaine. D'autres groupes se sont intéressés aux acétals. Le Laboratoire des Nouveaux Matériaux pour les Systèmes Électrochimiques de l'École Polytechnique de Montréal a utilisé les acétals, mais en phase gazeuse. L'objectif de ce projet est de monter une pile en phase liquide à partir d'acétals et de la comparer avec la pile au méthanol.

CHAPITRE 2

PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

2.1 Polarisation de la pile

2.1.1 Membrane

Le Nafion 117 est utilisé comme électrolyte de la pile. Il a été acheté de la compagnie Dupont sous la forme d'une grande feuille. Nous avons découpé des petits morceaux d'environ $3 \times 3 \text{ cm}^2$ qui seront utilisés dans la fabrication des assemblages membranes qui eux serviront à la fabrication des assemblages membranes-électrodes. Une fois que les membranes ont été découpées, il faut les traiter. Ce traitement a pour objectif de décontaminer les impuretés contenues dans la feuille de Nafion et de conditionner la membrane. La procédure qui suit fut prise des travaux de P. Beck⁷⁶ au laboratoire de nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimiques :

1. Placer les membranes dans une solution de H_2O_2 de concentration 10% pendant 1 heure à 60°C .
2. Rincer les membranes dans l'eau distillée bouillante pendant quelques minutes.
3. Mettre les membranes dans une solution de 5 M de H_2SO_4 (*Anachemia*) à 85°C pendant 1 heure.
4. Rincer les membranes dans l'eau distillée bouillante pendant quelques minutes.
5. Placer les membranes dans un contenant remplie d'eau distillée.
6. Placer le contenant à l'abri de la lumière jusqu'à l'utilisation des membranes.

Le Nafion arrivant du fournisseur a une teinte brunâtre, due à ses impuretés. La solution chaude de H_2O_2 permet d'oxyder ces impuretés, tandis qu'avec la solution de H_2SO_4 , on conditionne la membrane en plaçant des ions H^+ sur les groupements SO_3^- à la place des autres cations pouvant être présents. Après ce traitement, les membranes sont transparentes. Plongées dans l'eau, elles sont difficilement distinguables.

Le peroxyde d'hydrogène utilisé est fourni par Mallinckroott (30%, *ARACS*) et l'acide sulfurique vient de la compagnie Anachemica. Les solutions de H_2O_2 et H_2SO_4 ont été chauffées dans un bain thermostatique (*Fisher Scientific Isotherme 3610*).

2.1.2 Électrodes

L'électrode est en fait un assemblage de trois composantes (voir la figure 1.11, page 24) :

- tissu de carbone (support physique)
- couche de diffusion
- couche catalytique

Le tissu de carbone a été acheté de la compagnie E-Tek, nous a fourni le tissu de carbone avec une couche de diffusion (*Single Sided ELAT Electrode, No catalyst*). La couche catalytique est un mélange de poudre catalytique et de solution de Nafion (5% massique, *Aldrich*). La poudre catalytique est composée des poudres de carbone (*Vulcan X-72*) sur lesquelles sont déposées des particules nanométriques de catalyseur métallique. Voici la liste des poudres utilisées :

- Pt-Ru 80/20, 20% m.
- Pt-Sn 75/25, 20% m.
- Pt-Ir 80/20, 20% m.
- Pt-Rh 80/20, 20% m.

Pour les expériences qui ont été faites, nous avons choisi, de façon arbitraire, que chaque électrode ait une concentration en métal catalytique de 1 mg/cm^2 . Pour chaque catalyseur, on doit calculer la quantité de poudre catalytique en fonction de la concentration massique de métal contenu dans la poudre et en fonction de la surface de l'électrode. Cette dernière a une superficie de $(1,8 \times 1,8 \text{ cm}^2)$. Cette surface est un peu plus grande que celle faite par les canaux dans la plaque bipolaire qui est de $(1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2)$ (voir annexe I). Ce qui nous assure que l'électrode couvrira complètement la surface de la plaque.

Après avoir mesuré la quantité de poudre catalytique, on doit ajouter de la solution de Nafion afin d'obtenir une concentration de 15,25 % massique en Nafion de la couche catalytique. Il faut se rappeler que la solution a une concentration de 5 % massique. On mélange le tout pendant 30 minutes au bain à ultrason (*Ultra Branson 1210*). Pendant le séjour dans le bain, on doit couvrir avec une pellicule de polymère le mélange afin de diminuer l'évaporation du solvant contenu dans la solution de Nafion.

Après cette étape, le mélange est étendu de façon uniforme à l'aide d'un pinceau sur le tissu de carbone sur la couche de diffusion. La *reproductivité* des résultats avec la pile nous confirme la validité de cette méthode. Pendant qu'on étend le mélange sur la couche de diffusion, le solvant contenu dans la solution de Nafion commence à s'évaporer. Avec le temps, le mélange devient de plus en plus visqueux, car celui-ci s'assèche. Donc à la fin, il reste toujours une certaine quantité de mélange catalytique au fond de notre contenant. Pour le récupérer, il faut ajouter quelques gouttes de

propanol-2 (*Anachemia*) dans le contenant. Ce solvant permet de redissoudre le Nafion et de récupérer le reste de mélange catalytique. On étend le reste du mélange sur la couche catalytique à l'aide du pinceau. Il faut faire attention de ne pas utiliser trop de solvant, car ce dernier risque de dissoudre le Nafion contenu dans la couche catalytique déjà appliquée. Cela qui pourrait engendrer une “non-uniformité” du Nafion dans l'électrode. Une fois que tout le mélange a été étendu, on laisse le solvant de la solution de Nafion s'évaporer pendant au moins 12 heures. Il est préférable pour contrôler l'évaporation du solvant de placer un vase de Pétri au dessus de l'électrode.

2.1.3 Préparation de l'assemblage Membrane-Électrodes (MEA)

Une fois que les électrodes et la membrane sont prêtes, on peut fabriquer l'assemblage membrane-électrode. On colle les électrodes sur la membrane à l'aide d'une solution de Nafion (5% mass., *Aldrich*). On en badigeonne trois couches sur le côté de la couche catalytique à l'aide d'un pinceau en s'assurant que l'on recouvre complètement et uniformément l'électrode. Pour s'assurer que le solvant s'évapore complètement, on utilise un séchoir à une trentaine de centimètres de l'électrode, après l'application de chaque couche de solution de Nafion.

Une fois que les deux électrodes ont été enduites de Nafion, on place de chaque côté de la membrane les électrodes de manière à prendre la membrane en “sandwich”. C'est le côté de la couche catalytique doit être en contact avec la membrane. Il faut s'assurer que les électrodes seront face à face. Par la suite, on doit presser le tout à chaud. L'assemblage est placé entre deux plaques métalliques qui ont été préalablement recouvertes de papier d'aluminium. La température de la presse est de 130 °C, la force est 1 tonne métrique et le temps de presse est de 4 minutes. Les plaques de la presse ont une surface de 15 cm². Après les 4 minutes, on place le tout (le “MEA” entre les

deux plaques métalliques) entre deux blocs de cuivres pour obtenir une trempe. On laisse le tout reposer pendant au moins 30 minutes. Par la suite, l'assemblage est prêt à être utilisé. La figure 2.1 affiche un assemblage membrane-électrode typique.

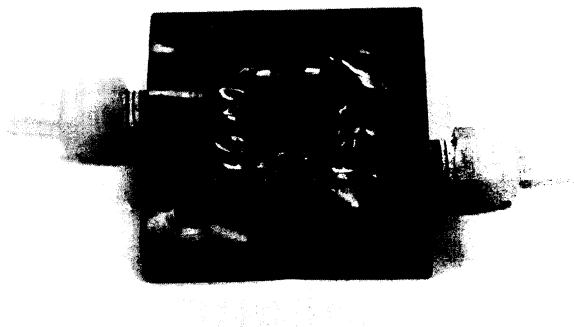


FIG. 2.1 Assemblage membrane-électrode (MEA) sur une plaque bipolaire

2.1.4 Banc d'essai de la pile

Le banc d'essai utilisé pour les mesures de polarisation est un montage artisanal (fig 2.2). La première partie de ce montage sert à l'humidification du gaz et au contrôle de sa température. Ces deux paramètres sont régulés par de l'eau parcourant un circuit presque fermé. Sur le schéma de la figure 2.3, l'eau est d'abord chauffée à la température désirée dans un réservoir. Par la suite, à l'aide de pompe, l'eau est amenée à un tube humidificateur. Ce tube est schématisé à la figure 2.4. Ce dernier est principalement composé de tubes. Il y a un tube de Teflon (fig 2.4) dans lequel, il y a un petit tube de Nafion (zone 2, fig 2.4). L'eau, provenant du réservoir, passe par le tube humidificateur de Teflon dans la zone "1" (fig 2.4). Pour sa part, le gaz traverse le tube de Nafion à l'intérieur du tube de Teflon (zone 2, fig 2.4). Par osmose, l'eau diffuse à travers la paroi de Nafion de la zone 1 vers la zone 2. Ce phénomène mène à l'humidification du gaz. La température de l'eau qui se déplace dans le tube de Teflon,

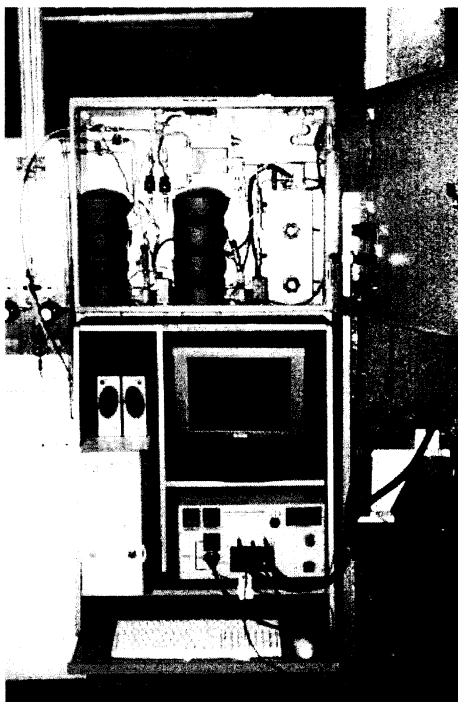


FIG. 2.2 Aperçu du banc d'essai

chauffe le gaz. Le principal avantage de cette technique d'humidification, par rapport à la méthode classique de "bullage", est d'éviter l'apparition d'eau liquide. Nous n'avons pas testé de façon intensive cette procédure d'humidification. Cependant, nous avons expérimenté une pile à hydrogène commerciale (*Electrochem*) d'une puissance de 25 watts qui a bien répondu. Donc, nous faisons l'hypothèse que ce système est efficace. Le flux de gaz est contrôlé par un débitmètre installé avant le tube humidificateur. Une fois le gaz humidifié, celui-ci est acheminé à la pile.

Le combustible liquide est pompé (*Nanostat*) jusqu'à la pile. Le débit du combustible est contrôlé par un débitmètre (*Mathison 602*) placé avant la cellule. Une pression (environ 10 psi) est appliquée à la sortie de la pile.

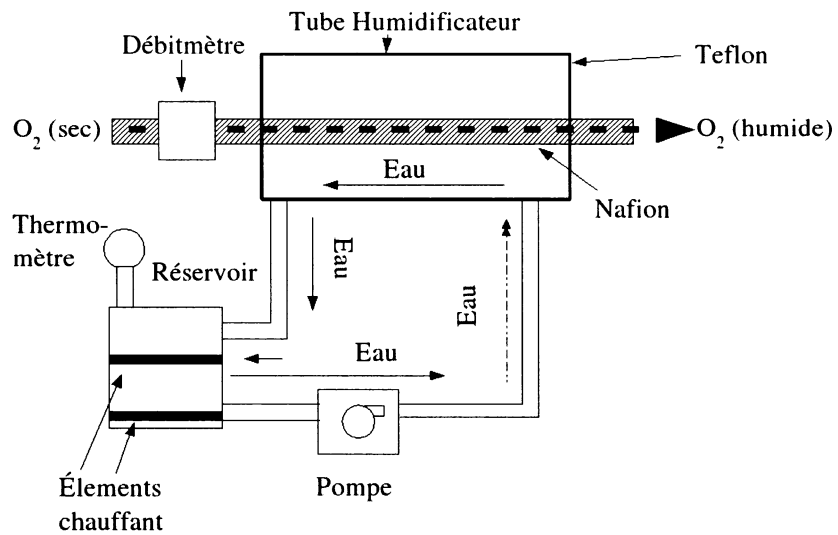


FIG. 2.3 Schéma du procédé d'humidification du gaz

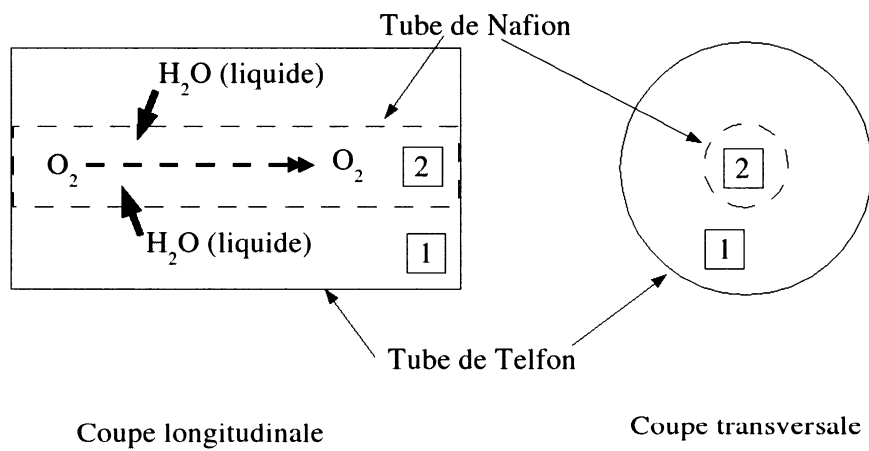


FIG. 2.4 Schéma du tube humidificateur

La cellule (fig 2.5) est composée de :

- 2 plaques de cuivre
- 2 plaques de graphite
- 2 feuilles de silicone
- 1 assemblage membrane-électrode (MEA)

On utilise une feuille de silicone de chaque côté entre la plaque bipolaire et l'assemblage membrane-électrode. Le silicone est utilisé comme isolant électrique et pour rendre le système étanche. Les plaques de cuivre servent de support et de contact électrique. L'assemblage membrane-électrode est placé entre les feuilles de silicone qui sont elles-mêmes prises entre les plaques bipolaires.

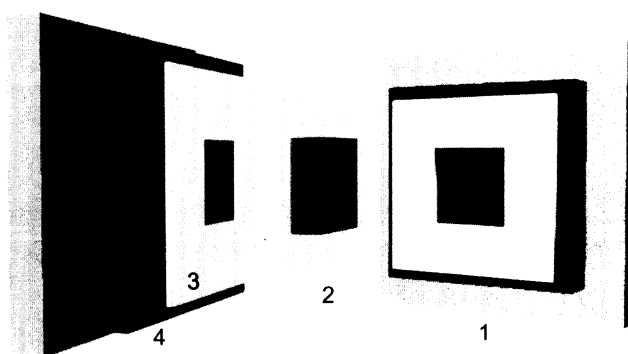


FIG. 2.5 Schéma de la pile : 1) plaques de cuivre, 2) MEA, 3) feuilles de silicone, 4) plaques bipolaires

Grâce à une électrode de référence, nous avons observé l'évolution des potentiels de l'anode et de la cathode. Cette électrode de référence est constituée d'une languette de Nafion traitée (sec. 2.1.1) dont un bout touche l'assemblage membrane-électrode et l'autre bout est placé dans une solution de H_2SO_4 de concentration 1 M (fig 2.6). Dans cette même solution, il y a une électrode au calomel saturée qui est reliée au potentiostat.

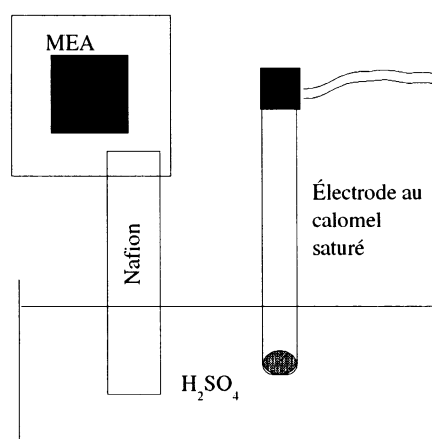


FIG. 2.6 Schéma de l'électrode de référence

La pile est chauffée à l'aide d'éléments placés à l'intérieur des plaques de cuivre. Un thermocouple a été inséré à l'intérieur d'une des plaques pour mesure la température de la cellule. Sur chaque plaque, on visse un câble servant à la collecte du courant (fig 2.7). Ces câbles sont reliés au potentiostat-galvanostat (*Fuel Cell Systems Series 890B, Scriner Associates*). Le potentiel des trois électrodes est mesuré à l'aide de ce même potentiostat.

