

La pile à combustible à borohydrure direct

Umit Bilge Demirci, Fatma Gül Boyaci, Tansel Sener et Gamze Behmenyar

Résumé

La pile à combustible à borohydrure direct est alimentée par une solution aqueuse alcaline de borohydrure de sodium (NaBH_4), et peut être considérée comme la dernière née des piles à combustible. Après un aperçu des caractéristiques du combustible et des fondamentaux de la pile, cet article propose un état des lieux de la recherche récemment initiée, et insiste enfin sur les problèmes majeurs obstruant sa commercialisation. Les caractéristiques environnementales, thermodynamiques, énergétiques et de sécurité de cette pile, comparées à celles de la pile H_2/O_2 et de la pile à méthanol direct $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2$, lui sont avantageuses, et son potentiel pour des applications électroniques portables est évident. Toutefois, des points critiques existent ; les résoudre est le premier challenge que la recherche doit relever. Par ailleurs, cette pile souffre d'un coût trop élevé, principalement dû à la production du combustible NaBH_4 et à l'utilisation du platine comme catalyseur. Le second challenge à relever est donc la réduction drastique de son coût pour atteindre une compétitivité commerciale. Les recherches sur la pile à combustible à borohydrure direct s'accroissent depuis 2004 et, sans nul doute, de nettes améliorations sont à attendre prochainement.

Mots-clés

Pile à combustible, bore, borohydrure de sodium, catalyseur.

Abstract

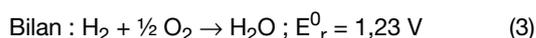
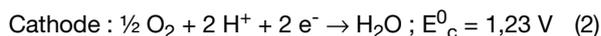
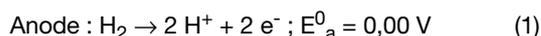
The direct borohydride fuel cell

The direct borohydride fuel cell (DBFC) is fed by a sodium borohydride (NaBH_4) aqueous alkaline solution and can be seen as the last-born of the fuel cells. This article proposes firstly a general idea of both fuel characteristics and fuel cell fundamentals. Then the current state-of-the-art of R&D is briefly reviewed. Endly, it discusses the main issues obstructing its market competitiveness. Compared to the polymer exchange membrane fuel cell H_2/O_2 and the direct methanol fuel cell, the DBFC is superior. Its main advantages are that both fuel and cell reaction products are environmentally acceptable, safe and easily transported, and that both theoretical energy density and energy conversion efficiency are better. The DBFC is highly considered as a potential candidate for portable applications. However, many key issues have to be overcome, that is the first challenge. The second is the high price of the fuel, that presents a serious brake to its competitiveness. Furthermore, the use of platinum as catalyst contributes to this technology high cost. The research in DBFC is at the early beginning and there are real opportunities for improvements.

Keywords

Fuel cell, boron, sodium borohydride, catalyst.

La pile à combustible à borohydrure direct (DBFC, « direct borohydride fuel cell ») est la dernière née des piles à combustible. A l'image de la pile à méthanol direct (DMFC, « direct methanol fuel cell ») [1], cette pile dérive de la pile à membrane polymère échangeuse d'ions (PEMFC, « polymer exchange membrane fuel cell »), la différence majeure étant le combustible, différent tant par sa nature que par son état physique. La pile PEMFC est une pile H_2/O_2 avec une membrane polymère pour électrolyte :



Malgré des recherches très avancées, cette technologie, la plus étudiée des piles à combustible, est confrontée à de sérieux problèmes relatifs à la nature du combustible gazeux H_2 [2], notamment : le stockage (haute pression) dans les applications automobiles (figure 1) et l'encombrement conséquent de tout le système pile/réservoir (volume et masse), l'inflammabilité, la faible densité énergétique. C'est pourquoi on étudie des combustibles alternatifs qui doivent présenter les caractéristiques suivantes : disponibilité,

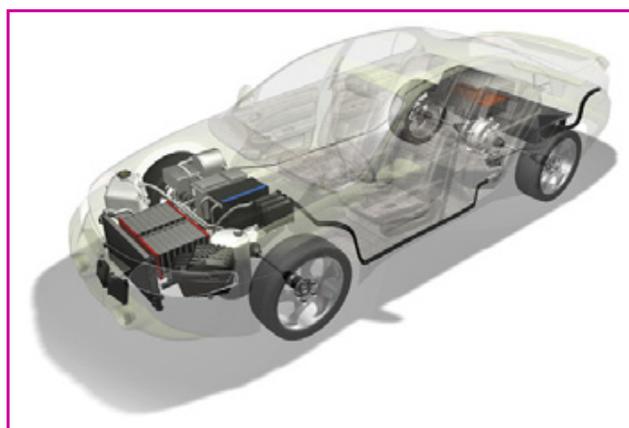
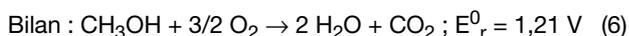
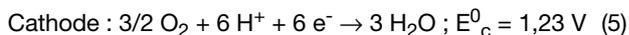
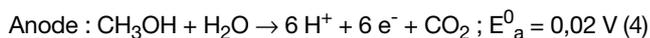


