



PILES À COMBUSTIBLE

Les piles à méthanol direct

Jean-Claude Dubois

Summary Direct methanol fuel cells

This article describes the principle and some aspects of the direct methanol fuel cells (DMFC). DMFC are developed in different private or public laboratories for different applications such as portable electricity sources. If the performances of DMFC in term of power density are lower than the hydrogen fed fuel cells, the use of a liquid fuel is an important advantage. In order to increase these performances it is desirable to work at higher temperature, for that purpose high temperature polymer or hybrid membranes are developed. The structure and some properties of these membranes are described as well as the progress in this field. The polyheterocyclic membranes are good candidates for the application in DMFC. The EC supports research in the field; the NEMECCEL program and some preliminary results are briefly described.

Mots-clés Pile à combustible à méthanol direct, DMFC, membranes, NEMECCEL.

Key-words Direct methanol fuel cell, DMFC, membranes, NEMECCEL.

Le stockage de l'hydrogène sous pression, cryogénique ou sous forme d'hydrures métalliques, pose encore des problèmes d'emploi. D'autres combustibles tels que les hydrocarbures ou le méthanol permettent de produire de l'hydrogène à l'aide d'un reformeur. Dans les **piles à méthanol direct** ou **DMFC** (direct methanol fuel cell), le méthanol remplace l'hydrogène [1]. L'oxydation du méthanol se fait donc directement dans la pile à combustible (PAC), ce qui permet d'utiliser directement un combustible liquide (le méthanol) et d'éviter l'emploi d'un reformeur.

On distingue plusieurs éléments de la PAC qui vont conditionner son fonctionnement :

- l'électrolyte (la membrane organique ou minérale),
- les électrodes,
- le catalyseur (anodique et cathodique, généralement à base de platine).

Le cœur de la pile à combustible d'une DMFC est constitué d'une membrane électrolyte polymère revêtue de part et d'autre d'une électrode poreuse de carbone contenant le catalyseur. Ce revêtement est réalisé à l'aide d'un liant, généralement une solution de polymère conducteur ionique. Cet assemblage électrode-membrane-électrode sera appelé par la suite **EME**. C'est bien sûr un élément fondamental qui va conditionner les performances de la pile.

La membrane sépare les gaz d'alimentation des deux compartiments (anodique et cathodique). Le combustible, hydrogène ou méthanol, est oxydé à l'anode et génère des protons « véhiculés » par la membrane et des électrons. Ces électrons transitent par une charge électrique, celle d'un moteur par exemple, et parviennent à la cathode pour participer à la réduction de l'oxygène en eau et gaz carbonique.

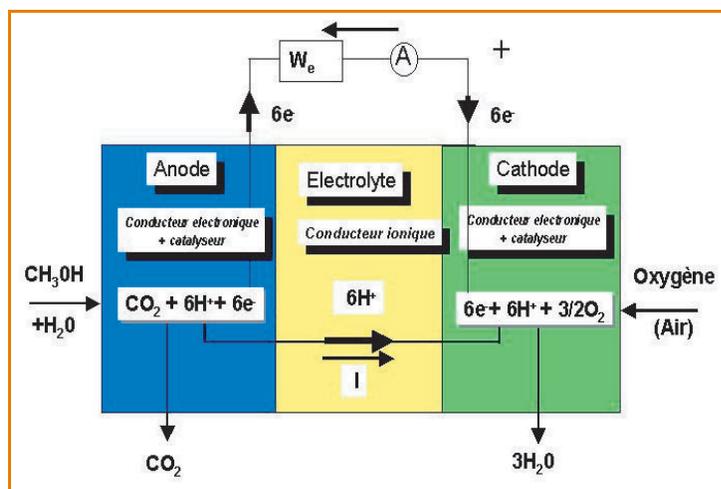


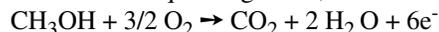
Figure 1 - Schéma de principe d'une pile à méthanol direct (DMFC) (avec l'aimable autorisation de Jean-Michel Léger).

L'élément de pile à combustible réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (en fait l'enthalpie libre de réaction ΔG) en énergie électrique selon l'équation :

$$\Delta G + nFE_{eq} = 0 \quad \text{avec } \Delta G < 0$$

où E_{eq} est la FEM de la pile à l'équilibre (c'est-à-dire à intensité de courant I nulle), n le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires, et $F = 96\,500$ C, le Faraday, c'est-à-dire la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons.

