

La catalyse pour l'énergie

Pile à combustible, combustion catalytique

Jacques Barbier, Jean-Michel Léger et Carole Lunot

Summary

Catalysis for energy: fuel cells and catalytic combustion

The role of catalysis in energy is important during conversion of chemical energy into electrical energy and/or heat. Applications of catalytic combustion with and without cogeneration of heat and electricity will be discussed first. The direct conversion of chemical energy into electricity in fuel cell will be considered after, mainly for the case of low temperature fuel cells.

Mots-clés

Combustion catalytique, pile à combustible, catalyseurs, électrodes.

Key-words

Catalytic combustion, fuel cell, catalysts, electrodes.

La catalyse pour l'énergie est un vaste sujet qui implique la conversion catalytique de l'énergie chimique en une autre forme d'énergie, mais aussi la transformation catalytique d'un système chimique avec transfert d'énergie. Ce dernier cas regroupe tous les procédés du raffinage du pétrole (craquage, reformage, isomérisation, hydrocraquage, alkylation, aromatisation...), la gazéification et liquéfaction du charbon, le vapo-reformage, la réaction du gaz à l'eau, la transformation du gaz de synthèse...

Nous nous limiterons ici à la conversion catalytique de l'énergie chimique en énergie thermique et en énergie électrique qui, elles-mêmes, peuvent ensuite être transformées en énergie mécanique.

Nous aborderons successivement les applications de la combustion catalytique (dont la turbine à combustion avec co-génération de chaleur et d'électricité), puis la pile à combustible qui est un dispositif permettant la conversion directe en énergie électrique de l'énergie libre d'une réaction chimique. Cette conversion se faisant sans dégradation de l'énergie sous forme thermique ne sera pas affectée, dans son rendement, par les limitations du cycle de Carnot.

Combustion catalytique [1-3]

Principe, avantages, freins au développement

La combustion est la réaction d'oxydation complète d'un combustible (hydrogène, méthane, GPL...) utilisée dans le but de produire de la chaleur¹, le plus souvent avec l'oxygène de l'air. Cette réaction se produit en général dans une flamme, qui comporte des « points chauds » (aux alentours de 2 000 °C) bénéfiques pour la stabilité de cette flamme, mais malheureusement sources de la formation d'oxydes d'azote (NO_x). En effet, à des températures si élevées, azote et oxygène de l'air se recombinent pour former des NO_x. Réaliser la combustion avec un excès d'air permet de « diluer » le point chaud et d'abaisser la température, et donc la quantité de NO_x formés. En revanche, on risque dans ces conditions de diminuer la stabilité de la flamme et de l'éteindre, sauf si on effectue la combustion sur une surface. On parle alors de combustion surfacique, laquelle se produit dans un support poreux radiant (voir *figure 1*), de façon à

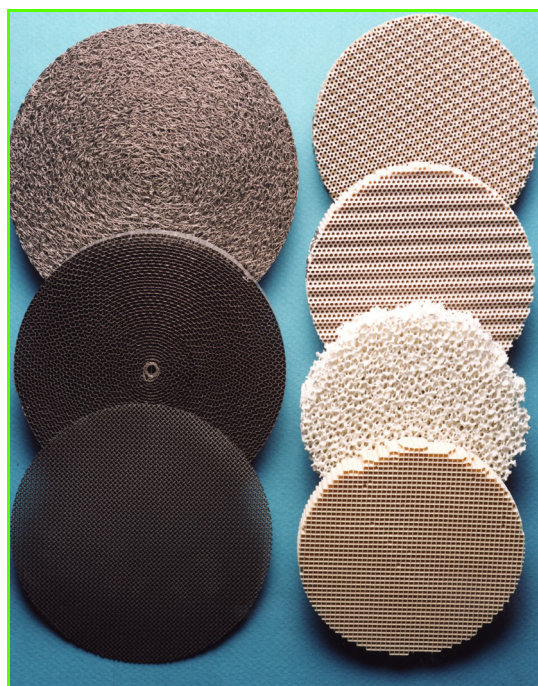


Figure 1 - Supports poreux métalliques (à gauche) et céramiques (à droite).

augmenter la quantité de chaleur véhiculée par rayonnement, un mode de transfert de chaleur qui a des avantages par rapport au mode convectif pour certaines applications. Pour accentuer les bénéfices de la combustion surfacique, on peut ajouter un catalyseur sur le support, ce qui augmente considérablement la stabilité de la combustion, au point que l'on peut alors l'effectuer en présence d'un très large excès d'air, en-deçà de la limite inférieure d'inflammabilité, ce qui permet de ne pratiquement pas produire de NO_x. Cette combustion est caractérisée par une absence de flamme (voir *figure 2*) et par une énergie récupérée d'une part grâce au rayonnement du support poreux, d'autre part grâce à la chaleur des produits de combustion.