Figure 1 - Pile à combustible en application automobile.

absence de contraintes de stockage et de transport, oxydabilité à des potentiels négatifs, densité énergétique élevée. Le méthanol est considéré comme un candidat potentiel. Ce composé présente une haute densité énergétique puisque son oxydation complète en CO_2 se fait

selon une réaction impliquant six électrons. La pile à méthanol direct est donc alimentée à l'anode par un mélange méthanol/eau et à la cathode par l'oxygène, les deux compartiments étant séparés par une membrane polymère :



Cette technologie est considérée comme un candidat à fort potentiel dans les applications électroniques portables (figure 2). Toutefois, son développement et sa commercialisation sont obstrués par deux problèmes majeurs : la faible performance de la pile s'expliquant par une activité insuffisante des catalyseurs, notamment à température ambiante [3], et le passage du méthanol au travers de la membrane à la cathode (« crossover »). Ces dernières années, un nouveau carburant liquide est considéré : la solution aqueuse de borohydrure de sodium NaBH_4 (et dans une moindre mesure, la solution aqueuse de borohydrure de potassium KBH_4).



Figure 2 - Application portable de la pile à combustible à borohydrure direct ou de la pile à méthanol direct.

Le borohydrure de sodium

Le bore, premier élément du 3^e groupe de la classification périodique, est un semi-métal qui forme des liaisons covalentes. Il tire son nom du borax (mot venant du persan), substance connue dès l'Antiquité. A l'état naturel, il est présent sous forme de composés oxygénés, les borates. Ses principaux composés sont oxygénés (borates ou oxydes de bore), carbonés (carboranes ou boranes carbonés) ou hydrogénés (boranes ou hydrures de bore).

Les hydrures de bore sont un groupe de composés fortement hydrogénés et, c'est cette particularité qui est intéressante. Le borohydrure de sodium NaBH_4 (figure 3) contient 10,6 % en masse d'hydrogène. Ce composé est principalement utilisé comme réducteur et agent hydrogénant dans les synthèses de composés organiques et comme agent de blanchiment dans l'industrie du papier. L'ion borohydrure BH_4^- est instable dans l'eau, s'hydrolysant pour générer de l'hydrogène :



Cette réaction peut être contrôlée catalytiquement. L'hydrogène ainsi produit est alors directement utilisé, puisque suffisamment pur, comme combustible des piles

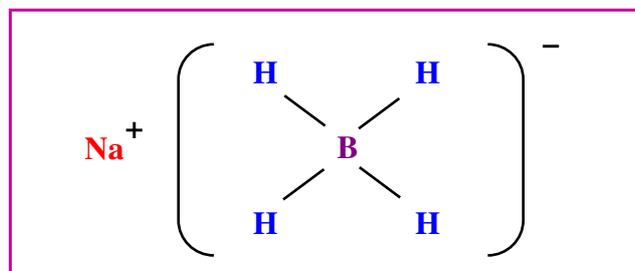


Figure 3 - Le borohydrure de sodium.

H_2/O_2 . C'est le cas pour la pile à borohydrure indirect [4], où le H_2 combustible de la PEMFC est produit en amont de la pile par hydrolyse catalytique du BH_4^- . Les groupes Millenium Cell [5], seul ou en collaboration avec PSA Peugeot Citroën [6] ou Daimler Chrysler [7], et Manhattan Scientifics [8] sont très impliqués dans la production d'hydrogène par ce biais pour l'alimentation de piles H_2/O_2 . Par exemple, PSA Peugeot Citroën a proposé son prototype de véhicule d'intervention de pompiers à propulsion électrique, le H2O, alimenté par une pile à combustible utilisant l'hydrogène obtenu à partir du borohydrure de sodium, grâce au système Hydrogen on Demand™ de Millenium Cell (figure 4). Ce dernier groupe a notamment fait la démonstration d'une pile à combustible H_2/O_2 dans l'alimentation d'un ordinateur portable, leur système étant le même que celui du véhicule H2O [5].

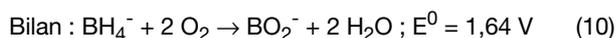
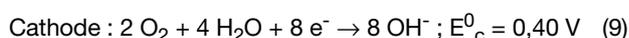
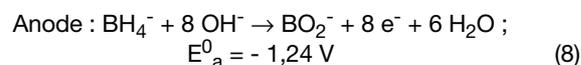


Figure 4 - Le prototype H2O du groupe PSA Peugeot Citroën.

Le borohydrure de sodium peut être utilisé directement comme combustible anodique, le compartiment anodique étant alors pré-rempli ou alimenté en continu : c'est le principe de la pile à borohydrure direct.