2.1.5 Polarisation et conditionnement

Le principe de la mesure de polarisation est très simple. On impose une valeur de courant à la cellule et on mesure le potentiel résultant de chaque électrode. Une courbe de polarisation s'obtient à l'aide d'un balayage d'une plage de courant de manière à obtenir un potentiel qui varie de l'état "circuit ouvert" à un potentiel de 0 volt. Pour mesurer la performance d'une pile, on impose le courant et non le potentiel. Une pile produit des électrons, c'est-à-dire un courant et non un potentiel.

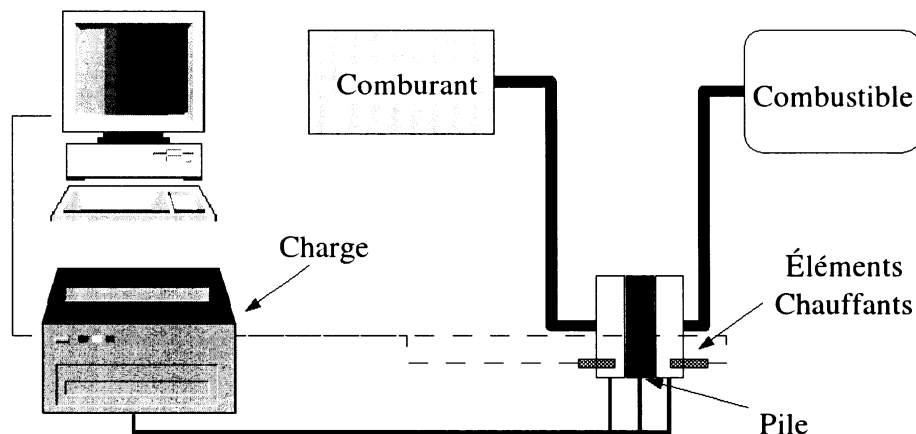


FIG. 2.7 Schéma du banc d'essai

Les paramètres fixes d'opération sont :

- température de la cellule : 60°C
- débit de l'oxygène : $0,1\text{ l/min}$
- pression de l'oxygène : 1 atm.
- débit combustible liquide : 1 ml/min

Lorsque les expériences ont débuté, nous ne pouvions pas contrôler efficacement la température du gaz et du combustible liquide. Nous avons préféré ne pas chauffer les réactifs pour ces raisons. Avant de polariser la pile, on doit la conditionner. Voici la procédure pour le conditionnement :

1. par essais et erreurs, on doit trouver approximativement le courant maximal que la pile puisse débitée
2. on impose une valeur de courant correspondant à 30% de la valeur de courant maximal pendant 30 minutes
3. on laisse le système en circuit ouvert pendant 2 minutes

Cette méthode de conditionnement diffère de celle de la pile à hydrogène. Normalement, le conditionnement de pile à hydrogène se fait par un conditionnement “cyclique”. En effet, dans ce type de conditionnement, on impose la valeur de courant maximale pendant 1 minute et par la suite, on laisse le système en circuit ouvert pendant 1 minute. Puis, on répète la procédure pendant tout le temps de conditionnement. Par contre, la réaction d’oxydation du méthanol et des acétals se compose de plusieurs étapes réactionnelles. Il est peu probable que le combustible puisse s’oxyder complètement en dioxyde de carbone. Ce qui risque d’engendrer des intermédiaires lorsque le courant sera maximal, et ensuite ces intermédiaires s’adsorberont à la surface du catalyseur, lorsque le système sera en circuit ouvert. Dès lors, les sites actifs seront bloqués et l’adsorption dissociative du combustible sera empêchée. Pour cette raison, il est préférable d’imposer un courant constant.

Une fois que le conditionnement est terminé, on peut procéder à la polarisation de la pile. Pour ce faire, on fait varier le courant par saut de 20 mA. À chaque saut, on maintient le courant pendant 10 secondes. La valeur de potentiel enregistrée sera la moyenne des valeurs mesurées pendant les 10 secondes. Il est important d’éviter que le potentiel soit inférieur à 0 volt, car la pile serait en train de se charger.

Pour ce projet nous avons expérimenté la combinaison de 4 catalyseurs avec 4 concentrations de 3 combustibles différents. Le tableau 2.1 affiche les différents paramètres.

Catalyseurs	Combustibles	Concentration du combustible
Pt-Ru	Méthanol	0,5 mol/l
Pt-Ir	Méthylal	1,0 mol/l
Pt-Rh	1,3-Dioxolane	1,5 mol/l
Pt-Sn	–	2.0 mol/l

TAB. 2.1 Paramètres variables

Le méthanol utilisé est fourni par Anachemica et les acétals (méthylal et 1,3-dioxolane) par l'entreprise Lambiotte. L'éthylal était initialement à l'étude, mais ce dernier a une très faible solubilité dans l'eau (< 1 mol/l).

2.2 Mesure de *crossover*

La deuxième partie des expériences est consacrée à la mesure de *crossover*. Pour évaluer le “*crossover*”, nous avons utilisé un montage basé sur la voltamétrie cyclique. Cette méthode a été développée au laboratoire des nouveaux matériaux pour les systèmes électrochimique de l'École Polytechnique de Montréal.⁷⁷⁻⁷⁹ Nous allons décrire brièvement cette technique de caractérisation.

2.2.1 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique relativement nouvelle dont le développement a été réalisé lors des années soixante.^{80,81} Le principe de cette technique est simple et cette qualité en fait un outil de mesure très puissante.

On appelle *voltamétrie*, toute méthode utilisant un balayage de potentiel.¹⁹ La voltamétrie cyclique consiste à appliquer un potentiel variant linéairement sur un intervalle de temps à partir d'un potentiel de départ jusqu'à un potentiel intermédiaire. À ce potentiel intermédiaire que l'on nomme "potentiel de retour", on inverse le sens du balayage pour revenir vers un potentiel final.^{19, 82} Ce dernier est généralement le même que le potentiel initial. Le potentiel appliqué est une fonction du temps qui varie donc de façon triangulaire. La réponse en courant est enregistrée et illustrée graphiquement en fonction du potentiel imposé (fig 2.8).

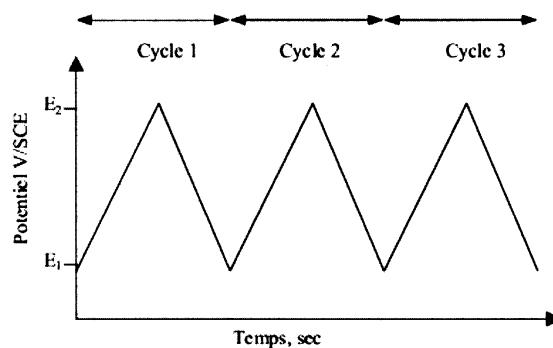


FIG. 2.8 Balayage du potentiel en fonction du temps

Pour une fenêtre de potentiel donné, l'intérêt d'un balayage est de forcer le système à répondre en fonction des espèces en solution. En effet, le balayage provoque la consommation progressive des espèces. La réponse en courant est donc une fonction des espèces en présence et du matériau d'électrode. Le renversement du sens de balayage a pour objectif de réduire les espèces oxydées.^{82, 83}

La voltamétrie cyclique est l'équivalent d'une spectroscopie électrochimique. Elle indique les potentiels où ont lieu les réactions oxydo-réduction et à quel potentiel le solvant se décompose. La hauteur du pic de courant généré sera proportionnel à la concentration de l'espèce réactive. Dans une voltamétrie, le produit de la réaction est

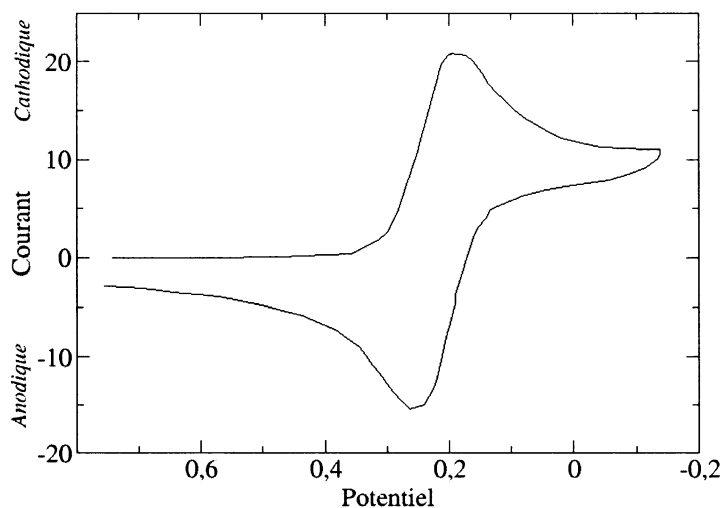


FIG. 2.9 Exemple de voltamogramme

généré près de la surface et quand le balayage est inversé, les produits de réaction deviennent les réactifs. Le choix des potentiels limites est déterminé pour maximiser l'information qui peut être obtenue depuis ce système électrode/électrolyte. Un voltamogramme typique est présenté à la figure 2.9.

La voltamétrie cyclique nous renseigne sur⁸²⁻⁸⁴ :

- les potentiels d'oxydations et de réduction des espèces en solution
- le nombre d'électrons impliqués dans la réaction
- la réversibilité électrochimique du système
- la surface électrochimiquement active de l'électrode
- les coefficients de diffusion
- les coefficients de transfert d'électrons
- le chemin des réactions des espèces

Pour bien comprendre, les différents phénomènes, il faut tenir compte du système solution support et électrode dans laquelle la réaction se fait. Dans notre cas, la solution support utilisée est une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) avec des électrodes qui sont en platine.

Le voltamogramme d'une électrode de platine plongée dans l'acide sulfurique montre l'adsorption/désorption (fig 2.10.A) de l'hydrogène et la formation/réduction d'une d'oxyde (fig 2.10.C). Ces réactions sont séparées par une zone de double couche (fig 2.10.B) où seulement les processus qui chargent la double couche ont lieu à la surface de l'électrode.^{80,85}

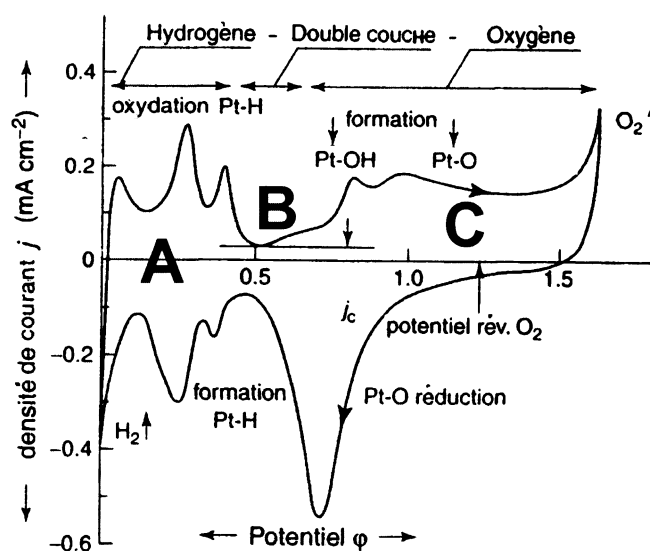


FIG. 2.10 Voltamogramme d'une électrode de platine dans une solution de H_2SO_4 ⁸⁰

L'adsorption et la désorption sont des processus facilement détectables sur une courbe de voltamétrie cyclique, car les pics anodiques et cathodiques ont lieu au même potentiel. Plus la hauteur du pic est élevée, plus l'énergie d'absorption des atomes d'hydrogène sera grande. La forme, le nombre, la grandeur des pics dépend des faces cristallographiques.

Sur le Pt, il y a formation d'oxydes vers 595 mV/ESC. La réduction se fait autour de 410 mV/ESC.

2.2.2 Montage

Le montage expérimental est essentiellement une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail où se produit les réactions et où l'on mesure le courant, une contre-électrode dont la fonction est de collecter le courant et une électrode de référence.

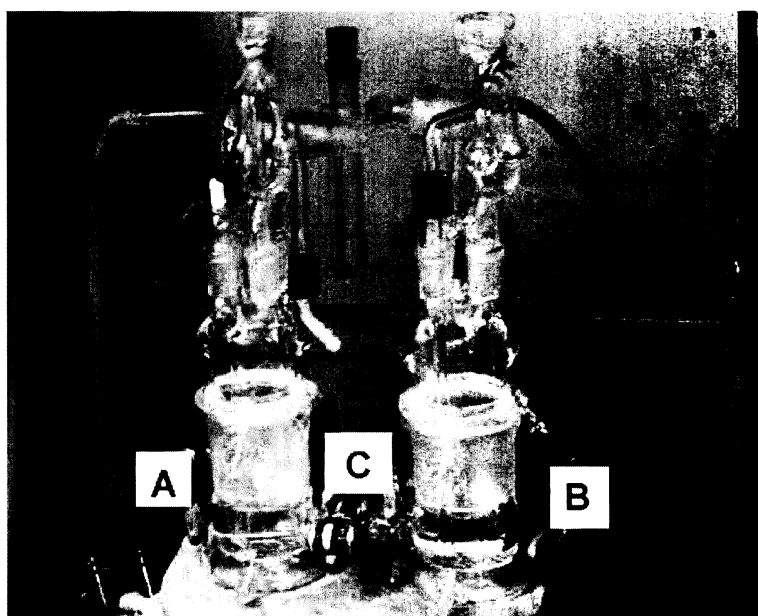


FIG. 2.11 Photo du montage expérimental

Pour mesurer le “*crossover*”, on utilise une cellule électrochimique à deux compartiments (fig 2.11.A,B). Ces deux derniers sont séparés par une membrane de Nafion 117 (fig 2.11.C). Le principe de l'expérience est très simple. D'un côté, on utilise un mélange de combustible et de solution support (H_2SO_4) et de l'autre simplement de la

solution support. Après un certain temps donné, on utilise la voltamétrie cyclique pour évaluer la quantité de combustible qui a traversée la membrane de Nafion.

Sur la cellule (fig 2.12), on peut voir qu'il y a 4 sorties au-dessus de chaque compartiment. Ils servent à la circulation d'azote (entrée et sortie), à l'électrode et à la référence. On utilise l'azote (bullage) pour évacuer l'oxygène contenu dans le compartiment et dans la solution. Sans cette opération, l'oxygène augmentera la chute ohmique du système, ce qui pourrait rendre l'interprétation des résultats difficiles en masquant certains pics. Le bullage est de l'ordre d'une bulle à la seconde. Il doit être fait pendant au moins 20 minutes.

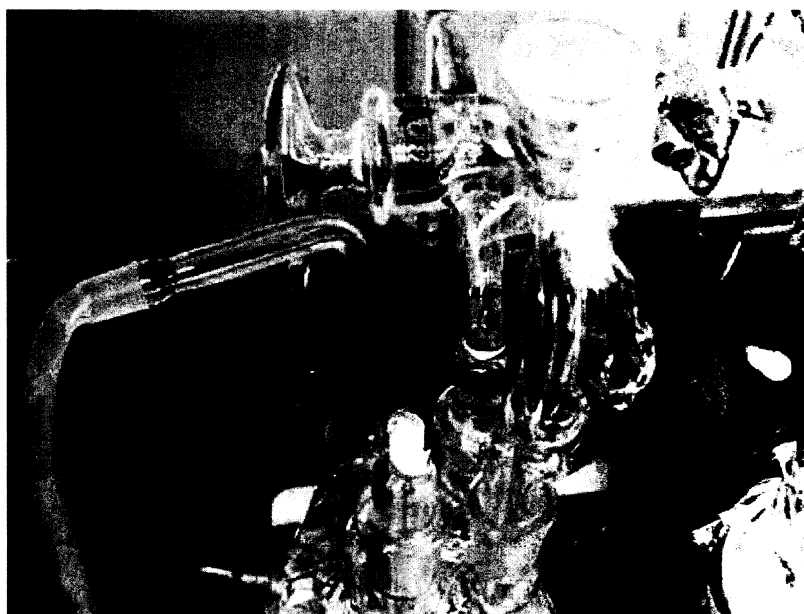


FIG. 2.12 Photo de la cellule

Les deux compartiments peuvent contenir 50 ml de solution. La solution support utilisée pour cette expérience est une solution d' H_2SO_4 à concentration de 0,5 M. La température du système est maintenue par une plaque chauffante.

L'électrode de travail utilisée d'une surface de 1 cm^2 , est faite de platine pur et elle est reliée à l'électrolyte par un fil de platine. Pour ce qui est de la référence, on utilise un pont de Lugin qui trempe dans l'électrolyte près de l'électrode de travail pour diminuer la chute ohmique entre l'électrode de travail et la référence. Ce pont conduit l'électrolyte à la référence (ESC). Dans l'autre compartiment, il y a un grillage de platine qui joue le rôle de la contre-électrode. On utilise cette forme pour augmenter la surface de l'électrode pour améliorer la sensibilité du système. Le potentiostat (*Potenstioestat/Galvanostat Model 273A*) utilisé est fourni par l'entreprise "*Princeton Applied Reasearch*". Le tout est contrôlé par un ordinateur (fig 2.13).

