

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de génie des procédés

THESE

Présentée pour obtenir le titre de

Docteur de l'université 8 Mai 1945 Guelma

Spécialité : Chimie industrielle



Par

M^{me} Mouna NACEF

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DES PILES A COMBUSTIBLE A ELECTROLYTE POLYMERE SOLIDE PEMFC

Soutenue publiquement le 30 avril 2012 devant le Jury composé de :

Mr. Hamid SATHA	Prof.	U. Guelma	Président
Mr. Abed Mohamed AFFOUNE	Prof.	U. Guelma	Rapporteur
Mr. Mohamed El Hadi SAMAR	Prof.	U. Annaba	Examineur
Mr. Rochdi KHERRAT	Prof.	U. Annaba	Examineur
Mr. Abderrafik NEMAMCHA	MCA.	U. Guelma	Examineur

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été menés au laboratoire : d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux de l'université de Guelma.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse le Pr. Abed Mohamed AFFOUNE pour la confiance et la liberté qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour toutes les heures qu'il a consacrées à diriger cette recherche de manière perfectionnée et minutieuse.

Je tiens à remercier le directeur du laboratoire et les enseignants membres de ce laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à ma thèse.

Je remercie le professeur Hamid SATHA qui m'a fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Je suis reconnaissante à Messieurs Mohamed El Hadi SAMAR, et Rochdi KHERRAT d'avoir bien voulu se déplacer pour participer au jury de soutenance. Je leur exprime ma gratitude pour le temps consacré à lire et à juger mon travail. Je tiens également à remercier Mr Abderrafik NEMAMCHA pour l'effort consenti à juger mon travail.

J'adresse également mes remerciements à mes amies et enseignantes à l'université de Guelma Y. Boulmouk et K. Belguidoum pour toutes les heures qu'elles ont consacré à la relecture du document final.

Je remercie mon frère Sami Nacef pour l'aide qu'il m'a prodiguée quant à la traduction de la publication en anglais.

Une thèse se construit sur des rencontres et des échanges. Je remercie M Chelaghmia M. L, doctorant travaillant sur l'électrooxydation des alcools sur catalyseurs élaborés, pour les discussions éclairées que nous avons eu.

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille et plus particulièrement mon époux pour son soutien sans failles.

J'oublie sûrement certaines personnes qui par un geste ou une discussion ont apporté bien plus que l'acte, qu'ils reçoivent encore une fois mes sincères remerciements.

A mon fils Khalil Mohamed Adnane

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS -----	3
TABLE DES MATIERES -----	5
LISTE DES FIGURES-----	I
LISTE DES TABLEAUX-----	IV
LISTE DES ABBREVIATIONS-----	V
INTRODUCTION GENERALE -----	1
CHAPITRE I -----	4
GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE -----	4
1. Introduction-----	5
2. Effet de serre et ses conséquences -----	5
3. Les piles à combustible -----	7
3. 1. Bref historique des piles à combustible-----	7
3. 2. Différents types de piles à combustible-----	8
4. La pile à combustible à méthanol direct DMFC -----	9
4. 1. Principe de fonctionnement de la DMFC-----	10
4. 2. Avantages et inconvénients de la pile à combustible à méthanol direct -----	11
5. Statistiques des travaux publiés sur les DAFCs-----	11
6. Conclusion-----	15
7. Références du chapitre I -----	16
CHAPITRE II -----	20
ETUDE THERMODYNAMIQUE DES PARAMETRES DES PILES A COMBUSTIBLE A ALCOOL DIRECT-----	20
1. Introduction et but de cette partie -----	21
2. Faisabilité de l'augmentation de la température opératoire de la PAC-----	21
3. Synthèse bibliographique des études thermodynamiques des PAC-----	22
4. Propriétés des alcools utilisés-----	30
4. 1. Propriétés physico-chimiques -----	30
4. 2. Toxicité des alcools -----	33
5. Etude des paramètres des piles à combustible -----	34
5. 1. Les bases thermodynamiques des piles à combustible -----	34
5. 2. Paramètres des piles à combustible dans les conditions standards -----	38
5. 2. 1. Le rendement réversible théorique -----	38
5. 2. 2. La force électromotrice à l'équilibre -----	40
5. 2. 3. L'énergie spécifique et la densité d'énergie-----	41
5. 3. Evolution des paramètres des piles à combustible avec la température -----	43
5. 3. 1. L'application dans un scénario réel d'automobile -----	43
5. 3. 2. Variation de l'enthalpie et de l'entropie avec la température -----	45
5. 3. 3. Variation de l'énergie libre -----	47
5. 3. 4. Le rendement réversible théorique des piles à combustible et le rendement de la machine de Carnot -----	48
5. 3. 5. Variation de la force électromotrice avec la température -----	54
5. 3. 6. Variation de l'énergie spécifique -----	55
6. Discussion -----	56
7. Conclusion-----	61
8. Références du chapitre II -----	62
CHAPITRE III -----	66
DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET ETUDE DE L'ELECTROLYTE SUPPORT -----	66