La pile à combustible à borohydrure direct

La pile à combustible à borohydrure direct est une pile BH_4^-/O_2 (figure 5). La génération de l'électricité est basée sur l'oxydation du BH_4^- à l'anode en milieu alcalin (OH^-) et la réduction de l'oxygène à la cathode :



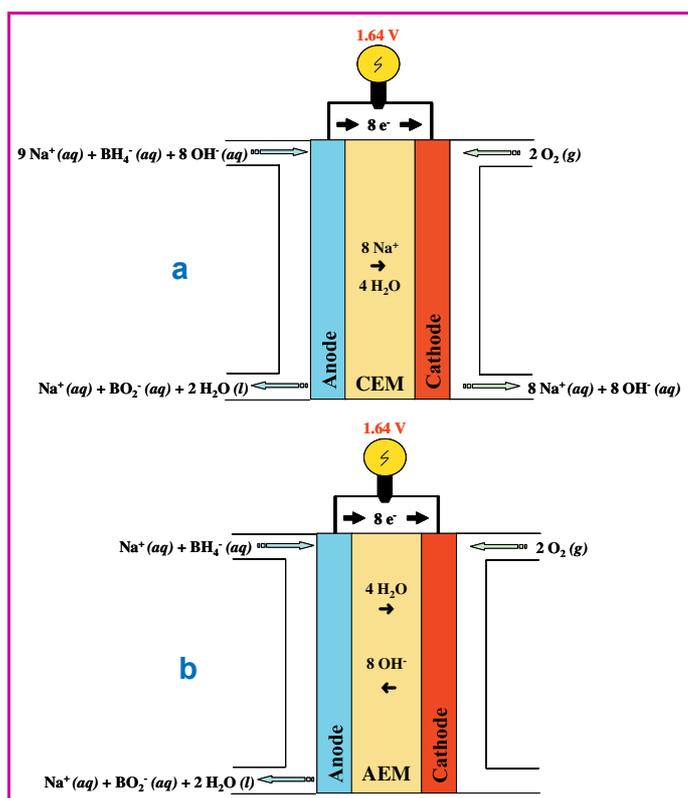


Figure 5 - Schéma de la pile à combustible à borohydride direct (a) avec une membrane polymère échangeuse de cations (CEM) ; (b) avec une membrane polymère échangeuse d'anions (AEM).

Le combustible est une solution aqueuse alcaline de BH_4^- car en milieu acide, cet ion est chimiquement instable et s'hydrolyse rapidement. L'oxydation d'un ion BH_4^- produit huit électrons, utilisables pour la production d'électricité. La comparaison (thermodynamique et énergétique) des piles PEMFC H_2/O_2 , DMFC CH_3OH/O_2 et DBFC BH_4^-/O_2 est assez favorable à la technologie DBFC (tableau I). D'un point de vue thermodynamique, la force électromotrice théorique d'une DBFC (1,64 V) est plus importante que celles de la PEMFC (1,23 V) et de la DMFC (1,21 V). Par ailleurs, le rendement théorique est de 0,91 pour la DBFC contre 0,83 pour la PEMFC, mais similaire à la DMFC (0,92). Enfin, si l'oxydation du BH_4^- est directe, une mole de borohydride met théoriquement en jeu huit moles d'électrons, contre deux et six pour la PEMFC et la DMFC respectivement. Dès lors, cela devrait permettre d'atteindre une énergie spécifique importante, de $9\,295\text{ Wh.kg}^{-1}$, 50 % meilleure qu'avec la DMFC, mais inférieure à celle de la PEMFC alimentée en H_2 , connu pour être un composé fortement énergétique. Les produits de réaction sont l'eau et l'ion borate BO_2^- . Ce dernier est un composé acceptable d'un point de vue environnemental et peut être recyclé en borohydride [4, 9-10]. Toutes ces caractéristiques sont de bons compromis en faveur de la pile à combustible DBFC. Le tableau II (page suivante) résume les avantages et les inconvénients de cette technologie.

Les premières études sur la pile à combustible à borohydride direct datent des années 1960, où déjà il était démontré le potentiel du borohydride comme combustible direct d'une pile [11]. Cependant, il semble que pendant près de 40 ans, très peu ou pas de recherches aient été menées étant donné l'absence de publications dans la littérature scientifique. Toutefois, depuis la fin des années 1990, les recherches reprennent.

La pile à combustible à borohydride direct est, à l'image des piles PEMFC et DMFC, typiquement constituée de trois parties : les plaques bipolaires anodique et cathodique, et l'assemblage membrane/électrodes. Ce dernier, qui est le composant clé, est constitué d'une membrane polymère, conductrice d'ions et résistante aux électrons, séparant physiquement les électrodes anode et cathode de la pile. La membrane empêche le contact du combustible avec la cathode où le catalyseur de réduction de l'oxygène est capable d'oxyder et d'hydrolyser le BH_4^- . Chaque électrode est couverte sur une face de la couche catalytique.

Les recherches, encore à leurs débuts mais qui vont en s'intensifiant, sont principalement focalisées sur le catalyseur d'oxydation du borohydride et sur la membrane.