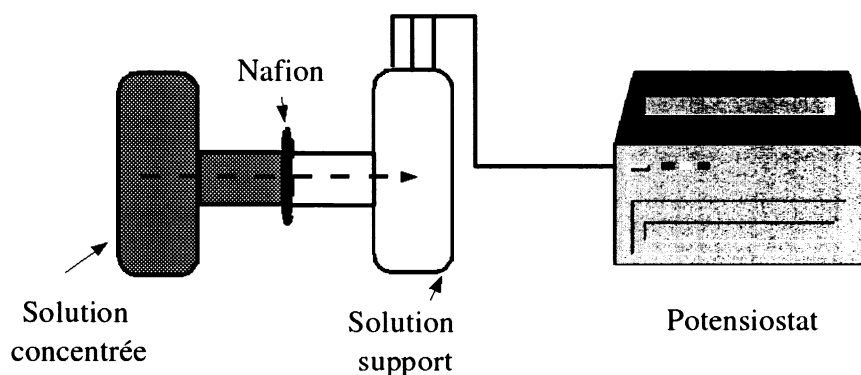


FIG. 2.13 Schéma du montage expérimental

Pour évaluer le *crossover*, l'expérience doit se faire en deux étapes. Premièrement, on doit faire des solutions étalons de concentration connue (0,0005 M, 0,001 M, 0,005 M, 0,01 M) du combustible désiré. On fait un voltamogramme pour chaque concentration étalon. Ce qui permet de faire une courbe d'étalonnage à l'aide de la hauteur du pic d'oxydation de notre combustible. Par la suite, on peut évaluer la concentration de combustible qui a traversé la membrane pour un temps donné.

Nous avons mesuré le *crossover* à travers une membrane de Nafion 117 traitée (section 2.1.3) pour le méthanol, méthylal et le 1,3-dioxolane à des température de 25 et

60 °C. Pour chaque combustible, on a placé une solution de 2 M dans le compartiment contenant la contre-électrode. Nous avons fait un voltamogramme après 0, 30, 60 et 120 minutes.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre porte sur les divers résultats obtenus des expériences que nous avons faites et sur la discussion de ceux-ci. Comme l'objectif de ce projet est de monter une pile à utilisation directe d'acétals liquides, nous avons réalisé l'expérience qui nous permettrait de déterminer divers paramètres fondamentaux du système électrochimique. Donc, la majeure partie des résultats seront tirés à partir des courbes de polarisation.

Nous avons fait l'équivalent de 48 expériences (4 catalyseurs, 3 combustibles et 4 concentrations) d'où nous avons pu tirer les courbes suivantes :

- courbe polarisation anodique
- courbe polarisation cathodique
- courbe polarisation globale
- courbe de puissance

Une telle combinaison conduit à l'établissement d'environ 200 courbes. Comme nous ne pouvons pas présenter toutes ces courbes, nous allons nous concentrer sur certains points et paramètres qui nous permettront de comparer les différentes piles. Au bénéfice du lecteur, pour chaque section de chapitre nous allons vous montrer une courbe typique tirée de nos mesures.

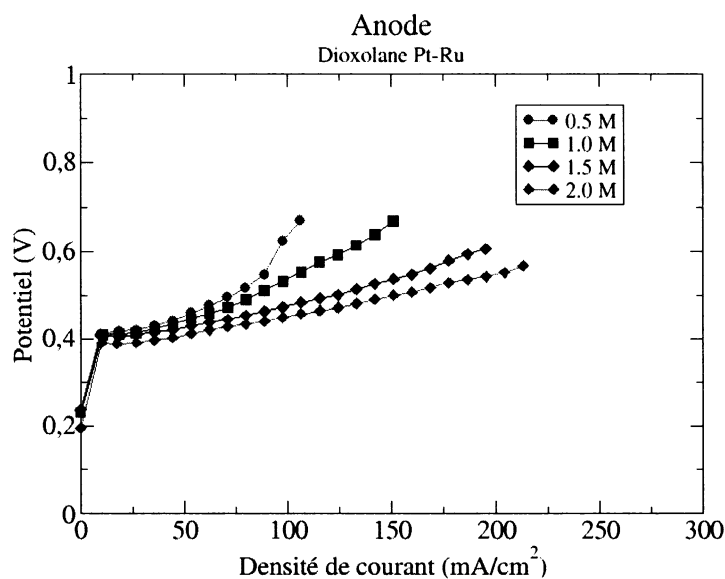


FIG. 3.1 Courbes typiques de polarisation anodique (Dioxolane et Pt-Ru)

3.1 Anode

Sur l'exemple donné par la figure 3.1, on peut observer une courbe anodique typique. La première information que l'on doit remarquer est l'effet de la concentration sur la courbe. Plus la concentration augmente, plus le potentiel de la courbe diminue. Ce qui est principalement causé par la surtension de concentration. Pour tous les combustibles, l'augmentation de la concentration fait diminuer le potentiel.

3.1.1 Potentiel en circuit ouvert

On peut observer sur la figure 3.2 l'effet de la variation de la concentration du méthanol sur le potentiel en circuit ouvert. En moyenne, Pt-Ru présente le potentiel en

circuit ouvert le plus faible suivi du Pt-Sn (tab 3.1). Pt-Ir arrive au 3ième rang pour des concentrations de 0,5 et 1,0 M et il est devancé par Pt-Rh pour des concentrations de 1,5 et 2,0 M (fig 3.2). En effet dans le tableau 3.2 où est affichée l'influence de la concentration du combustible sur le potentiel anodique en circuit ouvert (calculé une régression linéaire), on peut remarquer que l'influence de la concentration en méthanol est très importante pour Pt-Rh et pratiquement nulle pour Pt-Ir.

La figure 3.3 montre la variation du potentiel en circuit ouvert avec la concentration en méthylal. Pt-Sn affiche de très faibles potentiels en circuit ouvert ($>0,1V$). De plus, l'effet de la concentration du méthylal sur Pt-Sn est pratiquement négligeable (tab 3.2). Sur le tableau 3.1, Pt-Ru arrive au deuxième rang et est suivi du Pt-Ir et Pt-Rh. Les 3 derniers catalyseurs ont des potentiels en circuit ouvert de 200 mV supérieurs à celui de Pt-Sn.

La figure 3.4 montre la variation du potentiel en circuit ouvert en fonction de la concentration du dioxolane. Pt-Ir et Pt-Sn ont les potentiels en circuit ouvert les plus faibles. Pt-Ru arrive au 3ième rang avec un potentiel qui varie peu et Pt-Rh arrive au 4ième rang avec des potentiels supérieurs à 300 mV.

Sur le tableau 3.1, Pt-Ru affiche en circuit ouvert sensiblement les mêmes moyennes pour les trois combustibles. Même observation pour Pt-Rh, mais celui-ci présente des potentiels beaucoup plus élevés. Cette régularité n'est pas obtenue avec Pt-Sn et Pt-Ir. En résumé, en circuit ouvert, Pt-Sn avec le méthylal offre des potentiels exceptionnellement bas et la combinaison Pt-Ir avec le méthanol présente des potentiels particulièrement élevés (355 mV).

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	224	355	300	251
Méthylal	207	256	322	53
Dioxolane	221	145	342	150

TAB. 3.1 Moyennes des potentiels anodiques (mV) en circuit ouvert (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	50,9	3,4	107,4	22,5
Méthylal	79,5	51,3	63,1	20,5
Dioxolane	20,7	56,1	88,1	83,2

TAB. 3.2 Influence de la concentration du combustible sur les potentiels anodiques (mV/mol) en circuit ouvert

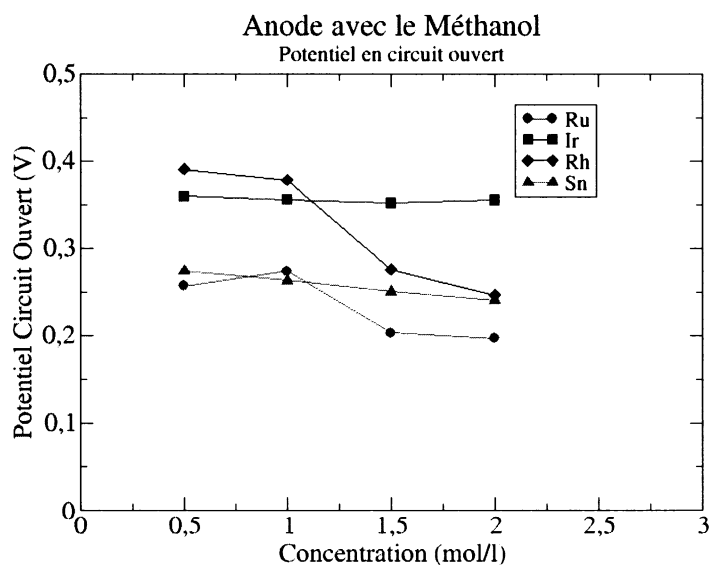


FIG. 3.2 Potentiels anodiques en circuit ouvert avec le méthanol

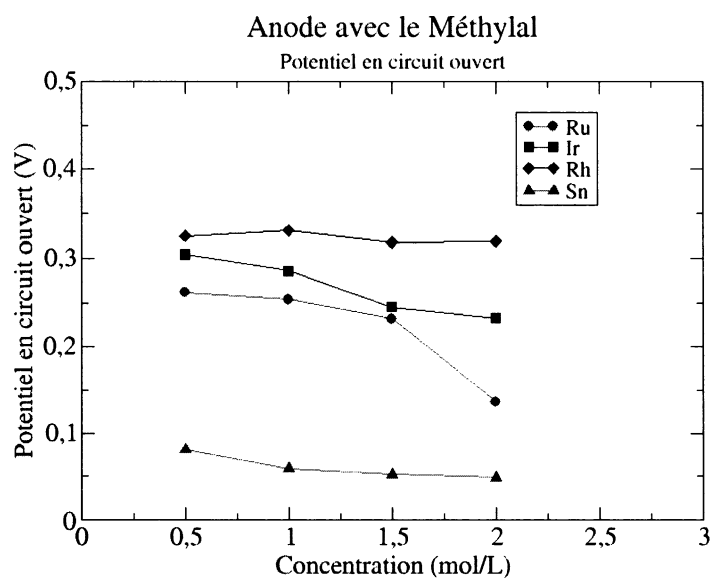


FIG. 3.3 Potentiels anodiques en circuit ouvert avec le méthylal

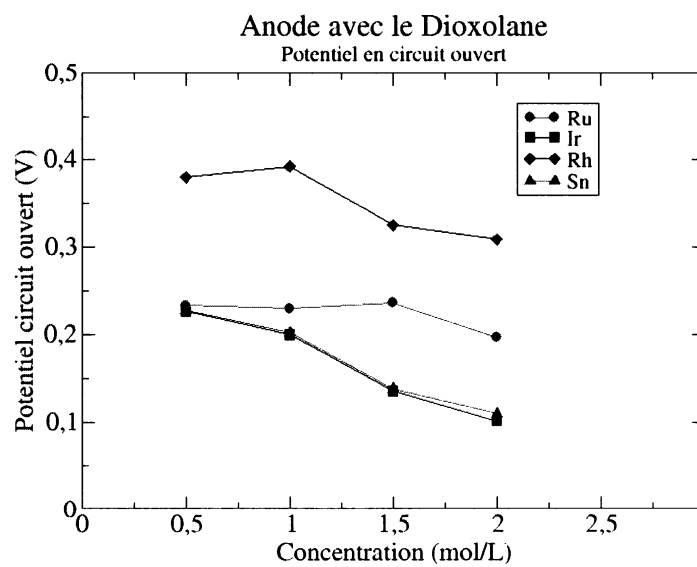


FIG. 3.4 Potentiels anodiques en circuit ouvert avec le dioxolane

3.1.2 Potentiel anodique à une densité de courant de 100mA/cm²

À une densité de courant de 100 mA/cm² (fig 3.5), la pile au méthanol avec Pt-Ru affiche les potentiels les plus faibles. Selon le tableau 3.3, Pt-Sn arrive au 2ième rang suivi du Pt-Rh et Pt-Ir. Le tableau 3.4 montre que Pt-Ru et Pt-Sn sont plus sensibles à l'augmentation de l'activité du méthanol. À part la pile au méthanol avec Pt-Ru, vous remarquerez que nous n'avons pas de données pour la concentration de 0,5 M. Les autres combinaisons n'ont pas atteint 100 mA/cm² à une concentration de 0,5 M. La figure 3.6 décrit la variation du potentiel de l'anode à 100 mA/cm² en fonction de la concentration du méthylal. La moyenne des potentiels anodiques du méthylal avec Pt-Ru est plus faible qu'avec les autres catalyseurs (tab 3.3). Avec l'utilisation du dioxolane (fig 3.7), c'est Pt-Sn qui présente les faibles potentiels suivis du Pt-Ir, Pt-Ru et Pt-Rh.

En comparant l'influence de la concentration du combustible sur le potentiel anodique pour un courant de 100 mA/cm² affiché dans le tableau 3.4 avec les valeurs en circuit ouvert du tableau 3.2, on remarquera que l'effet de la concentration sur la variation des potentiels à 100 mA/cm², est plus élevé que celui en circuit ouvert. Ce qui semble s'accorder avec la théorie des piles où l'effet du transport de masse devient plus important avec l'augmentation de la densité de courant.

Pour tous les catalyseurs, l'effet de la concentration du méthanol (tab 3.4) ne semble pas être important sur le potentiel à 100 mA/cm² (sauf Pt-Ru entre les concentrations de 0,5 et 1 M). Avec le méthylal, Pt-Ru et Pt-Sn sont les catalyseurs les plus sensibles à la variation de concentration. Le potentiel avec Pt-Ir est peu influencé par la variation de la concentration du méthylal. Enfin, avec le dioxolane, l'effet de la concentration est plus important, si on la compare aux autres combustibles. Les pentes des régressions linéaires sont supérieures à 100 mV/mol. Pt-Sn est celui qui est le plus influencé

avec une pente 224,8 mV/mol. Pour les trois autres catalyseurs, l'influence de la concentration de dioxolane se situe autour de 125 mV/mol.

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	455	588	576	504
Méthylal	380	533	484	433
Dioxolane	489	481	626	408

TAB. 3.3 Moyennes des potentiels anodiques (mV) à une densité de courant de 100mA/cm² (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	119,1	58,3	58,2	88,0
Méthylal	78,0	29,4	57,6	108,4
Dioxolane	124,4	126,6	131,4	224,8

TAB. 3.4 Influence de la concentration du combustible sur les potentiels anodiques (mV/mol) à une densité de courant de 100mA/cm²

3.1.3 Rayon atomique

La figure 3.8 montre la variation de la moyenne des potentiels à une densité de 100 mA/cm² en fonction du rayon atomique de l'élément d'alliage. La figure 3.9 montre la variation de la moyenne des potentiels en circuit ouvert en fonction du rayon atomique de l'élément d'alliage. Plus on s'éloigne du rayon atomique du platine, plus le potentiel diminue. Les courbes qui relient les points sont des courbes de régression quadratique. Elle indique la tendance de chaque combustible en fonction du rayon atomique. Dans le cas des figures 3.8 et 3.9, on observe que les courbes de tendance suivent une corrélation. Plus le rayon atomique de l'élément d'alliage