Cette technique, qui évite la formation de NO_x lors de la combustion, permet de ne pas avoir recours en aval à des

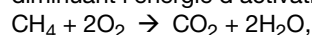
unités de traitement des fumées. Cet avantage environnemental de la combustion catalytique est renforcé par le fait qu'elle ne produit également ni CO, ni hydrocarbures imbrûlés, ni bruit (grâce à l'absence de flamme). De plus, on constate qu'il est possible d'utiliser sans risque des produits « catalytiques » en atmosphères riches en solvants (peintures par exemple). Les performances des brûleurs utilisant la combustion catalytique sont améliorées en ce sens que la part d'énergie libérée sous forme rayonnée présente une haute homogénéité et une haute densité surfacique (kW/m^2). Enfin, pour l'application turbine, il s'agit de la « moins chère des technologies propres » dès lors qu'il s'agit d'atteindre des niveaux très bas de NO_x , car les unités de dépollution des produits de combustion (e.g. réduction par l'ammoniac) sont en général très onéreuses et délicates à mettre en œuvre.

Les principaux freins qui limitent le développement de la combustion catalytique sont d'une part liés à une sensibilité environnementale récente et/ou limitée à certains lieux (pays nord-européens, Californie), à un duo « coût/réglementation » non favorable (d'autres techniques de combustion concurrentes et moins onéreuses sont suffisantes pour satisfaire les normes actuelles en terme d'émissions de polluants), mais également à des limitations techniques telles que l'instabilité des catalyseurs pour des applications haute température (température du support de combustion de 900 à 1 200 °C).

Catalyseurs et systèmes catalytiques

La durée de vie insuffisante des catalyseurs à haute température a jusqu'à présent cantonné la combustion catalytique à des applications basse température qui sont peu nombreuses.

Il faut d'abord comprendre que dans la combustion catalytique, le catalyseur n'a pas de rôle « noble » de sélectivité d'une réaction par rapport à une autre, mais tient celui de « facilitateur » ou de « stabilisateur » de la réaction d'oxydation totale d'un combustible en mélange pauvre : il augmente la vitesse de cette réaction, d'une part en diminuant l'énergie d'activation de la réaction :



d'autre part en augmentant la vitesse de cette réaction en multipliant le nombre de sites où elle peut se produire. Cela peut expliquer pourquoi la combustion catalytique représente moins de 1 % des publications/brevets du domaine de la catalyse.

Aujourd'hui, une seule famille de catalyseurs a fait ses preuves pour la combustion catalytique du gaz naturel : il s'agit des métaux précieux (essentiellement platine et palladium, supportés le plus souvent sur alumine- γ), qui sont utilisés dans l'ensemble des applications commerciales citées ci-après. Cependant, le principal problème de ce type de catalyseurs réside dans leur faible durée de vie à haute température, ce qui limite leur fonctionnement soit à des applications basses températures (panneaux radiants pour l'industrie), soit à des appareils n'exigeant pas des durées de vie élevées (réchaud de camping), soit enfin à des appareils pour lesquels une maintenance annuelle peut être envisagée facilement (turbines).

Cependant, deux autres familles ont été, et sont encore, étudiées pour la combustion catalytique du gaz naturel : les perovskites [4] et les hexaaluminates [5]. Les durées de vie sont améliorées pour des fonctionnements à hautes températures, malheureusement les activités catalytiques

sont beaucoup plus faibles que celles des métaux précieux, notamment aux basses températures, ce qui rend très difficile le « démarrage » de l'activité catalytique, surtout lorsqu'on veut développer des produits qui fonctionnent avec des gaz à température ambiante en entrée.