La recherche et le développement

La grande majorité des quelques travaux publiés sur la pile à combustible à borohydride direct concerne l'électrocatalyseur anodique, destiné à l'oxydation du BH_4^- suivant la réaction impliquant huit électrons (8). Les catalyseurs les plus étudiés sont les métaux nobles, Pt, Au et Ag, avec une attention particulière sur Au. L'or est un métal noble pour lequel les performances catalytiques sont intéressantes si celui-ci est finement dispersé sur certains oxydes, la taille des particules étant à l'échelle nanométrique [12]. L'un des principaux avantages des métaux nobles est leur résistance à la corrosion en milieu acide. Or dans la technologie DBFC, le milieu est alcalin. C'est pourquoi, des alliages métalliques AB_5 et AB_2 (voir encadré page suivante) connus pour leur capacité de stockage de l'hydrogène [13] et des métaux de transition, Ni, Cu et Os, ont été étudiés [9], les alliages AB_5 et AB_2 ayant montré des résultats intéressants les plaçant comme des matériaux catalytiques prometteurs pour la pile à borohydride direct. Dans ce contexte, l'objectif premier des chercheurs est de trouver un catalyseur qui évite l'hydrolyse du BH_4^- . En effet, l'un des problèmes majeurs obstruant le développement de cette pile

Tableau I - Caractéristiques thermodynamiques et énergétiques des piles à combustible PEMFC, DMFC et DBFC.

(1) : $\frac{n \cdot E_r^0 \cdot F \cdot m}{M \cdot t}$, où F est la constante de Faraday $96\,485\text{ C.mol}^{-1}$, m la masse de combustible prise égale à $1\,000\text{ g}$, et t le temps pris égal à $3\,600\text{ s}$.

(2) : $\frac{\Delta H_r^0}{\Delta G_r^0}$, comme le rapport entre les variations d'enthalpies et d'énergie libre de la réaction.

Caractéristiques de la pile	Unité	PEMFC	DMFC	DBFC
		H_2/O_2	CH_3OH/O_2	BH_4^-/O_2
Masse moléculaire du combustible M	g.mol^{-1}	2,014	32,042	37,832
Nombre d'électrons engagés n		2	6	8
Potentiel standard E_r^0	V	1,23	1,21	1,64
Énergie spécifique théorique ⁽¹⁾	Wh.kg^{-1}	32 707	6 073	9 295
Efficacité de conversion énergétique ⁽²⁾		0,83	0,92	0,91

Tableau II - Avantages et inconvénients de la pile à combustible à borohydrure direct.

	Avantages propres et Avantages sur les piles à combustible PEMFC et DMFC	Inconvénients propres
Catalyseur à l'anode	Utilisation possible de métaux moins onéreux que le Pt, comme Au, alliages AB ₅ et Ni Réduction de l'hydrolyse du borohydrure avec Au	Coût du Pt Hydrolyse du borohydrure avec formation d'hydrogène et perte d'efficacité Désactivation
Catalyseur à la cathode	Utilisation possible de métaux moins onéreux que le Pt, comme Ag et MnO ₂ Résistance de MnO ₂ à la désactivation causée par la présence du borohydrure (<i>crossover</i>)	Coût du Pt Désactivation du Pt en présence de borohydrure (<i>crossover</i>) et en milieu alcalin
Membrane	<i>Crossover</i> du borohydrure moins néfaste que celui du méthanol de la DMFC	<i>Crossover</i> du borohydrure Coût Résistance limitée
Borohydrure comme combustible	Élimination du problème de stockage de l'hydrogène de la PEMFC	Coût Volume requis trop important
Température de fonctionnement	Meilleures performances à température ambiante que la DMFC	
Produits de réaction	Idéalement, absence de produit gazeux (CO ₂ avec la DMFC)	Traitement nécessaire du NaOH accumulé à la cathode Traitement nécessaire du NaBO ₂ accumulé à l'anode
Pile	Meilleure cinétique de réaction que la DMFC Meilleure performance que la DMFC	Densité de puissance encore trop faible en vue d'une application commerciale (< 500 mW.cm ⁻²)

Les alliages métalliques AB₅ et AB₂

Certains alliages métalliques sont connus pour leur propriété à réagir spontanément avec l'hydrogène pour former des hydrures métalliques. Ces composés sont capables de subir une réaction réversible d'absorption et de désorption de l'hydrogène. A l'adsorption, l'hydrogène gazeux H₂ est stocké dans le métal M : l'hydrure MH se forme par dissociation de H₂. A la désorption, l'hydrogène gazeux H₂ est libéré par le métal M.

Des exemples de composés absorbant l'hydrogène sont les phases de Laves AB₂ ou les composés dérivés de LaNi₅, AB₅ (A est une terre rare ou un métal de transition de début de période ; B est un élément de transition de fin de période ou un élément p, ainsi que les solutions solides à base de magnésium, vanadium ou

palladium). En jouant sur la composition par le jeu de substitutions, il est possible de préparer de très nombreux matériaux (par exemple, M_mNi_{3,55}Al_{0,3}Mn_{0,4}Co_{0,75} où M_m est un composé métallique riche en La avec pour composition en poids 30 % La, 50 % Ce, 15 % Nd et 5 % Pr) dont les propriétés peuvent être ajustées de façon fine pour répondre aux diverses applications.