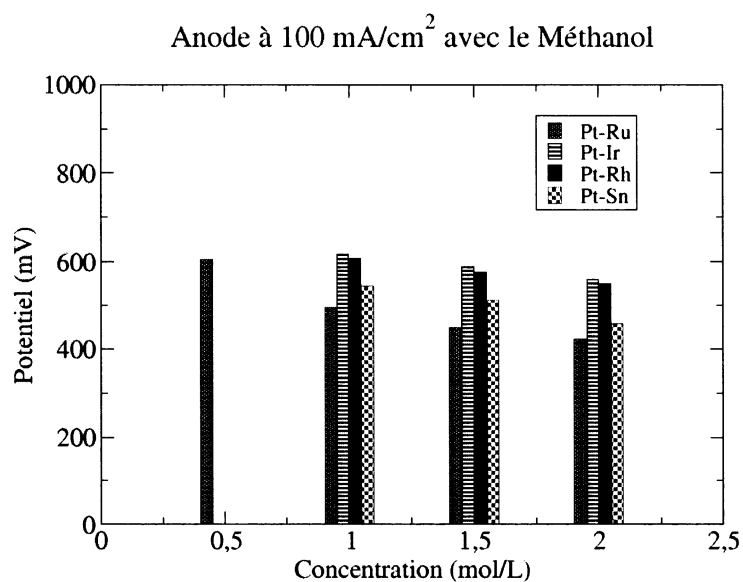


FIG. 3.5 Potentiels anodiques à une densité de 100 mA/cm^2 avec le méthanol

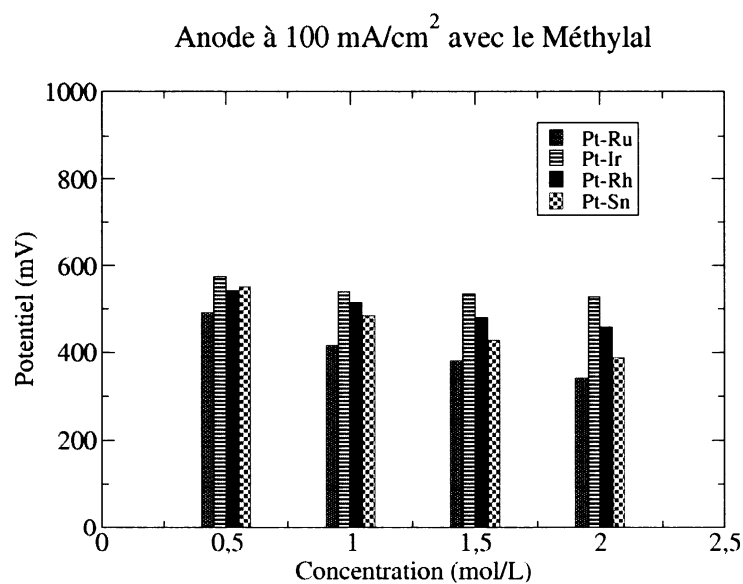


FIG. 3.6 Potentiels anodiques à une densité de 100 mA/cm^2 avec le méthylal

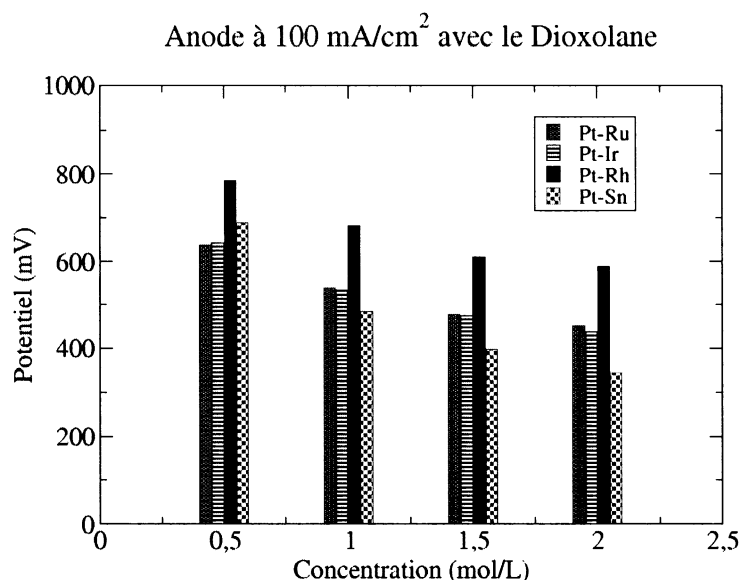


FIG. 3.7 Potentiels anodiques à une densité de 100 mA/cm² avec le dioxolane

s'éloigne de celui du platine, plus le potentiel sera faible. Par conséquent, la performance obtenue sera meilleure. Sur les figures 3.8 et 3.9, on remarque que le méthylal présente les potentiels plus faibles que le méthanol. Il est difficile de conclure sur la performance du dioxolane, car le potentiel à Pt-Ir ne semble pas suivre la corrélation. Ce point influence grandement l'allure de la courbe de régression du dioxolane.

Les figures 3.10, 3.11 et 3.12 montrent la relation entre la densité de courant en fonction du rayon atomique de l'élément d'alliage pour des potentiels respectifs de 400, 500 et 600 mV. L'allure des courbes de tendances est inversée par rapport aux figures 3.8 et 3.9. Cependant, la corrélation reste la même. Plus on s'éloigne du rayon du platine, plus le courant généré sera important et par conséquent, plus la performance sera élevée. Le méthylal montre les courants les plus élevés suivis du dioxolane et du méthanol.

Une telle variation peut être attribuée à une interaction synergétique entre les deux matériaux. Cette interprétation est en accord avec le résultat obtenu avec les piles à consommation directe d'acétals gazeux.⁶⁶

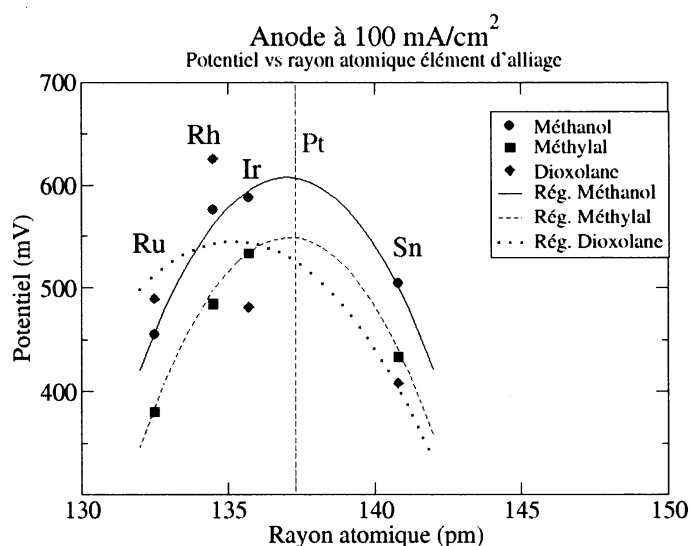


FIG. 3.8 Moyennes des potentiels anodiques à 100 mA/cm² en fonction du rayon atomique pour les concentrations de 1,0 à 2,0 M

3.1.4 Discussions sur l'anode

À l'anode, les acétals offrent des performances similaires à celles du méthanol. Ce point est important, car il démontre que l'utilisation d'acétals comme combustible est non seulement réaliste, mais souhaitable. Comme nous n'étions pas dans les conditions optimales de l'utilisation des acétals, cela nous laisse croire que les performances peuvent être améliorées. Avec ces résultats, le méthylal semble offrir un meilleur "potentiel" que le dioxolane. Sa réactivité est probablement due à structure moléculaire plus simple à oxyder qu'une structure cyclique comme le dioxolane. Pt-Ru et Pt-

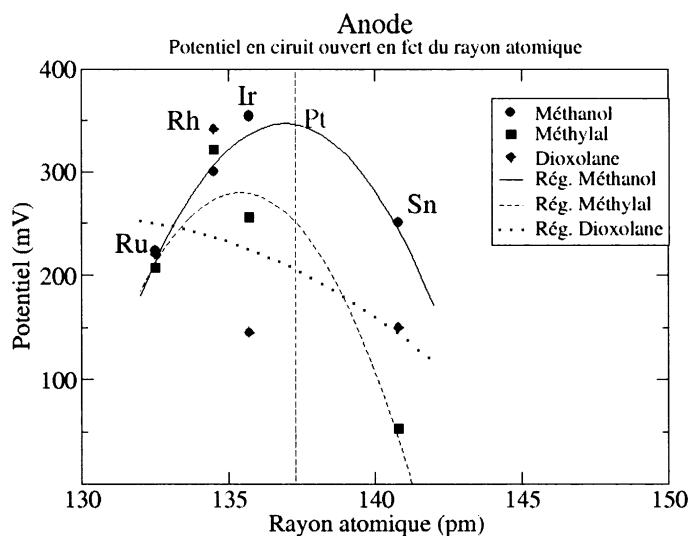


FIG. 3.9 Moyennes des potentiels anodiques en circuit ouvert en fonction du rayon atomique pour les concentrations de 1,0 à 2,0 M

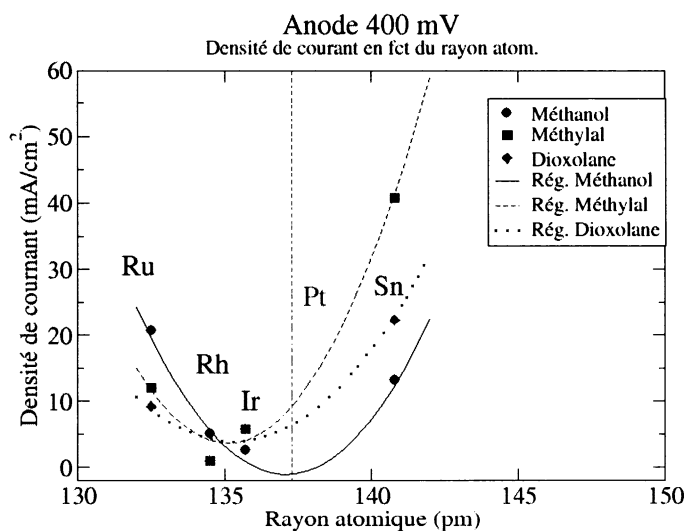


FIG. 3.10 Densité de courant (mA/cm^2) à un potentiel anodique de 400 mV en fonction du rayon atomique pour une concentration de 0,5 M

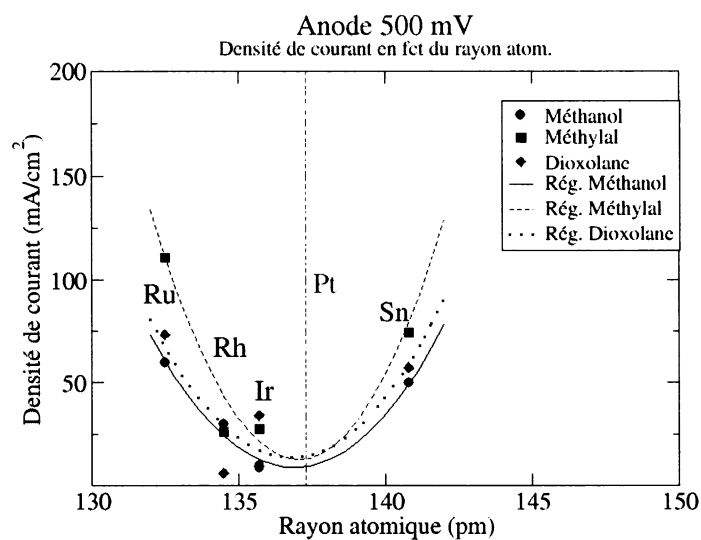


FIG. 3.11 Densité de courant (mA/cm^2) à un potentiel anodique de 500 mV en fonction du rayon atomique pour une concentration de 0,5 M

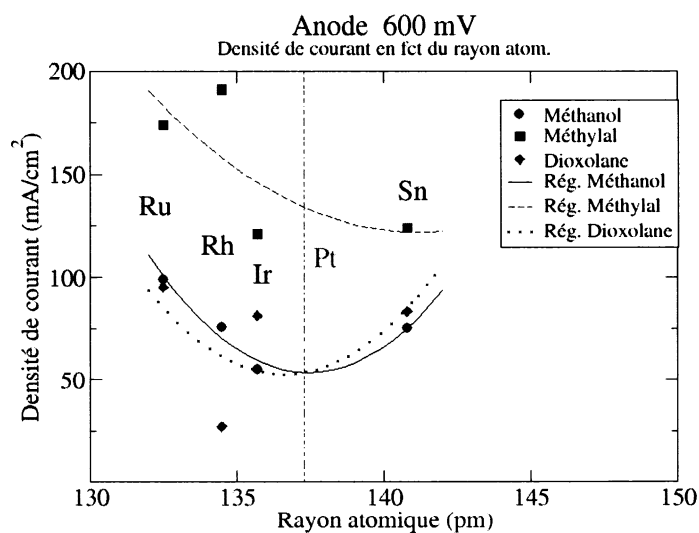


FIG. 3.12 Densité de courant (mA/cm^2) à un potentiel anodique de 600 mV en fonction du rayon atomique pour une concentration de 0,5 M

Sn sont probablement les meilleurs catalyseurs avec les acétals. Cependant, les surtensions avec les acétals demeurent relativement élevées. La fabrication d'électrode adaptée à la phase liquide devrait permettre l'amélioration de la cinétique d'oxydation des acétals. Les différents comportements des courbes de polarisation sont le résultat d'une interaction spécifique de la combinaison du matériau d'électrode et du combustible. L'électro-catalyse peut nous permettre d'expliquer en profondeur ces divers comportements.

3.2 Cathode

La figure 3.13 présente une courbe de polarisation cathodique typique de ce projet. Comme pour les courbes anodiques, l'augmentation de la concentration du combustible fait diminuer le potentiel de la cathode. En théorie, le potentiel de la cathode est le résultat de la cinétique de réduction de l'oxygène sur le catalyseur, et par conséquent, le potentiel ne devrait pas varier en fonction de la concentration du combustible. Dans le cas présent, seul le phénomène de *crossover* peut expliquer cette variation du potentiel cathodique en fonction de la concentration du combustible.

3.2.1 Potentiel en circuit ouvert

La figure 3.14 montre l'influence de la concentration du méthanol sur le potentiel de la cathode en circuit ouvert pour l'ensemble des catalyseurs. Avec ce combustible, c'est Pt-Sn qui, en général, montre les potentiels les plus élevés. À une concentration de 0,5 M en méthanol, Pt-Sn et Pt-Ir ont un potentiel supérieur à 900 mV. Dans le tableau 3.6, on peut observer les pentes de régression qui représente l'influence de la concentration du combustible sur le potentiel cathodique pour chaque catalyseur et

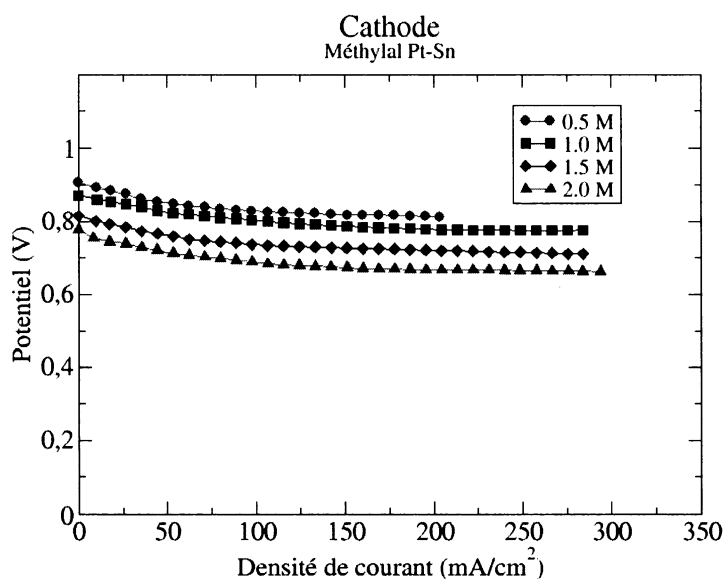


FIG. 3.13 Courbes typiques de polarisation cathodique (Méthylal et Pt-Sn)

pour la gamme de 0,5 à 2,0 M. Les valeurs des pentes varient de 22 à 43 mV/mol. À noter que la pente du Pt-Ru est fortement influencée par le point à 1,0 M qui est vraisemblablement dû à une erreur expérimentale. Par conséquent, la pente devrait être de l'ordre de 30 mV/mol. Globalement, l'effet de la concentration du méthanol est peu significatif. Donc, il est très probable que l'augmentation de méthanol qui a traversé la membrane influence que très peu le potentiel mixte de la cathode en circuit ouvert.

Dans le cas du méthylal, on peut observer sur la figure 3.15 que les potentiels cathodiques en circuit ouvert sont plus élevés avec Pt-Sn. Contrairement au méthanol, la variation de la concentration en méthylal influence considérablement le potentiel en circuit ouvert de la cathode. Les pentes de régression linéaire présentées au ta-

bleau 3.6 sont au minimum le double de celle du méthanol*. Ceci s'expliquerait par le *crossover* du méthylal. L'augmentation de sa concentration ferait baisser le potentiel mixte engendré par l'oxydation du combustible à la cathode. Cet effet ne signifie pas nécessairement que le *crossover* soit plus important avec le méthylal. Les résultats en circuit nous indique simplement que l'augmentation de la concentration de ce combustible avec ces électrodes est néfaste au potentiel en circuit ouvert. Cela démontre bien l'importance de la combinaison des matériaux et des réactifs.

La figure 3.16 présente l'influence de la concentration du dioxolane sur le potentiel de la cathode en circuit ouvert. Une fois de plus, Pt-Sn présente généralement les potentiels en circuit ouvert les plus importants. Comme dans le cas du méthylal, l'effet de la variation de la concentration du dioxolane caractérisé par les pentes de régression du tableau 3.6 est plus important qu'avec le méthanol. Pt-Sn montre avec le dioxolane, une pente cinq fois plus élevée que celle avec le méthanol. Le potentiel mixte résultant avec le passage du dioxolane est par conséquent très affecté. Comme les pentes de régression des potentiels en circuit ouvert sont plus élevées qu'avec le méthanol, on peut croire que les acétals régissent différemment sur le méthanol lorsque ceux-ci viennent s'oxyder à la cathode.

Selon le tableau 3.5, avec l'utilisation de Pt-Ru c'est le méthanol qui montre les potentiels cathodiques en circuit ouvert les plus élevés suivi du méthylal et du dioxolane. Sur le tableau 3.6 où est affichée l'influence de la concentration du combustible sur le potentiel cathodique, on peut voir que c'est le méthanol qui a le moins d'influence sur Pt-Ru. Avec le méthylal et le dioxolane, l'influence du combustible est beaucoup plus importante sur Pt-Ru qu'avec le méthanol (tab 3.6).

Dans le cas de Pt-Ir, c'est le méthanol qui présente les potentiels en circuit ouvert les

*En supposant que le pente de Pt-Ru avec le méthanol soit de 30 mV

plus élevés (tab 3.6). Le dioxolane est le combustible dont la variation de concentration influence le plus le potentiel en circuit ouvert du Pt-Ir (tab 3.6). Sa pente de régression est pratiquement 3 fois plus grande que celle du méthanol.