Quand on parle de support de combustion catalytique, on sous-entend en général un support de combustion (voir *figure 1*) sur lequel on vient déposer un revêtement (« washcoat » - le plus souvent alumine, éventuellement dopée par zircone, silice, cérine...) qui sert à la fois de couche d'accrochage et de dispersant pour les particules de catalyseur, mais aussi d'agent anti-frittage (maintien d'une surface spécifique élevée et stable thermiquement), lui-même ensuite « recouvert » par le catalyseur proprement dit (également appelé phase active). La présence d'un washcoat n'est toutefois pas indispensable (par exemple pour les perovskites et les hexaaluminates) et on trouve même aujourd'hui des développements de supports de combustion directement produits en matériaux catalytiques (nids d'abeille extrudés en perovskites et hexaaluminates). De nombreuses « qualités » sont demandées aux catalyseurs de combustion catalytique du gaz naturel. Ils doivent notamment résister à une désactivation par frittage, à une perte par évaporation et à une désactivation par corrosion/contamination, causées par les hautes températures, les produits de combustion et d'éventuels poisons (notamment produits soufrés pour certains catalyseurs), le tout avec un objectif de durée de vie d'au moins 10 000 heures, à comparer avec les 1 500 heures requises pour un pot catalytique automobile ! Sans parler d'une résistance minimale aux chocs thermiques et mécaniques. Compte tenu de ce cahier des charges très sévère, aucun catalyseur ne donne complètement satisfaction aujourd'hui et il semble que les solutions soient plutôt à rechercher du côté ingénierie du produit que du côté matériaux de catalyseurs.

Produits commerciaux et travaux en cours

Il existe peu de produits commerciaux utilisant la combustion catalytique, et ils sont le plus souvent réservés à des applications basse température (500-700 °C). De plus, selon les secteurs, les niveaux de développement de cette technologie diffèrent fortement.

Ainsi, dans le secteur industriel, les panneaux radiants catalytiques au gaz naturel sont utilisés depuis plusieurs dizaines d'années dans les étuves de séchage et de traitement de pièces. Ils ont l'avantage de pouvoir être utilisés sans risque en atmosphères riches en solvants (ce qui est fréquent dans le secteur de la peinture), et de fonctionner à basse température (500-700 °C), ce qui conduit à une énergie rayonnée dans le domaine de l'infrarouge moyen-long qui s'adapte bien aux plages d'absorption de l'ensemble des peintures. D'autre part, la chaleur des produits de convection qui circulent dans l'étuve permet d'homogénéiser la température des pièces à traiter et également de traiter des pièces de forme complexe (*figure 2*). En terme de fabricants, on peut citer notamment la société Sunkiss en France ou la société Vulcan aux États-Unis².

Une autre application plus récente du secteur industriel est la turbine à combustion : après 15 années de R & D et d'opérations de démonstrations, la société Catalytica³ (États-Unis) a annoncé en 2000, avec ses partenaires turbiniers, les premières commercialisations aux États-Unis de turbines équipées du système XononTM [6], pour des sites de cogénération et de production d'électricité. Dans cette



Figure 2 - Tunnel de séchage de peinture équipé de panneaux radiants catalytiques (avec l'aimable autorisation de la société Sunkiss).

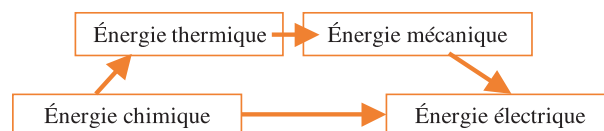
application, il ne s'agit plus de récupérer de l'énergie sous forme rayonnée mais sous forme d'énergie mécanique et de chaleur grâce à la détente des gaz chauds produits dans la chambre de combustion. Ces produits de combustion sont ultra-propres (pour répondre aux réglementations sur l'air très sévères en Californie) et ne dépassent pas 1 200 °C, pour pouvoir être envoyés directement (sans système de refroidissement onéreux et compliqué) sur les aubes de la turbine. La chambre de combustion fonctionne schématiquement de la façon suivante : après compression (et donc préchauffage) de l'air, un pré-mélange air-gaz pauvre est envoyé à travers un combusteur à deux étages, le premier étant catalytique et composé d'un monolithe métallique dans lequel seul un canal sur deux est revêtu de catalyseur. Le pré-mélange qui traverse un canal « catalytique » est brûlé, tandis que le pré-mélange qui traverse un canal « non catalytique » est préchauffé par l'énergie de la combustion libérée dans les canaux catalytiques adjacents ; en aval du monolithe, cette « astuce » permet d'effectuer dans un second étage une combustion stable en phase homogène sans flamme (pas de production de NO_x), permettant de ne pas dépasser la température souhaitée au niveau des aubes de la turbine (~ 1 200 °C). De plus, l'utilisation d'un catalyseur au palladium, autorégulateur en température grâce à la transition PdO (catalytiquement actif)/Pd (moins actif), évite un vieillissement prématuré de ce catalyseur. Cette chambre de combustion est caractérisée par des niveaux de NO_x , CO et UHC inférieurs à 5 ppm (15 % O_2). Il est à noter qu'actuellement la combustion catalytique pour l'application turbine est source de nombreuses études et recherches, y compris dans le domaine des petites turbines. Concernant les applications grand public, il existe aujourd'hui sur le marché deux modèles de chaudières domestiques gaz naturel munies de brûleurs catalytiques (commercialisées par les sociétés allemandes Viessmann [7] et Vaillant [8]). Malheureusement, elles ne sont disponibles qu'en Allemagne où il y a un marché pour les produits