Avec ce type d'alliages, la capacité stockée à des températures et des pressions proches des conditions ambiantes est souvent supérieure à un atome d'hydrogène par atome métallique, ce qui correspond à une capacité massique de plus de 2 % et une capacité volumique deux fois supérieure à celle de l'hydrogène liquide (- 253 °C).

est l'efficacité anodique réduite due à cette hydrolyse. Les recherches s'orientent donc vers des catalyseurs très actifs pour l'oxydation directe du BH₄⁻, mais inactifs pour son hydrolyse. Au stade actuel des études, les matériaux catalytiques qui sont des candidats évidents pour l'oxydation du BH₄⁻ sont également actifs pour son hydrolyse. C'est pourquoi il est à attendre que ces deux réactions prennent place en parallèle à la surface anodique, ce qui, bien sûr, complique les recherches [9]. Parallèlement, le second objectif des chercheurs est que l'oxydation du BH₄⁻ se fasse directement selon l'équation (8) impliquant huit électrons. Malheureusement, avec la grande majorité des catalyseurs, et particulièrement avec le platine, la réduction du borohydrure est partielle impliquant quatre à six électrons. L'origine de ce nombre réduit d'électrons transférés au cours de l'oxydation est sujet à débat. Deux visions s'opposent : la première relie ce phénomène à l'hydrolyse du BH₄⁻ ; la seconde suggère une complication

de la réaction d'oxydation, ce qui conduirait au transfert de moins de huit électrons. Cette seconde hypothèse est notamment fondée sur l'observation d'espèces partiellement hydrolysées comme BH₃OH⁻, celle-ci pouvant être oxydée transférant six électrons [9]. Avec une réaction à quatre électrons, les performances de la pile sont fortement amoindries (*figure 6*). Le catalyseur idéal doit donc, outre éviter l'hydrolyse du BH₄⁻, l'oxyder en ion borate *via* une réaction impliquant huit électrons. Parmi les catalyseurs étudiés, l'or, sous forme de particules de taille nanométrique, montre un comportement catalytique satisfaisant ces deux critères [12]. Ce résultat est triplement intéressant puisque, en plus de la réalisation des deux premiers objectifs, un troisième objectif est rempli : la réduction du coût de l'électrode anodique de la pile DBFC. En effet, le catalyseur communément utilisé est le platine, or celui-ci est très onéreux et son remplacement intégral est semble-t-il un objectif que l'or peut permettre d'atteindre [12].

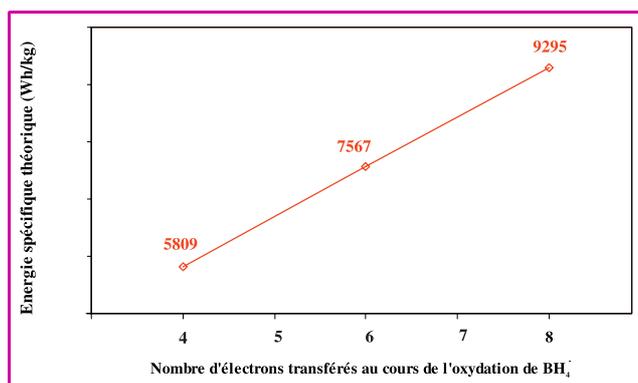
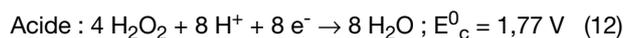


Figure 6 - Évolution de l'énergie spécifique théorique de la pile à borohydrure direct en fonction du nombre d'électrons (4, 6 et 8) transférés au cours de l'oxydation du borohydrure [4].

L'anode est alimentée par une solution aqueuse alcaline de BH₄⁻, le pH basique minimisant l'hydrolyse du combustible. Il est avantageux d'utiliser une solution aqueuse à 10-40 % en masse de NaOH et à 10-30 % en masse de NaBH₄ [9]. Il y a consensus sur le fait que la solution doit être fortement alcaline [14]. Ceci est une première solution à la réduction de la réaction d'hydrolyse. Par ailleurs, pour réduire davantage l'hydrolyse prenant place en présence de catalyseur, il a été proposé l'ajout d'un additif, la thio-urée, connue pour sa capacité à inhiber la formation d'hydrogène [15]. Toutefois, malgré l'apport bénéfique de l'additif contre l'hydrolyse, il est montré que celui-ci ne permet pas d'obtenir une oxydation du BH₄⁻ selon la réaction à huit électrons (8). Les recherches sur le combustible s'orientent surtout vers une optimisation des paramètres de la solution aqueuse alcaline du BH₄⁻.

Les études sur le catalyseur de réduction de l'oxygène à la cathode sont peu nombreuses. Le catalyseur utilisé est généralement le Pt supporté sur carbone. Le problème majeur du catalyseur à la cathode est sa désactivation. En fait, la pile DBFC souffre d'un second problème majeur : le passage au travers de la membrane d'ions BH₄⁻ de l'anode vers la cathode (« crossover »). Ce phénomène est une cause de la perte d'activité du catalyseur [16]. Le seul catalyseur proposé comme alternative au Pt est le MnO₂, qui démontre des capacités intéressantes pour la réduction de l'oxygène [17].