Avec Pt-Rh, c'est le méthanol qui présente les potentiels en circuit ouvert les plus élevés (tab 3.5). L'effet de la concentration du méthanol est très faible en comparaison du méthylal et du dioxolane. La pente de régression linéaire avec le dioxolane est deux fois plus grande que celle du méthanol, tandis que celle du méthylal est 3 fois plus élevée que celle du méthanol (tab 3.6).

La combinaison Pt-Sn avec le dioxolane offre la pente de régression la plus élevée de toutes les combinaisons (tab 3.6). Le méthanol est le combustible qui affiche les potentiels en circuit ouvert les plus élevés (tab 3.5) et les pentes de régression les plus faibles avec Pt-Sn (tab 3.6).

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	854	873	862	883
Méthylal	763	798	721	820
Dioxolane	735	781	834	833

TAB. 3.5 Moyennes des potentiels cathodiques (mV) en circuit ouvert (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	22,1	43,4	31,3	33,3
Méthylal	101,5	72,0	135,0	88,7
Dioxolane	64,1	124,1	73,8	148,7

TAB. 3.6 Influence de la concentration du combustible sur les potentiels cathodiques (mV/mol) en circuit ouvert

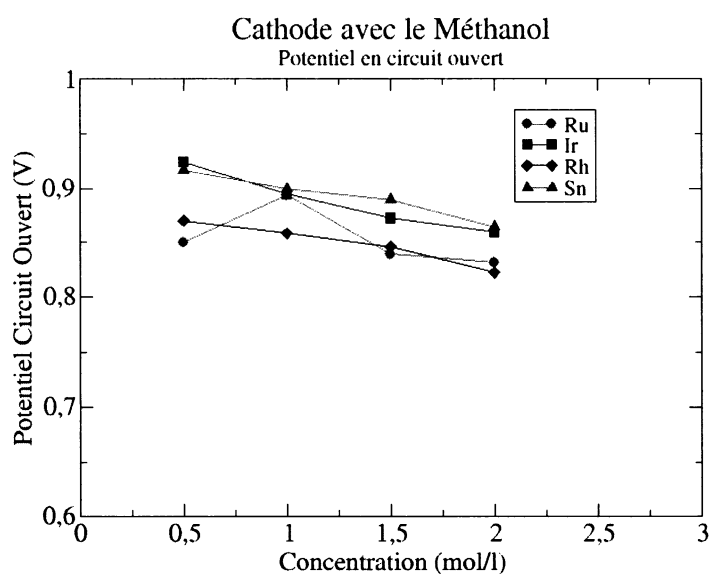


FIG. 3.14 Potentiels cathodiques en circuit ouvert avec le méthanol

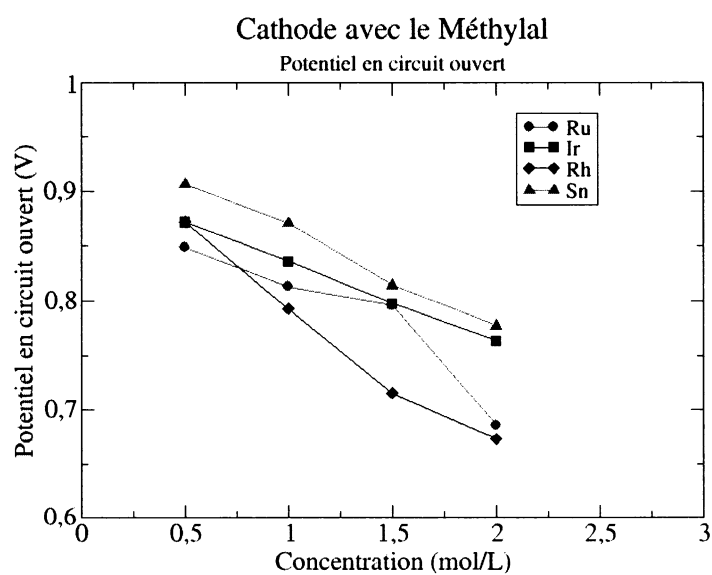


FIG. 3.15 Potentiels cathodiques en circuit ouvert avec le méthylal

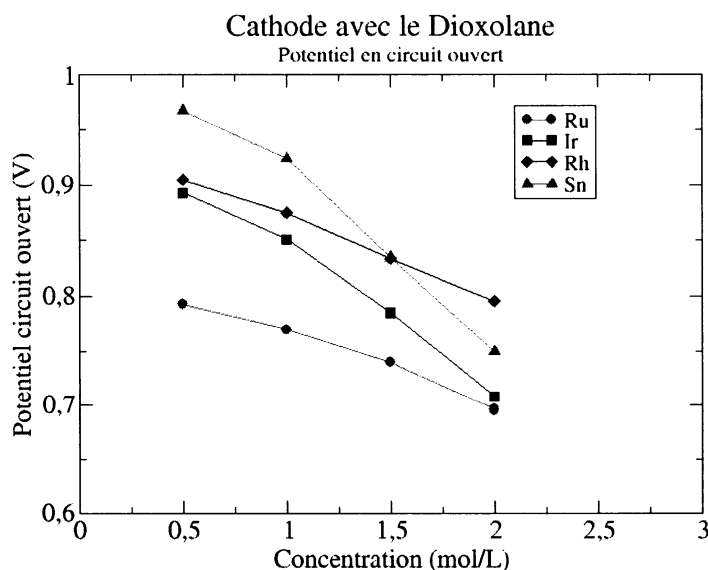


FIG. 3.16 Potentiels cathodiques en circuit ouvert avec le dioxolane

3.2.2 Potentiel cathodique à une densité de courant de 100 mA/cm²

On peut observer sur la figure 3.17 l'influence de la concentration en méthanol sur le potentiel à une densité de courant de 100 mA/cm². Dans cette situation, c'est le Pt-Ir qui présente les potentiels les plus élevés à cette densité de courant. Pt-Ru présente le plus faible potentiel à une densité de courant de 100 mA/cm². Sur le tableau 3.8, on voit que la variation de la concentration en méthanol a peu d'influence sur le potentiel avec Pt-Ru (6,8 mV/mol). Les autres catalyseurs avec le méthanol affichent des pentes de régression inférieures à 40 mV/mol. Ceci semble signifier que l'oxydation du méthanol sur la cathode à 100 mA/cm² est limitée par la consommation du méthanol à l'interface de l'électrode. Dans ce cas, il semble qu'à une densité de 100 mA/cm², le phénomène de *crossover* du méthanol n'influence très peu plus le potentiel de la cathode.

Dans le cas du méthylal (fig 3.18), c'est Pt-Sn qui affiche les potentiels à densité de courant de 100 mA/cm² les plus élevés pour la plupart des concentrations. On peut remarquer sur le tableau 3.8 que la concentration a un effet plus marqué qu'avec le méthanol. Pour tous les catalyseurs, la pente de régression est moins élevée lorsque la pile débite du courant qu'en circuit ouvert.

Sur la figure 3.19, on peut observer l'effet de la concentration en dioxolane sur le potentiel à une densité de courant de 100 mA/cm². Pt-Rh se démarque des autres catalyseurs en présentant les potentiels les plus élevés. Sur le tableau 3.8, on peut voir que les variations sont moins importantes à 100 mA/cm² comparées aux pentes en circuit ouvert 3.6. La combinaison Pt-Sn et dioxolane présente une pente de régression assez élevée (tab 3.8). Le phénomène de crossover avec le dioxolane semble assez néfaste pour le potentiel de la cathode à une densité de courant de 100 mA/cm² avec le Pt-Sn.

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	668	784	744	756
Méthylal	664	721	655	742
Dioxolane	664	678	791	709

TAB. 3.7 Moyennes des potentiels cathodiques (mV) à une densité de courant de 100mA/cm² (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustible

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	6,8	39,3	33,2	23,4
Méthylal	81,1	49,8	84,6	87,1
Dioxolane	82,6	51,4	55,2	137,5

TAB. 3.8 Influence de la concentration du combustible sur les potentiels cathodique (mV/mol) à une densité de courant de 100mA/cm²

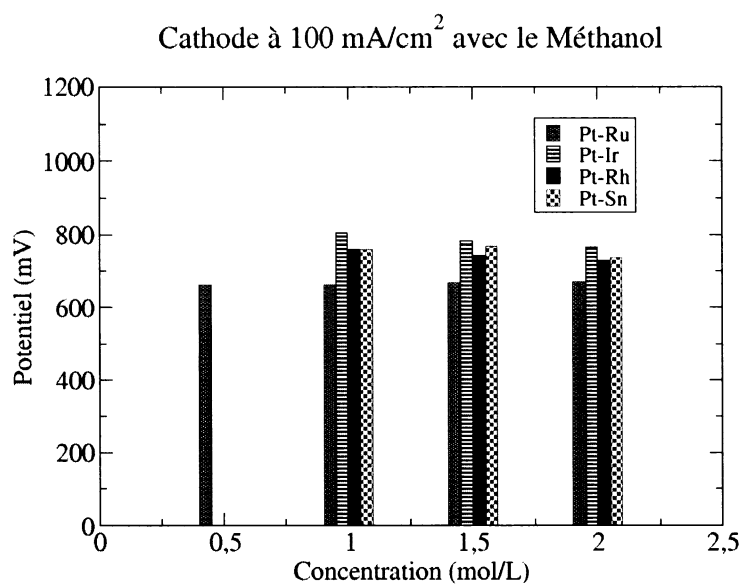


FIG. 3.17 Potentiels cathodiques à 100 mA/cm^2 avec le méthanol

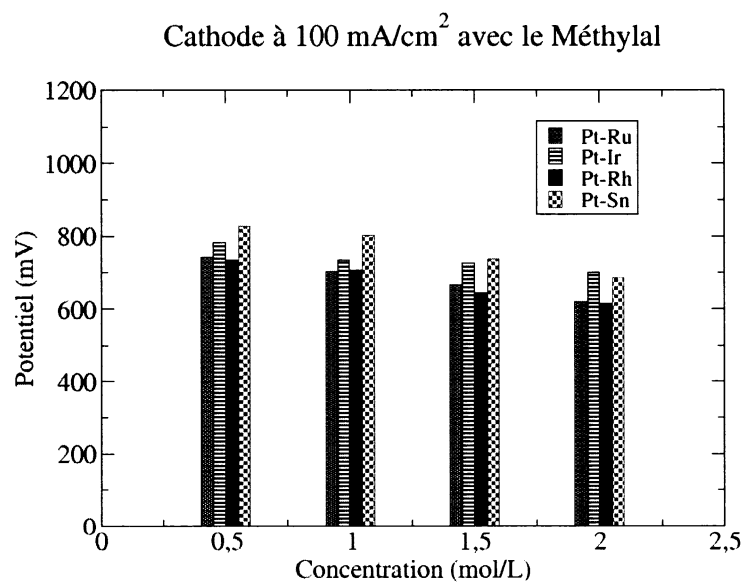


FIG. 3.18 Potentiels cathodiques à 100 mA/cm^2 avec le méthylal

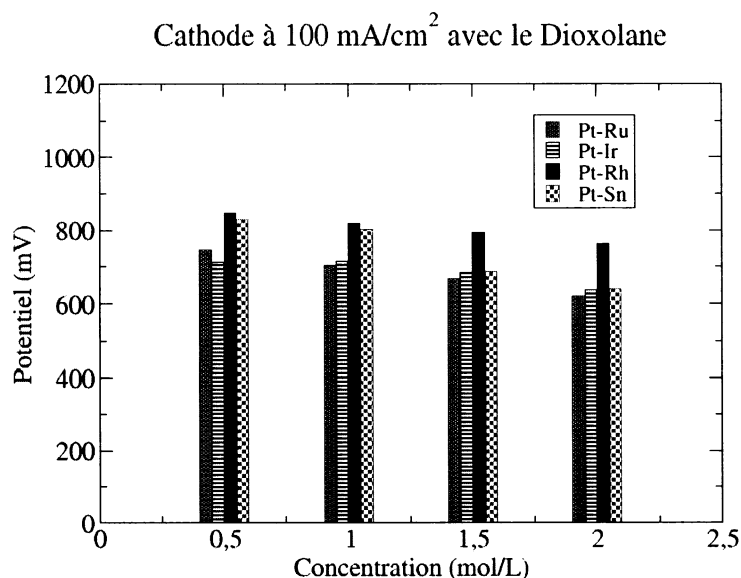


FIG. 3.19 Potentiels cathodiques à 100 mA/cm² avec le dioxolane

3.2.3 Discussions sur la cathode

Du côté de la cathode, l'augmentation de la concentration du combustible fait diminuer le potentiel de réduction de l'oxygène. Cela peut s'expliquer par le phénomène de *crossover*. En circuit ouvert, ce phénomène est plus important. Le méthanol présente les potentiels cathodiques en circuit ouvert de réduction de l'oxygène parmi les plus élevés. Les potentiels à la cathode avec le méthylal et le dioxolane varient de façon plus importante avec la concentration du combustible.

Le cas de la cathode est singulier. En effet, si le phénomène de *crossover* n'était pas présent, les courbes de polarisation de la cathode dépendraient uniquement du catalyseur, car l'activité de l'oxygène est liée à sa pression partielle. Dans ce projet, ce paramètre est fixe. Malheureusement, les résultats présentés aux figures 3.14 à

3.19 nous démontrent l'effet néfaste du *crossover* sur le potentiel de la cathode. Ce phénomène mène à l'oxydation du combustible à la cathode, et le potentiel mixte résultant sera l'effet de l'interaction spécifique de la combinaison :

- du combustible,
- du matériau d'électrode,
- des conditions expérimentales de la réduction de l'oxygène.

Dans ces conditions, il devient très difficile d'évaluer quantitativement ou même qualitativement le *crossover* d'un combustible donné, à partir des renseignements que nous fournit la courbe polarisation. Par conséquent, les paramètres expérimentaux que nous avons choisis ne nous permettent pas de discuter plus en profondeur les résultats de la cathode. Pour caractériser efficacement les différents phénomènes se produisant à la cathode, il faudrait faire des études en demi-pile (cathode) avec les différents catalyseurs en présence de chacun de ces combustibles. Mais cela dépasse les objectifs de ce projet.

3.3 Crossover

Le tableau 3.9 et la figure 3.20 montrent la variation de la concentration de chaque combustible qui a traversé la membrane de Nafion 117 à des températures de 25 et 60 °C.

À 25 °C, on constate que le méthanol est le combustible qui traverse le plus facilement la membrane de Nafion. Le dioxolane vient au deuxième rang suivi du méthylal au 3ième rang. Sur la figure 3.20, on remarque que la variation dans le temps de la concentration des acétals est similaire. Leurs concentrations atteignent un maximum vers 1 heure et diminuent par la suite. Pour le méthanol, à 25 °C, on remarque l'effet

inverse. Après une heure de mesure, la concentration du méthanol, qui a traversé la membrane, est à son minimum. Ce qui est probablement une erreur expérimentale. Si nous faisons la moyenne des concentrations, on obtient 0,0026 M pour le méthanol, 0,0016 M pour le dioxolane et 0,0012 M pour le méthylal. Donc le Nafion 117 semble résister mieux à la diffusion du méthylal dont la concentration est deux fois moindres que le méthanol, mais globalement, l'ordre de grandeur des concentrations est la même pour les trois combustibles.

À 60 °C, les concentrations des combustibles qui ont traversé sont plus élevées que celles à 25 °C d'un ordre de grandeur (fig 3.20). Cette fois, la concentration en dioxolane s'approche de celle du méthanol. Le méthanol atteint un maximum à 1 heure tandis que le méthylal et le dioxolane atteignent leur concentration maximale à 2 heures. La moyenne des concentrations pour chaque combustible est : 0,0185 M pour le méthanol, 0,0181 M pour le dioxolane et 0,0111 M pour le méthylal. Le crossover du méthanol et du dioxolane sont similaires, alors que celui du méthylal est environ la moitié de celle du méthanol.

Les mesures de *crossover* montrent que le méthylal est le combustible qui traverse le plus difficilement au travers du Nafion 117 aussi bien à 25 °C qu'à 60 °C. Le Nafion est plus perméable au méthanol et au dioxolane.