« verts ». Il existe également des radiants catalytiques gaz naturel pour le chauffage des locaux de grand volume. ADG-CampingGaz a commercialisé en 1996 un réchaud de camping basé sur cette technologie et fonctionnant au GPL [9]. Enfin, les grands magasins de bricolage commercialisent des appareils de chauffage portables à combustion catalytique fonctionnant au GPL. On peut également citer les détecteurs de gaz inflammables qui fonctionnent sur le principe de la combustion catalytique, mais pour lesquels la finalité n'est pas la production d'énergie.

Piles à combustible

Principes généraux [10-11]

Une pile à combustible est un dispositif qui permet de transformer directement l'énergie chimique en énergie électrique. Ce type de conversion permet donc de s'affranchir de la conversion en énergie thermique, puis mécanique, afin d'obtenir l'énergie électrique selon le schéma ci-dessous :



L'avantage primordial de ce système est donc d'avoir des rendements non limités par le cycle de Carnot, n'étant plus tributaire de la forme thermique de l'énergie. Les rendements d'une pile à combustible hydrogène/oxygène peuvent ainsi atteindre 60 %.

Dans une pile à combustible, l'énergie chimique est convertie directement en énergie électrique selon la réaction $\Delta G + nF E_{\text{eq}} = 0$ où ΔG est l'enthalpie libre de la réaction et E_{eq} la force électromotrice à courant nul de la pile.

Dans le cas d'une pile hydrogène/oxygène, la réaction globale est $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ avec $\Delta G^\circ = - 237 \text{ kJ/mole H}_2$ (état standard) ce qui conduit à un E_{eq} de 1,23 V.

Cependant, pour les deux réactions électrochimiques mises en jeu à chaque électrode, les vitesses de réaction ne sont pas infinies et la tension de fonctionnement d'une pile est toujours inférieure à E_{eq} . Pour diminuer les surtensions et être proche d'un rendement optimum ($E \approx E_{\text{eq}}$), il faut augmenter les vitesses des réactions électrochimiques. Les deux réactions mises en jeu (oxydation du combustible à l'anode et réduction de l'oxygène à la cathode) se produisent selon un mécanisme à plusieurs étapes impliquant des espèces adsorbées à la surface des électrodes. On peut accroître les vitesses de réaction en modifiant des propriétés du matériau d'électrode qui joue alors aussi le rôle de catalyseur en plus de celui de réservoir d'électron (on parle alors d'électrocatalyseur).

La nature des électrocatalyseurs dépend naturellement beaucoup du type de combustible utilisé et du type de pile à combustible. Dans les applications actuelles ou prévues dans les toutes prochaines années, l'hydrogène est le combustible de choix. Cependant, de sa provenance dépend la nature de l'anode. L'hydrogène est le plus souvent produit par reformage d'alcool ou d'hydrocarbure et les traces de monoxyde de carbone résiduelles constituent le principal problème de catalyse dans les piles à combustible. Le problème est cependant très différent selon le type de pile et surtout de la gamme de température de fonctionnement.

Différents types de piles à combustible [10]

Piles à combustible hautes températures

Cette catégorie regroupe les piles à oxyde solide (SOFC, solid oxide fuel cell) qui fonctionnent à des températures de 800 à 1 000 °C, et les piles à carbonates fondus (MCFC, molten carbonate fuel cell) fonctionnant à 650 °C.