Dans le cas de la pile méthanol/oxygène, dont le schéma de principe est donné sur la *figure 1*, la réaction chimique est globale, soit :



avec $\Delta G = -702$ KJ/mole

$$E_{eq}^0 = \frac{\Delta G}{6F} = 1,21 \text{ V}$$

Cependant, le rendement pratique d'une pile, qui débite un courant I sur une charge extérieure, est inférieur à ce rendement réversible par suite des résistances internes. Les FEM pratiques obtenues sont plutôt de l'ordre de 0,5 à 0,7 volt.

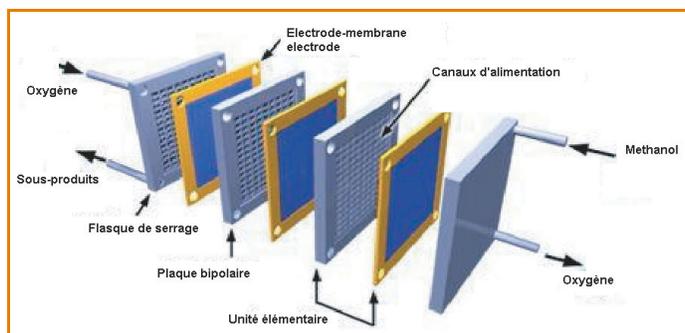


Figure 2 - Schéma d'un « stack » DMFC.

Une cellule unitaire est réalisée par l'association d'une EME et d'une plaque bipolaire. L'association de ces n cellules élémentaires constitue, comme dans les piles à hydrogène, un module (ou **stack**). L'ensemble est fortement maintenu par deux flasques de serrage (*figure 2*).

Dans les **DMFC**, les rendements sont pour l'instant 2 à 3 fois plus faibles qu'avec l'hydrogène. Parmi les raisons de ces rendements, citons la perméation du méthanol à travers la membrane et la diminution des performances de l'anode à cause de son empoisonnement suite à la dissociation du méthanol en CO adsorbé. Cependant, au cours des dernières années, les performances des DMFC ont progressé d'une façon constante : le *tableau I* donne une idée des performances obtenues. Ces progrès sont dus, en particulier, aux progrès des catalyseurs et à l'amélioration des membranes ioniques ; des progrès importants ont été notamment obtenus par la modification du catalyseur anodique (Pt/Ru) ou par l'invention des membranes fluorocarbonées.

Les membranes conditionnent donc les performances des DMFC et nous allons décrire ici plus particulièrement quelques aspects de la structure et des propriétés des membranes pour piles à combustible à hydrogène ou méthanol.

Les membranes ioniques

Les propriétés souhaitées pour les membranes dans une PEMFC peuvent être listées ainsi :

- conductivité ionique : $0,1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,
- tenue en température : une stabilité à une température de 120 à 130 °C est souhaitée,
- propriétés mécaniques,
- durée de vie : au moins 3 000 heures,
- résistance à la réduction,
- résistance à l'oxydation,
- résistance à l'hydrolyse,
- bon interface entre l'électrode et l'électrolyte,
- coût : 20 €/m²,
- ajoutons pour les DMFC une faible perméation du méthanol pour éviter une interaction avec le catalyseur.

Voici quelques exemples de structures de polymères ioniques et de **membranes classiques** ; les progressions sur ces membranes ont permis des progressions importantes sur les performances des PAC. L'introduction des groupes ioniques est fait soit par copolymérisation ou polycondensation des monomères, soit par réactions chimiques (sulfonation ou greffage) sur le polymère. Les membranes sont caractérisées notamment par leur conductivité (en S/cm) et leur capacité d'échange ionique (CEI, en meq/g).

- Citons tout d'abord les membranes à base de polysulfones sulfonés : ce sont les membranes les plus anciennes. Le polymère sulfoné peut devenir soluble et permet de réaliser des membranes éventuellement chargées par des échangeurs inorganiques (membranes hybrides) [1].