3.3.1 Discussions sur le *crossover*

Les résultats du tableau 3.9 montrent que le passage du combustible à travers la membrane est plus élevé à 60 °C qu'à 25 °C. Ceci est en accord avec le fait que ce phénomène est limité par le transfert de masse. Il est donc activé thermiquement. À première vue, les hypothèses faites à la section 1.9 semblent être confirmées. Au chapitre 1, nous avons fait l'hypothèse que la taille des molécules jouerait un rôle

Combustible	0,5 h	1 h	2 h	3 h
Méthanol 25°C	0,0026	0,002	0,0033	–
Dioxolane 25°C	0,0013	0,0018	0,0016	–
Méthylal 25°C	0,0012	0,0013	0,0011	–
Méthanol 60°C	0,012	0,023	0,021	0,018
Dioxolane 60°C	0,013	0,018	0,021	0,0205
Méthylal 60°C	0,0092	0,012	0,014	0,0093

TAB. 3.9 Variation de la concentration (M) de combustible qui a traversé le Nafion 117 en fonction du temps pour des températures de 25 et 60 °C

dans le phénomène de *crossover*. Cependant, les courbes de polarisation cathodique sont en contradiction avec les mesures de *crossover*. De plus, en observant de plus près les résultats, on se rend compte que les concentrations mesurées sont du même ordre de grandeur. En effet, notre hypothèse initiale ne peut donc pas expliquer que la valeur du dioxolane soit plus élevée que celle du méthylal. Une partie des réponses à ces interrogations se trouve probablement au niveau de la stabilité des acétals dans des solutions acides. On se rappellera que les acétals peuvent subir une hydrolyse en milieu acide, cela a probablement influencé d'une façon ou d'une autre les résultats. Une autre explication peut être liée aux effets électrostatiques plus ou moins élevés entre les groupes sulfonés acides du Nafion et les dipôles des molécules des différents combustibles. Le dioxolane s'hydrolyse moins que le méthylal (sec 1.9). Ceci pourrait expliquer la concentration plus élevée de dioxolane.

À l'heure actuelle, la technique utilisée pour évaluer le *crossover* des acétals n'est probablement pas optimisée. Le choix de la voltamétrie cyclique est intéressant, car cette technique nous montre l'influence du combustible sur le potentiel mixte de la cathode. Cependant, il nous manque certaines données sur la précision de la méthode compte tenu de l'effet de l'adsorption des molécules organiques sur les électrodes. De plus, l'approche utilisée ne fait qu'évaluer la diffusion du combustible au travers la

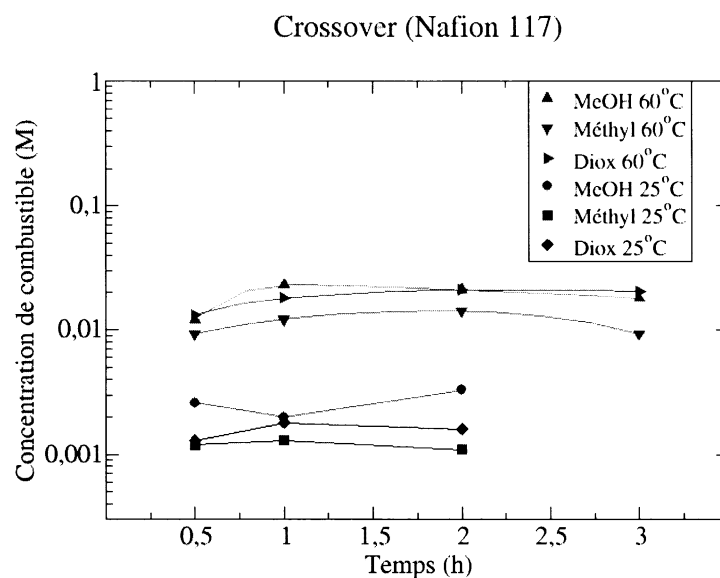


FIG. 3.20 Concentrations des combustibles qui ont traversé le Nafion en fonction du temps pour des températures de 25 et 60 °C

membrane. Nous n'avons pas tenu compte des effets de convection, ni de l'effet du champ électrique créé par une différence de potentiel entre les deux électrodes. Il est très probable que l'interaction des dipôles sous l'effet d'un champ électrique influence le phénomène de *crossover*. De plus, les concentrations utilisées étaient vraisemblablement trop faibles pour évaluer correctement le *crossover* dans ces conditions, si on tient compte de la réaction d'hydrolyse (sec 1.9).

3.4 Pile complète

La figure 3.21 présente les courbes de polarisation typiques d'une pile complète pour plusieurs concentrations.

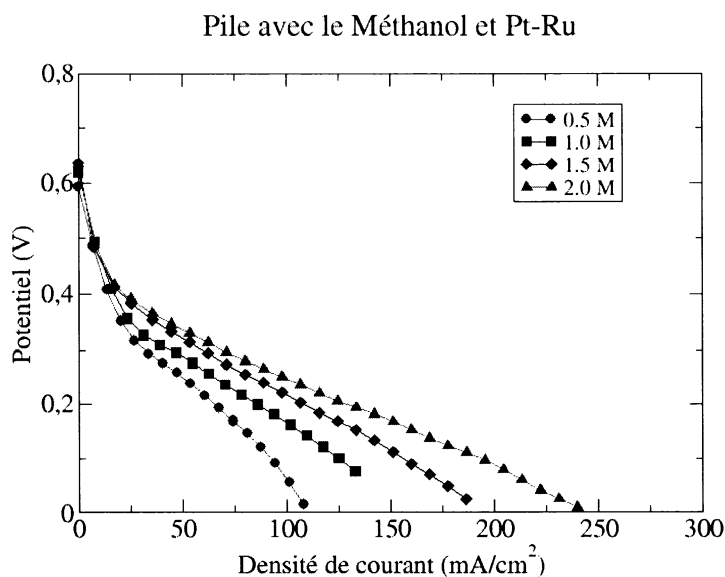


FIG. 3.21 Courbes typiques de polarisation d'une pile (Méthanol et Pt-Ru)

3.4.1 Potentiel en circuit ouvert

Lorsqu'on utilise le méthanol comme combustible, on constate que le Pt-Sn présente les potentiels en circuit ouvert, parmi les plus élevées qui sont autour de 640 mV (tab 3.10). Pt-Ru suit de près Pt-Sn. Pt-Ir offre, pour toutes les concentrations, des potentiels en circuit ouvert inférieur à 600 mV (fig 3.22). Il est difficile d'évaluer l'effet de la variation de la concentration sur la pile complète sur le potentiel, car ce dernier est fait une différence de potentiel entre l'anode et la cathode. De plus, nous nous servons du même catalyseur. Il n'y pas de corrélation dans le cas du méthanol entre le rendement et la concentration. En effet, le Pt-Sn et le Pt-Ir voient leur différence de potentiel en circuit ouvert diminuer avec l'augmentation de la concentration tandis que les différences de potentiel du Pt-Ru et du Pt-Rh augmentent avec la concentration (fig 3.22). Cette différence sur le comportement du couple matériau

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	621	531	529	636
Méthylal	565	550	440	782
Dioxolane	526	643	500	700

TAB. 3.10 Moyennes des potentiels de la pile (mV) en circuit ouvert (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles

et combustible est responsable de cette variation du potentiel en circuit ouvert.

La combinaison méthylal et Pt-Sn affiche les différences de potentiel en circuit ouvert les plus élevées des trois combustibles selon le tableau 3.10. Par exemple, pour une concentration de 0,5 M, la différence de potentiel de la pile est près de 825 mV (fig 3.23). Pt-Ru et Pt-Ir présentent des différences de potentiel très similaires tournant autour de 575 mV. Et Pt-Rh montre des différences de potentiel très médiocres. Pour une concentration de 2,0 M avec le Pt-Rh, la différence de potentiel est inférieure à 400 mV. Globalement, pour tous les catalyseurs en pile complète avec le méthylal, l'augmentation de la concentration fait diminuer leurs différences de potentiel en circuit ouvert.

Avec le dioxolane, le Pt-Sn présente les plus importants potentiels pour toutes les concentrations de ce combustible (tab 3.10). Au 2^{ième} rang, les différences de potentiel du Pt-Ir sont d'une moyenne d'environ de 640 mV. Le Pt-Ru et le Pt-Rh ferment la marche avec des différences de potentiel inférieures à 600 mV en circuit ouvert. Comme dans le cas du méthylal, l'augmentation de la concentration fait diminuer la différence de potentiel pour tous les catalyseurs (fig 3.24).

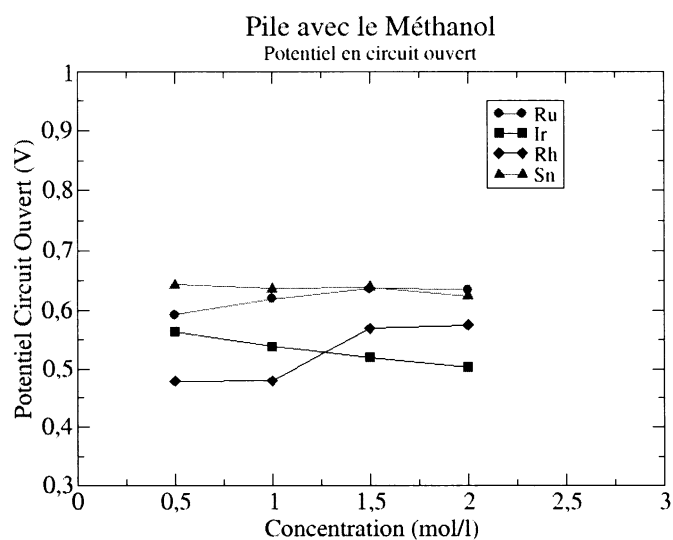


FIG. 3.22 Variation du potentiel de la pile en circuit ouvert pour différents catalyseurs en utilisant le méthanol

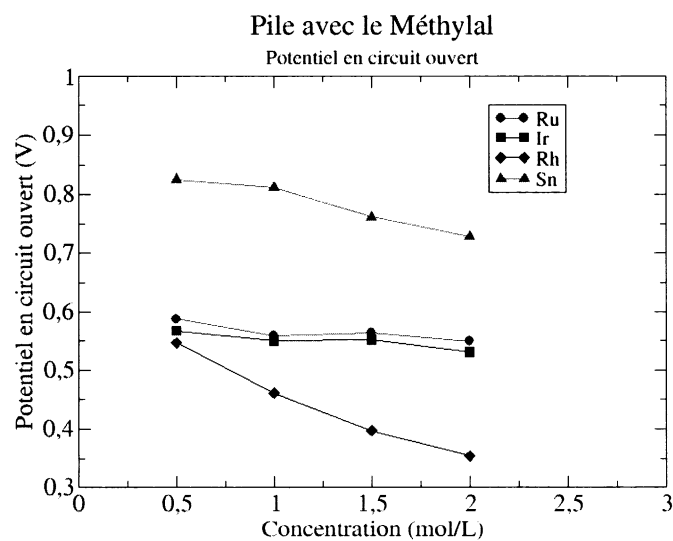


FIG. 3.23 Variation du potentiel de la pile en circuit ouvert pour différents catalyseurs en utilisant le méthylal

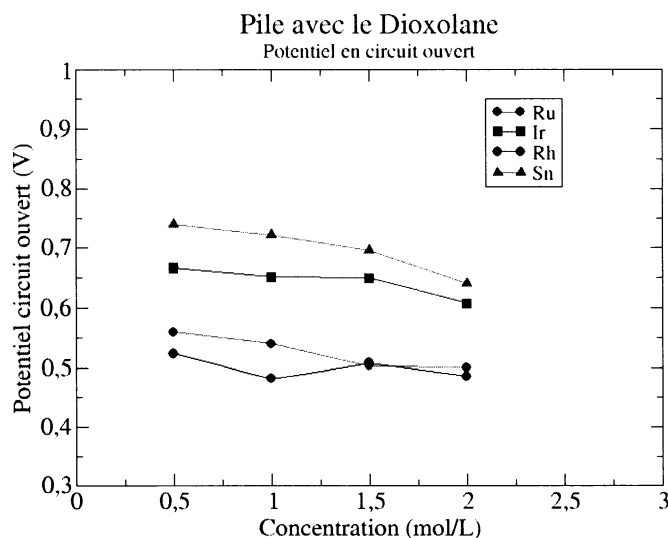


FIG. 3.24 Variation du potentiel de la pile en circuit ouvert pour différents catalyseurs en utilisant le dioxolane

3.4.2 Potentiel de la pile à une densité de courant de 100 mA/cm^2

La figure 3.25 montre le potentiel de pile au méthanol pour une densité de courant de 100 mA/cm^2 . On remarque sur cette figure que les potentiels les plus importants sont obtenus avec Pt-Sn (sauf pour $0,5 \text{ M}$). Pt-Ru suit de près le Pt-Sn. Ces deux derniers catalyseurs voient leurs différences de potentiel augmenter lorsque la concentration en méthanol augmente. Les différences de potentiel du Pt-Rh et du Pt-Ir varient très peu en fonction de la concentration en combustible.

Avec le méthylal, on remarque que l'utilisation de Pt-Sn et de Pt-Ru nous donnent des moyennes similaires (tab 3.11). Les potentiels avec les électrodes fabriquées à l'aide du Pt-Rh et du Pt-Ir sont beaucoup plus faibles. De plus, l'augmentation de la concentration fait diminuer les différences de potentiel avec Pt-Ir et Pt-Rh (fig 3.26).

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	210	195	167	244
Méthylal	278	191	177	275
Dioxolane	163	165	139	173

TAB. 3.11 Moyennes des potentiels de la pile (mV) à une densité de courant de $100\text{mA}/\text{cm}^2$ (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles

Avec le dioxolane, l'utilisation du Pt-Sn pour les électrodes permet d'atteindre les potentiels les plus élevés (tab 3.11). Les piles aux Pt-Ru et au Pt-Ir montrent des rendements similaires. On observe un maximum du potentiel à $100\text{ mA}/\text{cm}^2$, pour la plupart des catalyseurs, à une concentration de 1,5 M de dioxolane (fig 3.27).

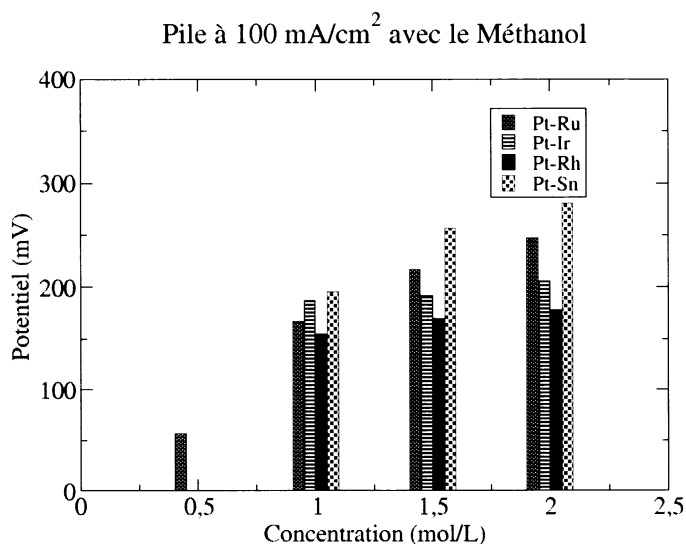


FIG. 3.25 Potentiels de la pile en fonction de la concentration en méthanol pour une densité de courant de $100\text{ mA}/\text{cm}^2$

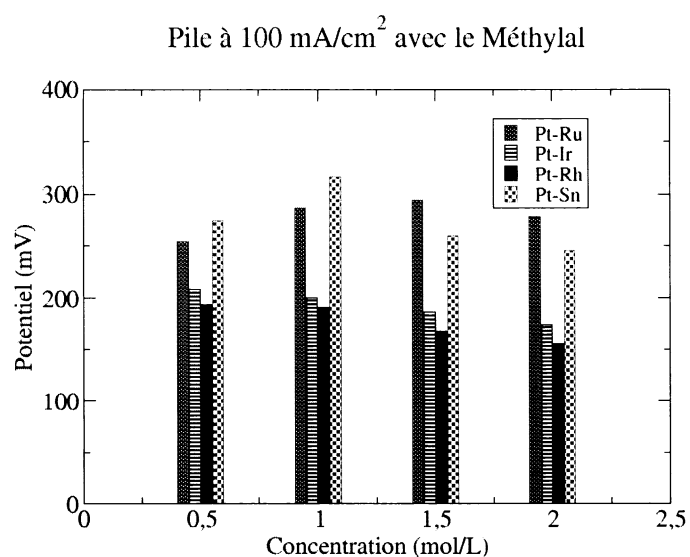


FIG. 3.26 Potentiels de la pile en fonction de la concentration en méthylal pour une densité de courant de 100 mA/cm^2

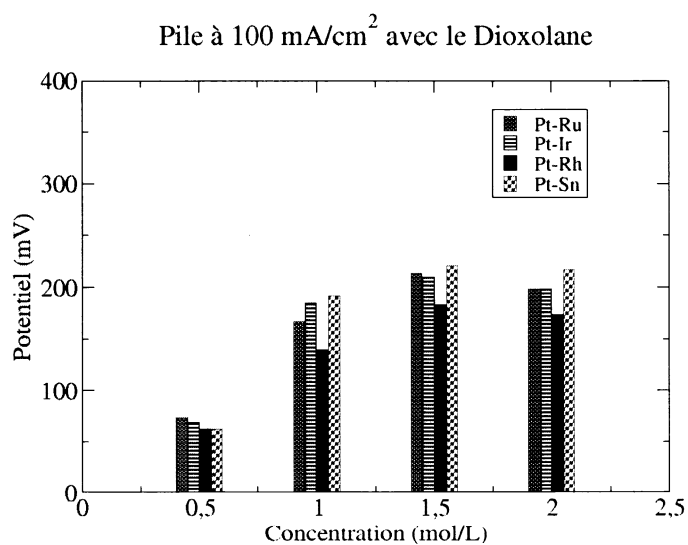


FIG. 3.27 Potentiels de la pile en fonction de la concentration en dioxolane pour une densité de courant de 100 mA/cm^2

3.4.3 Densité de puissance maximale

La figure 3.28 présente les courbes de puissance typiques d'une pile complète pour plusieurs concentrations.