Dans une pile à combustible haute température (typiquement pile à oxyde solide), le rôle des électrodes est principalement celui de réservoir d'électron. La température de fonctionnement est en effet suffisante pour avoir spontanément le reformage interne du carburant, typiquement le gaz naturel, en hydrogène, qui est ensuite lui-même oxydé électrochimiquement. Le rôle catalytique de l'électrode est donc dans ce cas inexistant. Le principal problème pour ce type de pile est la nature de l'électrolyte (typiquement des céramiques). La difficulté est à la fois d'obtenir des composés permettant des conductivités suffisantes à des températures les plus basses possibles, mais aussi faciles à mettre en place sous forme de couches minces.

Pour les piles à carbonate fondu, les catalyseurs utilisés sont des alliages à base de nickel qui sont satisfaisants en terme de performances, mais le développement de cette filière a été freiné par des problèmes de corrosion entraînant des durées de vie incompatibles avec une utilisation à grande échelle.

Piles à acide phosphorique (PAFC : phosphoric acid fuel cell)

Dans une telle pile, l'électrolyte est une solution aqueuse d'acide phosphorique et la température de fonctionnement est de 250 °C. Les électrocatalyseurs doivent être des métaux précieux, typiquement des alliages à base de platine. C'est le premier type de pile qui est arrivé à maturité avec des prototypes de différentes tailles (jusqu'à plusieurs MW) et qui est commercialisé sans forme de système « clé en main » de 250 kW. Cependant, la réduction des coûts de fabrication est difficile, notamment à cause des quantités de catalyseurs, et il semble que cette filière doive être abandonnée à moyen terme, sauf pour des applications spécifiques.

Piles à membrane protonique (PEMFC : proton exchange membrane fuel cell)

Il s'agit d'un type de pile construite autour d'un électrolyte solide, une membrane conductrice protonique. La température de fonctionnement de ce type de pile est située dans la gamme 80-110 °C. Cette température est limitée par les propriétés de la membrane qui, pour être conductrice, doit être hydratée. Dans ces conditions de fonctionnement, le rôle catalytique des électrodes devient primordial. En effet, les mécanismes des réactions électrochimiques impliquées passent par des étapes d'adsorption, aussi bien pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène (à l'anode), que pour la réaction de réduction de l'oxygène de l'air (à la cathode). La nature, la structure et la composition des électrodes sont alors des critères essentiels pour maîtriser ces étapes d'adsorption.

Le principe de fonctionnement d'une PEMFC (figure 3) est très simple : l'oxydation de l'hydrogène à l'anode produit des protons qui migrent au travers de la membrane pour aller réagir avec l'oxygène du côté cathodique en produisant de l'eau. Les électrons impliqués dans les deux réactions électrochimiques transitent par le circuit extérieur.

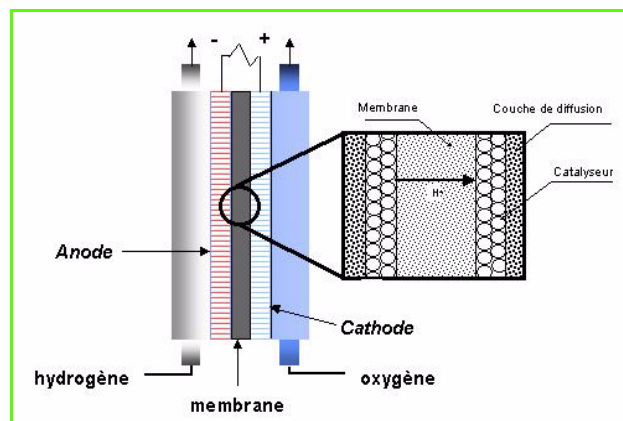


Figure 3 - Principe d'une pile à membrane échangeuse de proton.

Selon la provenance et la nature du carburant utilisé, la nature du catalyseur sera différente. Nous allons successivement voir le cas de l'hydrogène et de l'oxygène très purs, puis l'hydrogène obtenu par reformage, et pour finir une alimentation directe en méthanol.