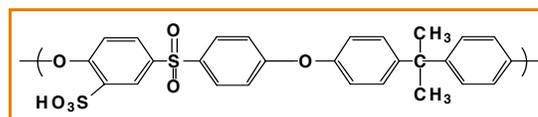


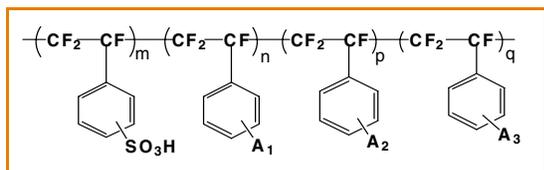
Tableau I - Progression des performances des DMFC.

Laboratoire	Puissance mW.cm ⁻²	T °C	Voltage (V)	Charge Pt (mg.cm ⁻²)	P O ₂ (atm)	P met (atm)	Année
Jet propulsion (États-Unis)	140	90	0,47	0,5	1,5	-	1994
Siemens AG (Allemagne)	156	130	0,5	4	4	-	1995
Los Alamos (États-Unis)	370	130	0,5	2,3	5	3	1996
CNR-TAE (Italie)	200	110	0,4	1	3	1	2000

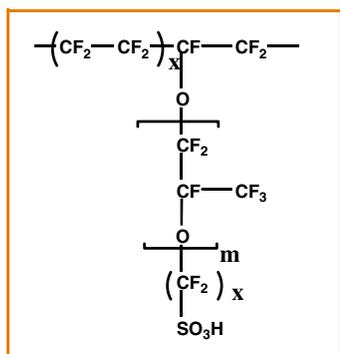


PILES À COMBUSTIBLE

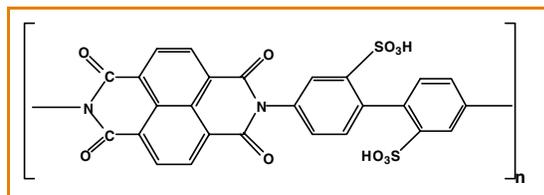
-Les membranes à base de polyfluorostyrène sulfoné : ces membranes (BAM 3A1, A2, A3) ont une CEI de 1 à 3 meq/g. Dérivées des premières membranes General Electric, elles ont été étudiées par Ballard.



- Citons enfin les polymères perfluorosulfoniques de DuPont (conductivité : 0,1 S/cm à température ambiante) apparus vers les années 70. C'est avec ce produit que sont réalisées les membranes NAFION (117, 115, 112) pour l'instant les plus utilisées (ce sont aussi les plus testées). Sa structure voisine du Téflon lui confère une bonne résistance mécanique et chimique.



- Les polyimides (LMOPS-CEA) : polyimide naphthalénique sulfonique ; CEI : 1,27 meq/g. Ce sont de nouveaux produits dont la thermostabilité laisse espérer des durées de vie intéressantes : elles ont fonctionné 600 heures en PEMFC.



Les nouvelles membranes pour DMFC

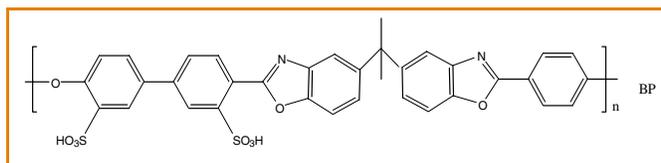
Plusieurs projets sont soutenus par la Communauté Européenne sur les piles à méthanol direct (DMFC) dans le cadre des 4^e et 5^e programmes cadres de recherches (PRCD). Parmi eux, signalons le programme appelé NEMECCEL (pour new methanol

fuel cell) avec les partenaires suivants : Thalès E&C (coordinateur), Thalès-LCR, PSA, Solvay(B), l'université de Poitiers, Nuvera(I), le CNR(I) et le CNRS (LMOPS). Dans cette étude, l'objectif final concerne la réalisation d'un stack de 1 KW avec des densités de courant de l'ordre de 200 mA/cm².

Les moyens choisis pour arriver à ces performances sont de modifier les catalyseurs et de travailler à des températures de réaction de 110 à 130 °C. Ceci implique notamment de mettre au point des membranes résistant à ces températures.

Les recherches se tournent vers les polymères thermostables [2-3] tels que les polybenzoxazoles ou les polyéthercétone (PEEK). Signalons également les membranes greffées sous rayonnements, type Solvay, intéressantes pour les DMFC car possédant une perméabilité au méthanol plus faible que les membranes classiques.

- Les polybenzoxazoles [4] sont des polymères thermostables pouvant être sulfonés sur le noyau aromatique, par exemple avec le radical biphenyl dans la chaîne.