L'oxydant alimentant la cathode est généralement l'oxygène, comme pour les piles PEMFC et DMFC, mais le peroxyde d'hydrogène a aussi été utilisé. Ce dernier composé peut-être réduit soit en milieu alcalin, soit en milieu acide :



En conséquence, le potentiel standard de la pile BH₄⁻/H₂O₂ est respectivement 2,11 V et 3,01 V, impliquant des énergies spécifiques théoriques de 11 960 Wh.kg⁻¹ et 17 060 Wh.kg⁻¹ respectivement. L'utilisation d'un tel oxydant a deux avantages : une énergie spécifique théorique élevée et la possibilité de l'utiliser dans des milieux limités en convection d'air comme les sous-marins [18].

Les membranes polymères existantes sont de deux types : échangeuse d'anions (AEM, « anion exchange membrane ») et échangeuse de cations (CEM, « cation exchange membrane ») [9-10]. Dans la configuration de la pile

à combustible à borohydrure direct, la membrane échangeuse d'anions permet le transport des ions hydroxydes, alors que la membrane échangeuse de cations celle des ions sodium (ou potassium) (figure 5). Généralement, c'est la membrane échangeuse de cations qui est utilisée, plus particulièrement celle nommée Nafion® (commercialisée par la société DuPont) qui est un ionomère perfluoré. L'utilisation de cette membrane de préférence à l'autre a deux raisons : elle est supposée empêcher plus efficacement le passage des ions BH₄⁻ de l'anode vers la cathode (« crossover »), et a une meilleure stabilité chimique et mécanique en milieu fortement alcalin. Le grand problème avec les membranes pour la pile DBFC est le crossover du BH₄⁻. Ceci est vrai pour les deux types de membranes. Ce phénomène réduit l'efficacité de la pile puisque, d'une part, moins de BH₄⁻ sont disponibles à l'anode pour produire de l'électricité et, d'autre part, les BH₄⁻ à la cathode causent la désactivation du catalyseur cathodique. Les travaux sur les membranes ont donc pour objectif d'amoindrir considérablement voire d'empêcher le crossover. Une façon différente d'aborder ce problème a été qu'il n'en soit plus un, puisqu'il a été proposé une alternative : celle de construire une pile sans membrane [9].

L'une des meilleures performances de cette pile à combustible à borohydrure direct (figure 7) reporte une densité de puissance de 290 mW.cm⁻² à 60 °C pour une pile constituée d'une seule cellule [10], et selon les auteurs, les 500 mW.cm⁻² seront sans nul doute atteints très prochainement.

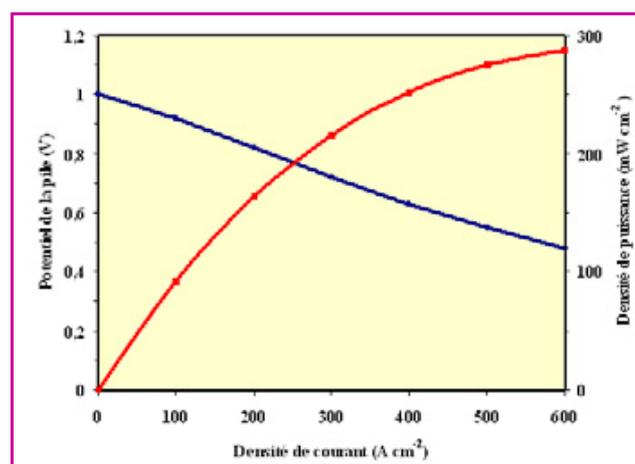


Figure 7 - L'une des meilleures performances de la pile à combustible à borohydrure direct (60 °C) (d'après [10]).

L'initiation récente et le développement rapide des études sur la pile à combustible à borohydrure direct mettent progressivement à jour les défis majeurs que cette technologie doit relever.

Défis majeurs

La technologie DBFC a un fort potentiel dans les applications portables. Toutefois, comme le montrent les orientations prises par la recherche, cette technologie présente des points critiques, qui sont des défis majeurs à relever pour sa commercialisation. Il existe trois problèmes majeurs.

Le premier est le crossover : les ions BH₄⁻ migrent vers la cathode en traversant la membrane, ceci au détriment des performances de la pile. La résolution de ce problème passe par la recherche de membrane hautement sélective,

bloquant les ions BH_4^- tout en permettant la traversée des ions OH^- , mais une solution alternative pourrait être l'absence de membrane (les deux compartiments, anode et cathode, étant isolés). Les ions BH_4^- à la cathode désactivent le catalyseur. C'est pourquoi un catalyseur plus résistant peut être aussi un axe de recherche à privilégier dans le cas où la membrane ne serait pas complètement étanche aux ions BH_4^- .