PEMFC alimentées par hydrogène et oxygène purs

Dans ce cas, et compte tenu de la nature acide de la membrane électrolyte, les électrodes sont constituées de particules de platine dispersées dans de la poudre de carbone (typiquement Vulcan XC 72). Les charges en platine du côté anodique peuvent être fortement réduites (actuellement jusqu'à 0,1 mg/cm²), alors qu'en raison de la mauvaise cinétique de réaction, les meilleurs catalyseurs de réduction d'oxygène sont souvent des particules d'alliages à base de platine (Pt-Cr, Pt-Co...). La réduction électrochimique de l'oxygène en pH acide est en effet une réaction cinétiquement lente et il est difficile d'atteindre une réduction complète en eau sans produire des traces de peroxyde d'hydrogène (traduisant une réaction incomplète) qui est très corrosif pour la membrane. A noter que des catalyseurs alternatifs aux platinoïdes peuvent être utilisés pour la réduction de l'oxygène, comme des macrocycles de métaux de transition (phtalocyanine, porphyrine...), avec des réactivités acceptables, mais d'une stabilité thermique et dans le temps encore insuffisante.

PEMFC alimentées par hydrogène de reformage

Dans les applications pratiques visées actuellement, comme les véhicules électriques, le reformage à bord du véhicule d'un combustible liquide (méthanol par exemple) est la solution technologique envisagée. L'inconvénient important alors est la présence dans l'hydrogène formé de traces de monoxyde de carbone qu'il est très difficile d'éliminer à un coût acceptable. L'élaboration d'électrocatalyseurs insensibles (ou peu sensibles) au CO est devenu un axe de recherche important. En effet, même avec des traitements post-reformage adaptés, le taux de CO résiduel obtenu est de l'ordre de 10 ppm. Ce taux est suffisant pour provoquer l'empoisonnement des sites catalytiques des anodes composées de particules de platine, CO s'adsorbant fortement sur les sites catalytiques et ne pouvant être désorbé de la surface que par oxydation en CO₂, et donc à des potentiels incompatibles avec une utilisation en pile. Il est donc très important d'élaborer des catalyseurs permettant soit une plus faible adsorption de CO, soit son oxydation à des potentiels plus bas. Ceci est réalisé le plus

souvent grâce à des catalyseurs à base de platine : Pt-Ru ou Pt-Mo par exemple. Cependant, la composition optimale et la stabilité de telles particules sont des paramètres difficiles à optimiser. C'est un domaine de recherche important, avec pour objectif une tolérance plus importante aux traces de CO, ce qui diminuerait les problèmes liés au traitement des gaz de reformage, difficile à réaliser à bord d'un véhicule.

PEMFC alimentées directement par méthanol (DMFC : direct methanol fuel cell) [12-16]

L'utilisation directe de méthanol est une voie intéressante explorée depuis de nombreuses années, notamment pour des applications mobiles ou de petites capacités. Le rôle catalytique de l'anode devient ici primordial avec la nécessité de réaliser une réaction complexe au cours de laquelle six électrons doivent être échangés par molécule. Il faut à la fois pouvoir dissocier la molécule de méthanol et éviter (ou tout au moins limiter) la formation de CO adsorbé à la surface de l'électrocatalyseur. Parallèlement, l'électrode doit pouvoir activer la molécule d'eau de façon à pouvoir fournir aux résidus d'adsorption du méthanol l'atome d'oxygène supplémentaire nécessaire à la formation de dioxyde de carbone comme produit final de la réaction. Ceci montre qu'une bonne électrode de pile à combustion directe de méthanol (DMFC pour direct methanol fuel cell) doit être plurimétallique afin de répondre aux différents impératifs. Actuellement, les meilleurs catalyseurs proposés sont constitués de particules d'alliages de Pt-Ru, avec une composition superficielle optimum de l'ordre de 15 à 20 % en Ru. Cependant, d'autres alternatives font l'objet de recherche comme l'addition d'un troisième composant apte à dissocier l'eau à un potentiel très bas.

Une autre difficulté de la pile DMFC est liée aux propriétés de la membrane électrolytique. En effet, le méthanol peut traverser relativement facilement la membrane et venir au contact de la cathode. Cette dernière étant constituée le plus souvent de particules de platine, la présence de méthanol va entraîner une dépoliarisation partielle de la cathode, et donc une diminution significative des performances de la pile. Deux stratégies sont employées pour limiter cet inconvénient : la mise au point de membranes imperméables au méthanol tout en restant conductrices et l'utilisation de catalyseurs cathodiques insensibles au méthanol.

Malgré des efforts de recherche importants, il semble que la mise au point de nouvelles membranes soit difficile à concrétiser, le compromis entre une bonne conductivité et une résistance au méthanol étant délicat. Des catalyseurs insensibles au méthanol, mais très actifs pour la réduction de l'oxygène, existent comme les macrocycles déjà mentionnés plus haut, ou des chalcogénures. Dans les deux cas, la mise en œuvre et la durée de vie de telles électrodes alternatives sont l'objet de recherches actuelles.