Le tableau II illustre quelques propriétés comparées de polymères thermostables sulfonés.

Quelques résultats dans les DMFC

Dans un des projets soutenus par la Communauté Européenne sur les piles à méthanol direct (DMFC) appelé NEMECCEL, un stack préliminaire de démonstration a été réalisé [5-6] ; voici une

Tableau II - Propriétés comparées de polymères thermostables sulfonés : CEI (capacité d'échange ionique), gonflement à l'eau, conductivité ionique. Abréviations : PBOS/BPs : polybenzoxazole/biphényl ; PEEKs : polyéther-éther cétone sulfoné ; PESs : polyéther sulfone sulfoné (d'après [4]).

Formule	CEI (MEQH ⁺ /g)	Gonflement à l'eau (%)	Conductivité (S/cm, 90 °C)
PBOS/BPs	1,87	30	0,9.10 ⁻²
PEEKs	1,60	20	1.10 ⁻²
PESs	1,1	20	1.10 ⁻²

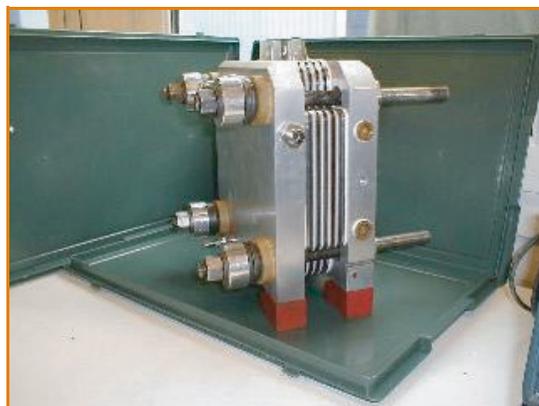


Figure 3 - Photo du stack DMFC NEMECEL prototype (d'après [5]).

description des caractéristiques et des performances de ce stack.

Le stack préliminaire NEMECEL (figure 3) est constitué de la façon suivante :

- pour le catalyseur d'anode : 85 % Pt-Ru (1:1)/ Vulcan XC,
- pour les électrodes : un tissu de carbone avec couche de diffusion (tissus de carbone et Téflon) ; la couche active est constituée de catalyseur et de Nafion ionomère.
- la membrane est le Nafion 117 (DuPont),
- la température du stack est fixée à 110 °C,



Figure 4 - Photo du banc de tests TEC pour caractérisation de pile à combustible pour stack (d'après [5]) de 50 W à 1 KW jusqu'à 140 °C avec purge à azote et circuit H₂. Le banc de test comprend les éléments suivants :

un circuit d'alimentation de combustible (ici le méthanol) ; un circuit d'alimentation de l'oxydant (oxygène ou air) ; un circuit de refroidissement du stack ; une charge électronique pour le courant de décharge permettant la détermination des caractéristiques électrochimiques du stack ; un système d'acquisition de données (température, pression, courant et tension) avec logiciel spécifique.

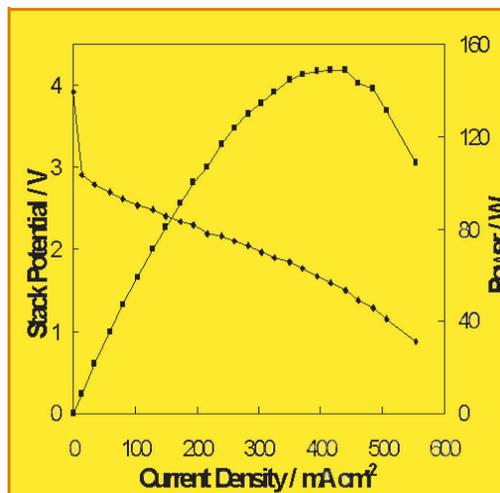


Figure 5 - Puissance obtenue avec le stack NEMECEL : environ 150 W.

- 1,5 bars sont imposés dans le compartiment anodique, 3 bars dans le compartiment cathodique.

Ce stack a été testé sur un banc de test Thalès E&C (figure 4). Les résultats obtenus [5-6] sont représentés figures 5 et 6.