Le second problème est la relative instabilité du BH_4^- puisque celui-ci s'hydrolyse facilement en présence de certains catalyseurs tels que le platine. Cette réaction parallèle à l'oxydation directe du BH_4^- a une double conséquence : d'une part, le nombre d'électrons transférés de l'anode à la cathode est inférieur à 8, généralement 4 pour les catalyseurs Pt et Ni, et d'autre part, tous les ions BH_4^- ne sont pas consommés pour produire l'électricité, ce qui réduit les performances de la pile. Pour résoudre ce problème, l'étude de (nouveaux) catalyseurs sélectifs, actifs pour l'oxydation directe mais très peu actifs voire inactifs pour l'hydrolyse du BH_4^- , est indispensable.

L'étude de nouveaux catalyseurs, à l'anode comme à la cathode, doit non seulement permettre de trouver une solution à ces deux précédents problèmes, mais aussi de réduire le coût d'une pile DBFC. En effet, le platine qui est le catalyseur principalement utilisé est un métal noble très onéreux ; son remplacement partiel ou intégral permettra de réduire les coûts. Pour exemple, il est deux fois plus cher que l'or, ce dernier ayant démontré une activité anodique intéressante. Par ailleurs, le prix du combustible BH_4^- est élevé, puisque le prix du kW d'électricité obtenu avec la pile DBFC est cent fois plus élevé que celui du kW fourni par la pile H_2/O_2 . Pour que la technologie DBFC soit compétitive, il faudra que le prix de la production du BH_4^- soit réduit conséquemment, par exemple par un facteur 100 pour une application automobile. Une baisse du coût de production du BH_4^- pourra être obtenue par la combinaison de trois facteurs : de nouvelles procédures de synthèse moins coûteuses du NaBH_4 , une production de masse, et un recyclage du produit NaBO_2 .

Outre ces trois problèmes majeurs, d'autres points critiques doivent être résolus :

- Pour l'anode : optimisation des paramètres de la solution aqueuse alcaline de NaBH_4 pour réduire la formation d'hydrogène ; développement de catalyseur résistant à la désactivation (causée par empoisonnement ou par vieillissement) ; réduction du volume du combustible ; traitement de l'accumulation de NaBO_2 .
- Pour la cathode : développement de catalyseur résistant à la désactivation (causée par empoisonnement ou par vieillissement) et étant plus efficace en milieu fortement alcalin ; traitement de l'accumulation du NaOH .
- Pour la pile : puissance de fonctionnement supérieure à $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; design adapté à une maintenance facile du combustible.

Relever tous ces défis, et particulièrement les trois majeurs, est la voie d'accès à la commercialisation en masse de la DBFC. Toutefois, des piles DBFC commencent déjà à être mises sur le marché.

La commercialisation

La pile à combustible à borohydrure direct est une technologie qui, d'un point de vue commercial, n'est qu'à un



Figure 8 - Prototype d'une pile à combustible à borohydrure direct pour la recharge de téléphone portable (Medis [20]).

stade initial de développement, même si des modèles semblent être sur le point d'être commercialisés. MERIT Ltd. (Material and Energy Research Institute Tokyo), inventeur d'une pile à combustible à borohydrure direct [19], affirme être en mesure de commercialiser courant 2006 une pile compacte et puissante pour les ordinateurs portables à un prix compétitif. Cette pile, de dimension $80 \times 85 \times 3 \text{ mm}$, constituée d'un alliage Ni comme anode et d'une membrane conventionnelle, fournit une puissance de 20 W. De plus, l'institut affirme avoir construit une petite pile prototype ($20 \times 20 \times 2 \text{ mm}$) fournissant une puissance de 1 W destinée aux téléphones portables. Par ailleurs, la société Medis a commencé la commercialisation de sa pile DBFC (figure 8), qui ne comporte pas de membrane et où le platine à la cathode a été intégralement remplacé. Par ailleurs, la société avance qu'elle travaille aussi à son élimination à l'anode. La pile a pour dimension maximale $80 \times 55 \times 35 \text{ mm}$ et pour masse, une fois pleine, 150 g. Elle est destinée dans un premier temps à des applications militaires [20].

Conclusion

La pile à combustible à borohydrure direct est une technologie qui présente un fort potentiel pour des applications portables. Sur la base des nombres relativement restreints d'équipes de chercheurs et d'années de recherches consacrées à cette pile, en comparaison aux piles PEMFC et surtout DMFC, elle peut être considérée comme la dernière née des piles à combustible. Sans nul doute, la multiplication des laboratoires et centres de recherche s'investissant et l'accélération conséquente des travaux permettront de résoudre les quelques mais sérieux problèmes auxquels la pile DBFC fait face. Ses performances actuelles sont prometteuses, ce qui ne peut qu'encourager l'élan scientifique pour son amélioration. Outre les aspects techniques à améliorer, le coût de production d'une telle pile semble être aujourd'hui un obstacle relativement important pour une commercialisation viable dans les applications portables civiles, même si elle commence à apparaître dans les applications mobiles destinées à un usage militaire.