Applications des piles à combustible

Les applications visées par les piles à combustible sont à la fois très vastes et encore pour le moyen terme. Il y a de nombreux démonstrateurs aussi bien pour la production d'électricité en stationnaire que pour la traction électrique automobile. Pour ce second cas, les contraintes aussi bien économiques (coûts trop élevés actuellement) que techniques (performances à

atteindre) conduisent à un défi difficile à relever, même si certains constructeurs annoncent des pré-séries commercialisables à l'horizon 2005. Un autre domaine d'applications est actuellement envisagé : celui de l'électronique portable, avec principalement les téléphones portables. L'alimentation directe en méthanol est alors la technologie privilégiée.

Notes

¹L'oxydation d'espèces chimiques, comme certains polluants, en vue de les détruire (techniques de réduction des polluants) ne peut être considérée comme un procédé de combustion catalytique car l'objectif dans ce cas n'est pas de produire de la chaleur.

²www.VulcanCatalytic-Ltd.com ; www.sunkiss.com ; www.radiant.asso.fr

³www.catalytica-inc.com

Références

- [1] Kesselring J.P., Weinberg F.J., *Academic Press*, **1986**, chapter 4, p. 237.
- [2] Lee J.H., Trimm D., *Fuel Processing Technology*, **1995**, 42, p. 339.
- [3] Davy H., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London, **1817**, 1, p. 45.
- [4] Kirchnerova J., *Korean J. Chem. Eng.*, **1999**, 16 (4), p. 427.
- [5] Arai H. et al., *Catalysis Today*, **1995**, vol. 26, p. 237.
- [6] Farmer R., *Gas Turbine World*, sept.-oct. **1999**, p. 20.
- [7] Dzubiella M., *GWA 10/1997*, p. 713.
- [8] Ro S. et al., *Proceedings of the 18th German-Dutch Flame Day*, 28-29/08/1997, p. 147.
- [9] Thibault J.-J., Congrès du gaz, Paris, **1996**.
- [10] Kordesch K., Simader G., *Fuel Cells and their Applications*, VCH Weinheim (Allemagne), **1996**.
- [11] Lamy C., Léger J.-M., *J. Phys. IV*, **1994**, C1, vol. 4, p. 253.
- [12] Iwasita-Vielstich T., *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, H. Gerischer and C.W. Tobias (éds.), VCH Verlag Weinheim (Allemagne), **1990**, vol. 1, p. 127.
- [13] Lamy C., Léger J.-M., *Proceedings of the DOE workshop on Direct Methanol Air Fuel Cells*, A.R. Landgrebe, R.K. Sen and D.J. Wheeler (éds.), PV. 92-14, The Electrochemical Society, **1992**, p. 111.
- [14] Lamy C., Léger J.-M., *Interfacial Electrochemistry*, A. Wieckowski (éd.), Marcel Dekker, New-York, **1999**, chap. 48, p. 885.
- [15] Lima A., Coutanceau C., Léger J.-M., Lamy C., *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, p. 379.
- [16] Lamy C., Léger J.-M., Srinivasan S., *Modern Aspects of Electrochemistry*, J.O.M. Bockris, B.E. Conway et R. White (éds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, **2001**, vol. 34, p. 53.



J. Barbier

Jacques Barbier

est professeur émérite de l'université de Poitiers*.



J.-M. Léger

Jean-Michel Léger

est directeur de recherche CNRS au Laboratoire de catalyse en chimie organique (LACCO) de l'université de Poitiers*.



C. Lunot

Carole Lunot

est chef de projet « combustion catalytique et catalyse » à la Direction de la Recherche de Gaz de France**.

* LACCO, UMR 6503-CNRS, Université de Poitiers, 86022 Poitiers Cedex.

Tél : 05 49 45 39 70. Fax : 05 49 45 35 80.

E-mail : jean.michel.leger@univ-poitiers.fr

** Gaz de France/Direction de la Recherche, 361 avenue du Président Wilson, BP 33, 93211 La Plaine Saint-Denis Cedex.

Tél : 01 49 22 59 03. Fax : 01 49 22 53 73.

Contact : Emmanuel Tena, emmanuel.tena@gazdefrance.com, qui reprend les activités de Carole Lunot.