Ce stack de cinq éléments alimenté par air réalisé dans le cadre du programme NEMECEL illustre les performances possibles des DMFC. Les catalyseurs, les électrodes, la structure du stack ainsi que le banc de test ont été développés par les différents partenaires. Une densité de puissance proche de 150 mW.cm⁻² à 110 °C a été obtenue avec du méthanol à concentration 1 M dans l'eau et avec une alimentation d'air à 3 bars. La principale

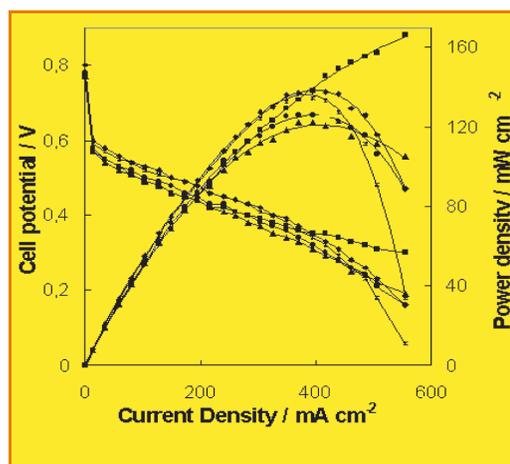


Figure 6 - Caractéristiques pour chaque élément du stack NEMECEL, de 1 (courbe du haut) à 5 (courbe du bas) montrant les pertes de puissance par résistance interne.



PILES À COMBUSTIBLE

limitation observée dans la DMFC concerne la distribution des réactifs et la résistance interne. De nouvelles membranes fonctionnant à plus haute température ainsi que de nouveaux catalyseurs [7] permettront de gagner en performances.

Vers les piles à combustible portables ?

Pouvoir obtenir une source d'énergie portable et renouvelable avec une simple cartouche de méthanol est bien sûr très séduisant dans notre monde d'électronique portable : ordinateurs, caméras, téléphones. Les meilleures batteries conventionnelles fournissent des énergies massiques de 150 Wh/kg. Les piles à combustible permettent d'obtenir plus du double. De plus, la miniaturisation des piles à combustible, notamment des DMFC, devrait permettre d'augmenter les densités de puissance et de réaliser des dispositifs portables concurrents des batteries conventionnelles. Plusieurs laboratoires publics ou privés travaillent dans ce domaine. Citons par exemple les sociétés Manhattan Scientific ou Medis Technologies aux États-Unis. Cette société aurait obtenu 60 mW/cm^2 à température ambiante avec une DMFC miniature et des recharges de méthanol type cartouche de stylo à encre.

Conclusion

Le fait de pouvoir disposer d'un carburant liquide est certainement très attrayant, si ce carburant est accepté. Les DMFC sont capables de fournir des

densités de puissance supérieures à 200 mW.cm^{-2} et probablement plus si l'on arrive à lever certains verrous technologiques tels que les membranes et les catalyseurs. Un certain nombre d'applications potentielles sont possibles, en particulier dans le domaine des sources d'énergie portables qui représentent un marché considérable.

Références

- [1] Dubois J.-C., La pile à combustible et la voiture électrique, *L'Act. Chim.*, **1999**, 11, p. 19.
- [2] Rozière J., Jones D., *JEPAC 99*, Paris.
- [3] Dubois J.-C., Rabilloud G., *Polymères hétérocycliques thermostables*, Techniques de l'Ingénieur, E1855, **1995**.
- [4] Charbonnier P., thèse de doctorat, LMOPS Lyon, juin **2001**.
- [5] Straumann M., Dupont M., Buttin D., Dubois J.-C., Fuel cell test bench design and manufacture, *Fuel Cell Bulletin*, **2000**.
- [6] Buttin D., Dupont M., Straumann M., Gille R., Dubois J.-C., Ornelas R., Fleba G.P., Ramunni E., Antonucci V., Arico A.S., Creti P., Modica E., Pham-Thi M., Ganne J.-P., Development and operation of a 150 W air-feed direct methanol fuel cell stack, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, 31, p. 275.
- [7] Lima A., Coutanceau C., Léger J.-M., Lamy C., Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation, *Journal of Applied Electrochemistry*, **2001**, 31, p. 379.



Jean-Claude Dubois
est consultant*.

* 65, avenue Claude Nicolas Ledoux,
78114 Magny Les Hameaux.
Tél. : 01 30 52 64 75.
E-mail : jchdubois@aol.com