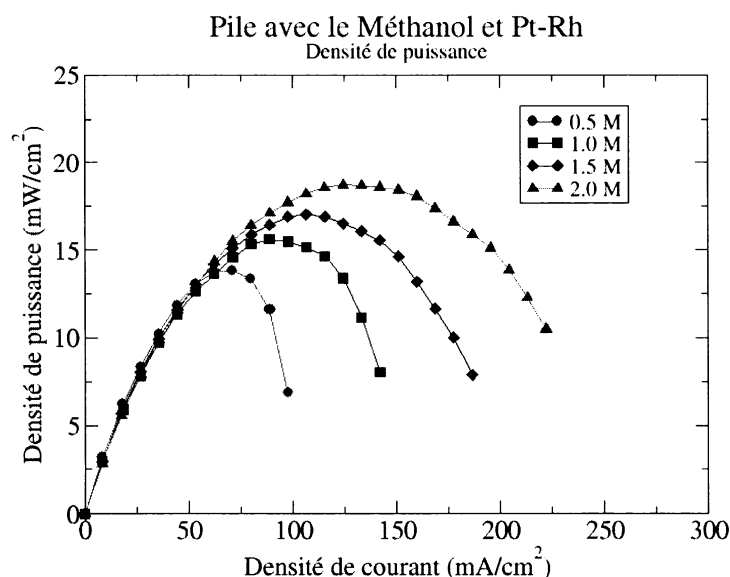


FIG. 3.28 Courbes typiques de la densité de puissance (Méthanol et Pt-Rh)

La figure 3.29 montre la variation de la puissance maximale en fonction de la concentration du méthanol pour plusieurs catalyseurs. Sur ces courbes, les densités de puissance maximale sont similaires pour tous les catalyseurs à concentration de 0,5 M. Cependant, plus la concentration augmente, plus Pt-Sn se démarque. Pour une concentration de 2,0 M, Pt-Sn a une densité de puissance autour de 32 mW/cm², tandis que la densité de puissance de pile utilisant le Pt-Rh est autour de 18 mW/cm². Lorsqu'on emploie le méthanol, la densité de puissance maximale semble être proportionnelle à la concentration du combustible pour cette gamme de concentrations.

	Pt-Ru	Pt-Ir	Pt-Rh	Pt-Sn
Méthanol	19,50	19,49	16,30	23,15
Méthylal	31,70	20,82	19,75	28,53
Dioxolane	18,71	18,29	15,44	20,71

TAB. 3.12 Moyennes des densités de puissances maximales (mW/cm^2) (pour des concentrations variant entre 1,0 et 2,0 M en combustible) en fonction du type de catalyseur pour différents combustibles

Les courbes de puissance maximale en fonction de la concentration du méthylal sont présentées à la figure 3.30. Le méthylal est parmi les trois combustibles étudiés celui qui nous permet d'atteindre les plus grandes densités de puissance maximale plus importantes pour de faibles concentrations. Les piles au méthylal utilisant Pt-Ru et Pt-Sn atteignent près de $35 \text{ mW}/\text{cm}^2$ pour une concentration de 1,0 M. Les courbes de tous les catalyseurs parviennent à maximum pour une concentration de 1,0 M. Ce maximum est la conséquence de la variation importante du potentiel de la cathode en fonction de la concentration en méthylal exposée aux figures 3.15 et 3.18.

Les courbes, représentées à la figure 3.31, décrivent l'évolution des courbes de densités de puissance maximale obtenue en fonction de la concentration en dioxolane. Les densités de puissances maximales obtenues par la pile au dioxolane sont parmi les plus faibles des combustibles étudiés. Par exemple, le Pt-Rh montre une densité de puissance maximale légèrement supérieure à $10 \text{ mW}/\text{cm}^2$ pour une concentration de 0,5 M. Comparativement à la pile au méthylal, les courbes de densités de puissance passent par un maximum. Ce dernier étant également la conséquence de la variation importante du potentiel de la cathode en fonction de la concentration en dioxolane que l'on observe aux figures 3.16 et 3.19.

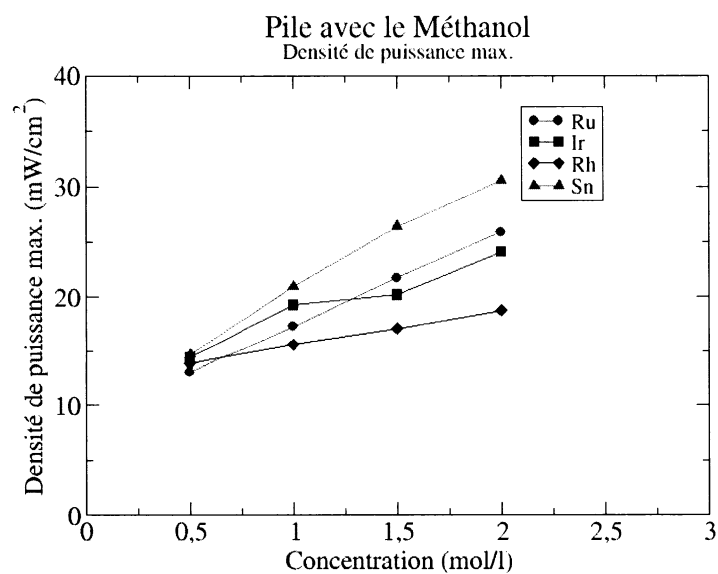


FIG. 3.29 Densités de puissance maximale (mW/cm^2) pour la pile au méthanol

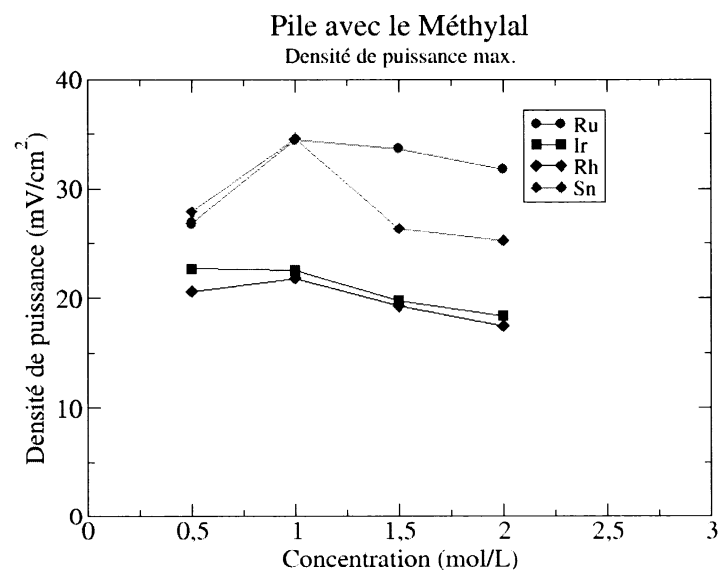


FIG. 3.30 Densités de puissance maximale (mW/cm^2) pour la pile au méthylal

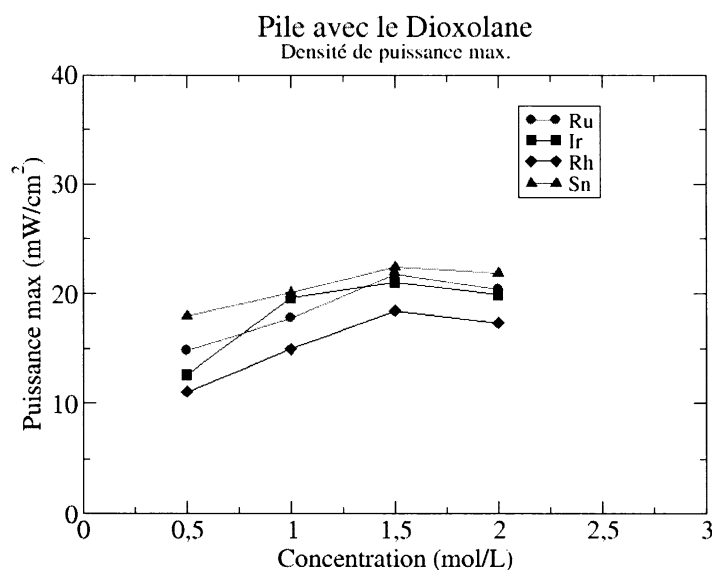


FIG. 3.31 Densités de puissance maximale (mW/cm^2) pour la pile au dioxolane

3.4.4 Discussions sur les résultats de la pile

En circuit ouvert, Pt-Sn avec le méthylal présente la moyenne de potentiels la plus élevée, tandis que la combinaison Pt-Rh et méthylal offre la pire moyenne de potentiels en circuit ouvert (fig 3.22). Le méthylal semble être un combustible plus réactif que les autres à cette densité de courant, si l'on compare la moyenne des potentiels pour tous les catalyseurs à $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Avec ces combustibles organiques, ce sont les problèmes de cinétique d'oxydation qui nuisent à la performance globale de la pile. Il semble y avoir de sérieux problèmes d'empoisonnement du côté de l'anode. Le cas important est le méthylal avec Pt-Sn. En comparant les valeurs des tableaux 3.10 et 3.11, on remarque qu'il y a une augmentation de 500 mV dans les premiers 100 milliampères. Dans le cas des autres combinaisons combustible et catalyseur, l'augmentation de la

surtection est moins grande que 500 mV pour les premiers 100 milliampères, mais elle est généralement importante (> 350 mV).

Le dioxolane est le combustible dont sa concentration influence le plus les potentiels des différents catalyseurs à 100 mA/cm².

Il semblerait qu'il y ait une relation entre la valeur absolue de la différence entre le rayon de l'élément d'alliage et le platine et la performance anodique à 100 mA/cm² (sec 3.1.3). Ce qui expliquerait les bonnes performances du Ru et de Sn par rapport aux Rh et Ir. Cependant, il faudrait plus de données pour confirmer cela.

3.5 Recommandations

3.5.1 Banc d'essai

L'ensemble des résultats, obtenus dans le cadre de ce projet, a été réalisés sur un nouveau banc d'essai fabriqué au Laboratoire des Nouveaux Matériaux pour les Systèmes Électrochimiques. Les corrélations obtenues sont en accord avec des résultats antérieurs ce qui nous confirment que ce banc d'essai fonctionnel.

Pour augmenter de façon notable la quantité des informatiques que l'on peut trouver avec ce banc d'essai, on pourrait le coupler à d'autres techniques d'analyse qui sont déjà au laboratoire. Voici une liste des techniques suggérées :

- Spectromètre de masse
- Spectromètre infrarouge à transformées de Fourier (FTIR)
- Chromatographe en phase gazeuse
- Chromatographe en phase liquide

Ces appareils d'analyse de sortie doivent être utilisables de façon continue (et non par lot). Il faudrait que ces appareils soient branchés en même temps, de manière à obtenir le plus de renseignements, car chacun de ces appareils possède des limites.

Pour faciliter la préparation des électrodes et la fabrication des assemblages membrane-électrode, nous avons utilisé les mêmes catalyseurs sur les deux électrodes. Il est certain que ce choix a eu des conséquences sur les performances des diverses piles. En général, on utilise uniquement le platine pour la fabrication de la cathode. Ce dernier est le matériau le plus stable et le plus efficace pour la réduction de l'oxygène. Le fait d'utiliser une électrode de référence nous a permis d'observer l'évolution du potentiel des deux électrodes.

3.5.2 Améliorations de l'anode

Dans un avenir rapproché, il y a plusieurs points à améliorer du côté de l'anode. En premier lieu, il faudrait déterminer les potentiels standard de réaction d'oxydation du méthylal et du dioxolane. En second lieu, il faudrait déterminer le chemin réactionnel de chacun des acétals sur Pt et d'autres alliages comme Pt-Ru et Pt-Sn. Cela pourrait se faire à l'aide d'une combinaison d'appareils d'analyses comme la spectroscopie à infrarouge à transformées de Fourier et la voltamétrie cyclique. Par la suite, il faudrait mesurer la solubilité du Nafion dans les solutions de méthylal et dioxolane. Certains indices nous portent à croire que le Nafion posséderait une certaine solubilité dans les acétals. Ce qui ne devrait pas nous surprendre, car les acétals sont utilisés comme solvant au niveau commercial.

Une fois que ces divers paramètres fondamentaux seront déterminés, il faudrait évaluer les relations empiriques entre les propriétés physico-chimiques, les conditions de

la préparation des assemblages membrane-électrode et les performances des piles à consommation directe d'acétals liquides. Les paramètres sont :

- la charge catalytique,
- le rapport Pt / élément d'alliage,
- le débit du combustible,
- la concentration du combustible,
- la quantité de Nafion dans le mélange catalytique,
- la quantité de Nafion utilisée pour fabriquer l'assemblage membrane-électrode,
- la température du pressage de l'assemblage membrane-électrode,
- la pression appliquée lors du pressage à chaud de l'assemblage membrane-électrode

CONCLUSION

Ce projet porte sur la mise au point d'une pile à combustible à consommation directe d'acétals liquides à l'aide d'un nouveau banc d'essai fabriqué au Laboratoire des Nouveaux Matériaux pour les Systèmes Électrochimiques.

Nous avons évalué deux acétals : le méthylal et le 1,3-dioxolane. Le méthanol a aussi été utilisé comme référence. Nous avons choisi 4 catalyseurs de composition différentes : Pt-Ru, Pt-Ir, Pt-Rh et Pt-Sn. Compte tenu de l'objectif, nous avons pris la décision d'utiliser la même composition donnée de catalyseur pour la fabrication de l'anode et de la cathode. Pour déterminer l'évolution du potentiel de chaque électrode, nous avons placé une électrode de référence dans la pile qui nous a permis de mesurer séparément le potentiel de la node te de la cathode. Pour chaque combustible, nous avons étudié 4 concentrations différentes (0,5 M, 1,0 M, 1,5 M, 2,0 M).

L'ensemble des résultats obtenus montrent que la pile est fonctionnelle. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'effet de la composition du catalyseur et du type de combustible sur la performance de la pile. L'utilisation des acétals liquide est concluante, car les résultats sont comparables ou sinon supérieurs au méthanol dans les mêmes conditions.

À l'anode, le potentiel diminue avec l'augmentation de la concentration du combustible . L'oxydation du méthylal semble être plus efficace que celles du méthanol et du dioxolane. Pt-Ru et Pt-Sn se démarquent des autres catalyseurs du côté anodique. Certains indices nous laissent croire que les performances des catalyseurs sont liées au rayon atomique de l'élément d'alliage. À une densité de courant de 100 mA/cm^2 , la moyenne des potentiels mesurés pour les concentrations étudiées a affiché une cor-

relation du rayon atomique de l'élément d'alliage avec la cinétique d'oxydation du combustible. Plus le rayon atomique de l'élément s'éloigne de celui du platine, plus la cinétique d'oxydation semble meilleure. Cette corrélation a déjà été mise en évidence avec les acétals en phase gazeuse.

À la cathode, les résultats obtenus sont liés à la nature des matériaux. Le potentiel cathodique diminue avec l'augmentation de la concentration du combustible. Ce comportement peut s'expliquer par la présence du phénomène de *crossover*. Lorsque le combustible traverse l'électrolyte fait de Nafion pour se rendre à la cathode ; ce dernier s'oxyde sur cette électrode, car elle possède un potentiel très élevé. Ce qui crée un potentiel mixte à la cathode qui est la somme de la réduction de l'oxygène et de l'oxydation du combustible. Le potentiel résultant sera la conséquence de la cinétique de réduction de l'oxygène et de la cinétique d'oxydation du combustible sur le matériau d'électrode. Le méthanol montre les potentiels les plus élevés et aussi celui dont l'augmentation de sa concentration influence peu le potentiel cathodique. Cependant, l'augmentation de la concentration du méthylal est néfaste pour le potentiel de la cathode. L'effet négatif de la concentration du dioxolane sur le potentiel cathodique est moindre que celle du méthylal, mais tout de même important. De ces résultats, nous ne pouvons pas évaluer correctement le phénomène du *crossover*. Par conséquent, nous ne pouvons pas affirmer que le *crossover* est plus important pour les acétals comparativement au méthanol. C'est plutôt le choix d'utiliser le même matériau pour la fabrication de l'anode et de la cathode qui explique ces performances médiocres à la cathode avec les acétals. Les matériaux choisis à la cathode sont très réactifs à l'oxydation des acétals. Ceci expliquerait la forte influence de la variation de la concentration des acétals sur le potentiel cathodique. Par conséquent, il devient difficile de porter une conclusion sur le *crossover* des combustibles à partir de ces courbes.