Références

- [1] Dubois J.-C., Les piles à méthanol direct, *L'Act. Chim.*, déc. 2001, 248, p. 58.
- [2] Millet C., Transport et stockage de l'hydrogène liquide et gazeux, *L'Act. Chim.*, déc. 2001, 248, p. 38.
- [3] Kuk S.T., Wieckowski A., Methanol electrooxidation on platinum spontaneously deposited on unsupported and carbon-supported ruthenium nanoparticles, *J. Power Sources*, 2005, 141, p. 7.
- [4] Wee J.-H., A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and for direct borohydride fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, 155, p. 329.
- [5] Millennium Cell demos fuel cell for notebook PC, *Fuel Cells Bulletin*, 2004, 11, p. 11.
- [6] Millennium, PSA Peugeot Citroën enter next phase, *Fuel Cells Bulletin*, 2004, 3, p. 6.
- [7] Millennium Cell, DaimlerChrysler formalize next phase, *Fuel Cells Bulletin*, 2003, 2, p. 6.
- [8] Manhattan unveils new scooter powerful cell, *Fuel Cells Bulletin*, 2002, 6, p. 3.
- [9] Ponce-de-León C., Walsh F.C., Pletcher D., Browning D.J., Lakeman J.B., Direct borohydride fuel cell, *J. Power Sources*, 2006, sous presse.
- [10] Li Z.P., Liu B.H., Arai K., Suda S., Development of the direct borohydride fuel cell, *J. Power Sources*, 2005, 404-406, p. 648.
- [11] Elder J.P., Hydrogen ionization in the anodic oxidation of the borohydride ion, *Electrochim. Acta*, 1962, 7, p. 417.
- [12] Amendola S.C., Onnerud P., Kelly M.T., Petillo P.J., Sharp-Goldman S.L., Binder M., A novel high power density borohydride-air cell, *J. Power Sources*, 1999, 84, p. 130.
- [13] Wang L., Ma C., Sun Y., Suda S., AB₅-type hydrogen storage alloy used as anodic materials in borohydride fuel cell, *J. Alloys Compd.*, 2005, 391, p. 318.
- [14] Chatenet M., Micoud F., Chainet E., Borohydride direct oxidation kinetics in sodium (hydroxide + borohydride) electrolyte on silver and gold electrocatalysts, 209th ECS Meeting, 2006, www.electrochem.org/meetings/biannual/209/209.htm.
- [15] Atwan M.H., Northwood D.O., Gyenge E.L., Evaluation of colloidal Os and Os-alloys (Os-Sn, Os-Mo and Os-V) for electrocatalysis of methanol and borohydride oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, 30, p. 1323.
- [16] Li Z.P., Liu B.H., Arai K., Asaba K., Suda S., Evaluation of alkaline borohydride solutions as the fuel for fuel cell, *J. Power Sources*, 2005, 126, p. 28.
- [17] Verma A., Jha A.K., Basu S., Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline solution, *J. Power Sources*, 2005, 141, p. 30.
- [18] Choudhury N.A., Raman R.K., Sampath S., Shukla A.K., An alkaline direct borohydride fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant, *J. Power Sources*, 2005, 143, p. 1.
- [19] Direct borohydride fuel cell technology for PCs, *Fuel Cells Bulletin*, 2005, 7, p. 9.
- [20] Medis El Ltd. : <http://www.medistechnologies.com/news.php?op=a&id=39>



U.B. Demirci

Umit Bilge Demirci (auteur correspondant) est chercheur contractuel au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*.

Fatma Gül Boyaci, Tansel Sener et Gamze Behmenyar sont chargés de recherche au Centre de Recherche Marmara en Turquie**.

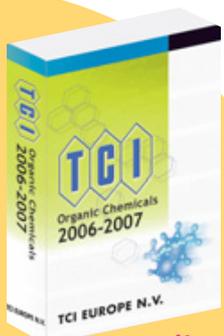
* Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, CNRS UMR 7515, Université Louis Pasteur, ECPM, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2.

Courriel : umit.demirci@ecpm.u-strasbg.fr

** TUBITAK MAM, Centre de Recherche de Marmara, Institut de l'Énergie, Groupe Pile à combustible, PO Box 21, 41470 Gebze Kocaeli, Turquie.

Pour tous nos clients en Europe!

Nous livrons tous nos produits directement de LA BELGIQUE.



TCI Catalogue 2006 - 2007 en Euros

- ✓ 18 000 produits chimiques organiques
- ✓ 1 000 nouveaux produits
- ✓ encore plus de propriétés physiques
- ✓ encore plus de structures chimiques

.... et **DES PRIX PLUS BAS** pour beaucoup d'articles!

Demandez aujourd'hui votre exemplaire!

visitez-nous! **Chemspec Europe 2007 : L9**
27 - 28 juin 2007, Amsterdam



TCI EUROPE N.V.
00 800 46 73 86 67 • +32 (0)3 735 07 00
Fax +32 (0)3 735 07 01
sales@tcieurope.be • www.tcieurope.be
<Head Office>
TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
www.tci-asiapacific.com