Pour évaluer le *crossover*, nous avons utilisé un montage mesurant la diffusion du combustible au travers du Nafion 117. La mesure de la concentration a été réalisée à l'aide de la voltamétrie cyclique. Les mesures de *crossover* nous ont montré que le phénomène était un processus activable thermiquement. Le méthanol est le combustible qui a le plus diffusé à travers la membrane de Nafion 117 suivis du dioxolane et du méthylal. Ces résultats ne sont pas en accord avec les courbes de polarisation cathodique. Ceci nous porte à croire que la mesure de la diffusion n'est pas suffisante pour caractériser correctement le phénomène de *crossover*. La diffusion ne tient pas compte de l'interaction des dipôles des molécules du combustible avec ceux des groupes sulfonés sous un champ électrique engendré par une différence de potentiel. De plus, ces mesures n'ont pas tenu compte de la réaction d'hydrolyse probable des molécules organiques dans une solution acide. En effet, la voltamétrie s'est faite en milieu très acide ($\text{pH} \approx 1$).

Les performances de la pile complète sont les résultats de la différence de potentiel de l'anode et de la cathode. Compte tenu des résultats décrits à ces deux électrodes, il devient difficile de trouver des corrélations ou de déterminer des paramètres fondamentaux de la pile. Cependant, à la lumière des divers résultats, on peut affirmer que la pile au méthylal, avec l'utilisation de Pt-Sn ou Pt-Ru, nous montre un certain potentiel intéressant. Les performances avec le dioxolane sont moindres que celles du méthylal et du méthanol.

Les performances des piles sont en dessous de ce qu'on peut trouver dans la littérature. Ceci est dû à la faible température d'opération du système et à l'utilisation de réactifs à température ambiante. L'utilisation du même matériau pour les deux électrodes, nuit à la cinétique de la cathode. Normalement, le platine seul devrait être utilisé pour la fabrication de la cathode.

Ce projet ne constitue qu'un point de départ. À l'aide de cette pile en phase liquide et du banc d'essai qui lui est associé, le Laboratoire des Nouveaux Matériaux pour les Systèmes électrochimiques pourra poursuivre l'étude de la pile à consommation directe d'acétals liquides ou d'autres combustibles organiques liquides. Donc, ce projet a un impact immédiat et concret au Laboratoire. Cependant, certaines améliorations seront nécessaires[†] pour nous permettre d'augmenter la quantité d'information que l'on peut déterminer à l'aide du banc d'essai. Par exemple, le couplage du banc d'essai avec des appareils d'analyse déjà présents au laboratoire. Ces informations supplémentaires nous permettent de mieux comprendre les piles à combustible liquide et d'améliorer les performances de celles-ci ...

[†]Certaines de ces améliorations sont en cours depuis la fin des expériences de ce projet

RÉFÉRENCES

- [1] YANG, X. Preliminary studies of some acetals polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC). Mémoire, École Polytechnique de Montréal, 2002.
- [2] HAMNETT, A. History of low temperature fuel cells. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 145–218.
- [3] KETELAAR, J. A. A. History. Dans Blomen et Mugerwa,⁸⁶ pages 19–35.
- [4] LARMINIE, J., ET DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, 2000.
- [5] KORDESH, K., ET SIMADER, G. *Fuel Cells and their applications*. VCH Verlagsgesellschaft, Germany, 1996.
- [6] PRIGENT, M. *Les piles à combustible : État du développement et des recherches à l'aube de l'an 2000*. Institut français du pétrole, 1997.
- [7] CARRETTE, L., FRIEDRICH, K. A., ET STIMMING, U. Fuel cells fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1(1) :5–39, 2001.
- [8] LIMA, A. *Catalyseur Plurimétalliques pour l'électro-oxydation du méthanol dans une pile à combustible*. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, décembre 2000.
- [9] APPLEBY, J. Le plein d'hydrogène, s'il vous plaît ! *Pour la science*, 263 :38–42, Septembre 1999.
- [10] APPLEBY, J. The electrochemical engine for vehicles. *Scientific American*, pages 74–79, July 1999.
- [11] APPLEBY, J. Issues in fuel cell commercialization. *Journal of Power Sources*, 69 :153–176, 1996.
- [12] BARENDRECHT, E. Electrochemistry of fuel cells. Dans Blomen et Mugerwa,⁸⁶ pages 73–119.

- [13] LANDOLT, D. *Corrosion et chimies de surfaces des métaux*, volume 12 of *Traité des matériaux*. Alden Press, Oxford, Grande-Bretagne, 1993.
- [14] SRINIVASAN, S., DAVÉ, B. B., MURUGESAMOORTHY, K. A., PARTHASARTHY, A., ET APPLEBY, A. J. Overview of fuel cell technology. Dans Blomen et Mugerwa,⁸⁶ pages 37–72.
- [15] WENDT, H., ET KREYSA, G. *Génie électrochimique : Principes et procédés*. Industrie Techniques. Imprimerie Chirtat, Paris, 2001.
- [16] ROCHAIX, C. *Électrochimie : Thermodynamique-Cinétique*. Jean-Lamour, France, 1996.
- [17] HAMNETT, A. Thermodynamics of electrodes and cells. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 21–25.
- [18] VIELSTICH, W. Ideal and effective efficiencies of cell reaction and comparasion to carnot cycle. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 26–30.
- [19] BARD, A. J., ET FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods*. Quinn, 1980.
- [20] HAMNETT, A. Kinectics of electrochemical reactions. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 31–35.
- [21] HAMNETT, A. The components of an electrochemical cell. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 3–12.
- [22] RALPH, T. R., ET HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells (part I : The cathode challenges). *Platinum Metals Review*, 46(1) :3–14, Janvier 2002.
- [23] LAMY, C., LÉGER, J.-M., ET SRINIVASAN, S. Direct methol fuel cells : From a twentieh centuty electrochemist's dream to twenty-first century emerging technology. Dans *Modern Aspects of Electrochemistry*, BOCKRIS, J. O., CONWAY, B. E., ET WHITE, R. E., éditeurs, volume 34, pages 53–117. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2001.

- [24] GAO, L., ET CONWAY, B. E. Absorption and adsorption of H in the H₂ evolution reaction and the effects of CO-adsorbed poison. *Electrochimica Acta*, 39(11/12) :1681–1693, 1994.
- [25] SAVADOGO, O. Emerging membrane for electrochemical systems : (I) solid polymer electrolyte membrane for fuel cell systems. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 1(1) :47–66, 1998.
- [26] JAFFRAY, C., ET HARDS, G. Precious metals supply requirements. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 509–514.
- [27] CUNNINGHAM, N., IRISSOU, E., LEFÈVRE, M., DENIS, M.-C., GUAY, D., ET DODELET, J.-P. PEM fuel cell with very low Pt loading. Dans Savadogo,⁸⁷ pages 310–311.
- [28] KOCHER, S. S. Principle of MEA preparation. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 538–565.
- [29] LAMY, C., LÉGER, J.-M., ET GARNIER, F. Electrocatalytic properties of conductive polymers. Dans *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, NALWA, H. S., éditeur, volume 3, pages 471–496. Wiley, 1997.
- [30] RALPH, T. R., ET HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells (part II : The anode challenges). *Platinum Metals Review*, 46(2) :117–135, Juillet 2002.
- [31] ARNAUD, P. *Cours de chimie organique*. Dunod, France, 15 edition, 1990.
- [32] DUMON, R., ET GUIBET, J. C. *Le méthanol, réalités et perspectives*. Masson, Paris, 1984.
- [33] HAMNETT, A. Direct methanol fuel cells (DFMC). Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 305–322.

- [34] RALPH, T. R., ET HOGARTH, M. P. Catalysis for low temperature fuel cells (part III : Challenges for the direct methanol fuel cell). *Platinum Metals Review*, 46(3) :146–164, Octobre 2002.
- [35] ARICO, A. S., SRINIVASAN, S., ET ANTONUCCI, V. DMFCs : From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1(2) :133–169, 2001.
- [36] REN, X., ZELENAY, P., THOMAS, S., DAVEY, J., ET S, G. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory. *Journal of Power Sources*, 86 :111–116, 2000.
- [37] BEDEN, B., LÉGER, J. M., ET LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of oxygenated aliphatic compound at noble metal electrode. Dans *Modern Aspects of Electrochemistry*, BOCKRIS, J. O., CONWAY, B. E., ET WHITE, R. E., éditeurs, volume 22. Plenum Publishing Corp., 1992.
- [38] HAMMETT, A. Mechanism and electrocatalysis in direct methanol. *Catalysis Today*, 38 :445–457, 1997.
- [39] BURSTEIN, G. T., BARNETT, C. J., KUCERNAK, A. R., ET WILLIAMS, K. R. Aspects of the anodic oxidation of methanol. *Catalysis Today*, 1997.
- [40] WASMUS, S., ET KÜVER, A. Methanol oxidation and direct methanol fuel cells : a selective review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 461 :14–31, 1999.
- [41] LI, N.-H., SUN, S.-G., ET CHEN, S.-P. Studies on the role of oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 430 :57–67, 1997.
- [42] KENNEDY, B. J., ET HAMNETT, A. Oxide formation and reactivity for methanol oxidation on platinised carbon anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 283 :271–285, 1990.

- [43] WATANABE, M., SAEGUSA, S., ET STONEHART, P. High platinum electrocatalyst utilizations for direct methanol oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 271 :213–220, 1989.
- [44] FRELINK, T., VISSCHER, W., ET VAN VEEN, J. A. R. Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol. *Journal of Electroanalytical*, 382 :65–72, 1995.
- [45] DUBEAU, L., COUTANCEAU, C., GARNIER, E., LÉGER, J.-M., ET LAMY, C. Electrooxidation of methanol at platinum-ruthenium catalysts prepared from colloidal precursors : Atomic composition and temperature effects. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 :419–429, 2003.
- [46] IWASITA, T. Methanol and CO electrooxidation. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 603–624.
- [47] ARICO, A. S., CRETÍ, P., KIM, H., MANTEGNA, R., GIORDANO, N., ET ANTONUCCI, V. Analysis of the electrochemical characteristics of direct methanol fuel cell based on a Pt-Ru/C anode catalyst. *Journal of Electrochemical Society*, 143(12) :3950–3959, 1996.
- [48] BREWER, T. F., ABRAHAM, M. A., ET SILVER, R. G. Mixture effects and methanol oxidation kinetics over a palladium monolith catalyst. *Industrial Eng. Chem. Res.*, 33 :526–533, 1994.
- [49] GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS, P. N., ET CAIRNS, E. J. Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys. *Journal of Physical Chemistry*, 98 :617 – 625, 1994.
- [50] IVANOV, K. Preparation of an active and very selective iron-molybdenum catalyst for methanol oxidation. *Applied Catalysis A : General*, 116 :L1–L3, 1994.

- [51] WANG, J.-T., WASMUS, S., ET SAVINELL, R. F. Real-time mass spectrometric study of the methanol crossover in direct methanol fuel cell. *Journal of Electrochemical Society*, 143(4) :1233–1239, April 1996.
- [52] ZHU, Y., ET CABERA, C. R. Methanol oxidation at the electrochemical co-deposited Pt-Os composite electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(4) :A45–A48, 2001.
- [53] GLOAGUEN, F., LÉGER, J.-M., ET LAMY, C. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27 :1052–1060, 1997.
- [54] IWASITA, T., H. HOSTER A. JOHN-ANACKER, LIN, W. F., ET VIELSTICH, W. Methanol oxidation on PtRu electrodes. influence of surface structure and Pt-Ru atom distribution. *Langmuir*, 16 :522–529, 2000.
- [55] WIE, Z., WANG, S., YI, B., LIU, J., CHEN, L., ZHOU, W., LI, W., ET XIN, Q. Influence of electrode structure on performance of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 106 :364–369, 2002.
- [56] HIKITA, S., YAMANE, K., ET NAKAJIMA, Y. Measurement of methanol crossover in direct methanol fuel cell. *JSAE review*, 22 :151–156, 2001.
- [57] FEDKIN, M. V., ZHOU, X., HOFMANN, M. A., CHALKOVA, E., WESTON, J. A., ALLCOCK, H. R., ET LVOV, S. N. Evaluation of methanol crossover in proton-conducting polyphosphazene membranes. *Materials Letters*, 52 :192–196, 2002.
- [58] HIKITA, S., YAMANE, K., ET NAKAJIMA, Y. Influence of cell pressure and amount of electrode catalyst in MEA on methanol crossover of direct fuel cell. *Society of Automotive Engineers of Japan*, 23 :133–135, 2002.
- [59] KÜVER, A., ET VIELSTICH, W. Investigation of methanol crossover and single electrode performance during PEMFC operation a study using a solid polymer

- electrolyte membrane fuel cell system. *Journal of Power Sources*, 74 :211–218, 1998.
- [60] CRUICKSHANK, J., ET SCOTT, K. The degree and effect of the methanol crossover in direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 70 :40–47, 1998.
- [61] GURAU, B., ET SMOTKIN, E. S. Methanol crossover in direct methanol fuel cells : a link between power and energy density. *Platinum Metals Review*, 112 :339–352, 2002.
- [62] SCOTT, K., TAAMA, W. M., ARGYROPOULOS, P., ET SUNDMACHER, K. The impact of the mass transport and methanol crossover on the direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 83 :204–216, 1999.
- [63] KÜVER, A., ET POTJE-KAMLOTH, K. Comparative study of the methanol crossover across electropolymerized and commercial proton exchange membrane electrolytes for the acid direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*, 43(16-17) :2527–2535, 1998.
- [64] HEINZEL, A., ET BARRAGAN, V. M. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 84 :70–74, 1999.
- [65] ANONYME. Product map. Lambiotte, www.lambiotte.com/productmap.html, 2003.
- [66] O.SAVADOGO, ET YANG, X. Electrooxidation of acetals for hydrocarbon fuel cell applications. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 :787–792, 2001.
- [67] ANONYME. Methylal (dimethoxymethane) toxicological profile. Technical report, Lambiotte, 1998.
- [68] ANONYME. 1,3-Dioxolane toxicological profile. Technical report, Lambiotte, 1998.
- [69] ANONYME. Ethylal. Technical report, Lambiotte, 1996.

- [70] WANG, J. T., LIN, W. F., WEBER, M., ET AMD R. F. SAVINELL, S. W. Trimethoxymethane as an alternative fuel for a direct oxidation PBI polymer electrolyte fuel cell. *Electrochimica Acta*, 43(24) :3821–3828, 1998.
- [71] NARAYANAN, S. R., VAMOS, E., SURAMPUDI, S., FRANK, H., HALPERT, G., PRAKASH, G. K. S., SMART, M. C., KNIELER, R., OLAH, G. A., ET CROPLEY, J. K. C. Direct electro-oxidation of dimethoxymethane, trimethoxymethane, and trioxiane and thier application in fuel cells. *Journal of Electrochemical Society*, 144(12) :4195–4201, Dec 1997.
- [72] BEAUJEAN, M. Technical report, Lambiotte et Cie S.A., 1995.
- [73] NARAYANAN, S. R., ET VALDEZ, T. I. Portable direct methanol fuel cell systems. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 1133–1141.
- [74] HEINZEL, A., ET HEBLING, C. Portable pem systems. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 1142–1151.
- [75] ANYNOME. Smart Fuel Cell, *www.smartfuelcell.de*, 2003.
- [76] BECK, P. Nouveaux électrocatalyseurs à base de platine et d’oxyde de tungstène pour la réduction de l’oxygène dans l’acide phosphorique 99% à 180 °C. Mémoire, École Polytechnique de Montréal, 1996.
- [77] LONGTING, G., HARVEY, P., NAPPORN, T., ET SAVADOGO, O. Determination of methanol cross-over through MEA by cyclic voltammetry. Dans Savadogo,⁸⁷ pages 338–340.
- [78] LING, J., ET SAVADOGO, O. Comparison of crossover behavior of methanol for four types of nafion membrane. Dans Savadogo,⁸⁷ pages 341–342.
- [79] LING, J., ET SAVADOGO, O. A study on crossover of dimethyl ether through a membrane-electrode assembly. Dans Savadogo,⁸⁷ pages 343–345.
- [80] VIELSTICH, W. Cyclic voltammetry. Dans Vielstich et al.,⁸⁸ pages 153–162.

- [81] SMITH, J. R., CAMPBELL, S. A., ET WALSH, F. C. Cyclic voltammetry at metal electrodes. *Trans. Inst. Metal Finishing*, 73(2) :72–78, 1995.
- [82] MABBOTT, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9) :697–702, 1983.
- [83] NICHOLSON, R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Analytical Chemistry*, 37(11) :1351–1355, 1965.
- [84] KISSINGER, P. T., ET HEINERMAN, W. R. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9) :702–706, 1983.
- [85] POZIO, A., FRANCESO, M. D., CEMMI, A., CARDELLINI, F., ET GIORGI, L. Comparison of high surface Pt/C catalyst by cyclic voltammetry. *Journal of Power Sources*, 105 :13–19, 2002.
- [86] BLOMEN, L. J. M. J., ET MUGERWA, M. N., éditeurs. *Fuel Cell systems*. Plenum Press, New York, 1993.
- [87] SAVADOGO, O., éditeur. *Extended Abstract of Fifth International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems*. Édition DGP, 2003.
- [88] VIELSTICH, W., LAMM, A., ET GASTEIGER, H. A., éditeurs. *HandBook of Fuel cells : Fundamentals Technology and Applications*. John Wiley & Sons, 2003.

ANNEXE I**PLAN DE LA PLAQUE BIPOLAIRE**