1. Dispositif expérimental -----	67
1. 1. Les électrodes -----	67
1. 1. 1. L'électrode de référence-----	67
1. 1. 2. L'électrode de travail -----	68
1. 1. 3. La contre électrode (auxiliaire) -----	69
1. 2. L'électrolyte support-----	69
1. 3. La cellule électrochimique-----	69
1. 4. Le potentiostat -----	70
1. 5. La voltampérométrie-----	70
2. Mode opératoire général-----	71
2. 1. Préparation des solutions-----	71
2. 2. Dégazage de la solution -----	72
2. 3. Variation de la température-----	72
2. 4. Précautions particulières pour l'électrode de référence -----	72
2. 5. Préparation de l'électrode de travail-----	72
2. 5. 1. Traitement chimique de l'électrode de travail -----	73
2. 5. 2. Traitement électrochimique de l'électrode de travail-----	73
2. 6. Calcul de la surface électrochimique-----	75
3. Etude de l'électrolyte support-----	76
3. 1. Justification du milieu alcalin -----	76
3. 2. Influence de la vitesse de balayage-----	79
3. 3. Influence de la concentration-----	80
3. 4. Influence de la température-----	81
4. Conclusion-----	82
5. Références du chapitre III -----	83
CHAPITRE IV-----	85
ETUDE DE L'ELECTROOXYDATION DES ALCOOLS DE C1 A C5.-----	85
1. Synthèse bibliographique de l'électrooxydation des alcools-----	86
2. Etude de la cinétique de réaction d'électrooxydation des alcools-----	98
2. 1. L'électrooxydation du méthanol -----	98
2. 1. 1. Voltampérométrie de l'électrooxydation du méthanol-----	98
2. 1. 2. Effet de la concentration de l'électrolyte -----	99
2. 2. L'électrooxydation des alcools de C2 à C5 -----	102
2. 3. Effet de la concentration des alcools de C1 à C5 sur leur électrooxydation -----	105
2. 3. Effet de la température sur l'électrooxydation des alcools de C1 à C5 -----	108
3. Discussion -----	111
4. Conclusion-----	116
5. Références du chapitre IV -----	117
CHAPITRE V-----	123
ETUDE DE L'ELECTROOXYDATION DE QUELQUES MELANGES D'ALCOOLS -----	123
1. Revue bibliographique des mélanges de combustibles dans les piles à combustible -----	123
2. Procédure expérimentale -----	125
3. Etude de l'électrooxydation des mélanges d'alcools-----	125
3. 1. Influence de la température sur l'électrooxydation des mélanges d'alcools -----	125
3. 1. 1. Mélange méthanol-éthanol-----	126
3. 1. 2. Mélange méthanol-propan-2-ol -----	127
3. 1. 3. Mélange éthanol-propan-2-ol -----	128
3. 2. Influence des proportions du méthanol et éthanol sur l'électrooxydation du mélange-----	129
4. Discussion -----	131
5. Conclusion-----	132
6. Références du chapitre V -----	133
CONCLUSION GENERALE -----	134
ANNEXES-----	138

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Evolution des émissions de CO ₂ [5]	5
Figure I.2. Elévation de la température atmosphérique globale au cours des années [5].....	6
Figure I.3. Consommation mondiale de pétrole [5].	7
Figure I.4. Revue historique des piles à combustible, [13].	8
Figure I.5. Diagramme général de fonctionnement d'une pile à méthanol direct.....	10
Figure I.6. Nombre de références trouvées dans la base de données 'SCOPUS', [66] et en utilisant une combinaison des mots 'fuel' et 'cell' dans le champ 'all fields' et le nom du pays dans le champ 'affiliation'. Le 14 janvier 2011.	14
Figure I.7. Nombre de références en rapport avec les piles à combustible à alcool direct. Références trouvées dans la base de données 'SCOPUS' et en utilisant une combinaison des mots 'fuel', 'cell' et 'alcohol' dans le champ 'all fields' et le nom du pays dans le champ 'affiliation'. Le 14 janvier 2011.	14
Figure I.8. Evolution du nombre de travaux dédiés aux piles à combustible au cours des dernières années en Algérie. Issu de la base de données SCOPUS. Le 14 janvier 2011.....	15
Figure II.1. Influence de la température sur la force électromotrice de différentes piles à combustible [31].	23
Figure II.2. Comparaison entre les rendements d'une pile à combustible système H ₂ /O ₂ et la machine de Carnot [33].	25
Figure II.3. Rendement réversible d'une pile à combustible isothermale et isentropique fonctionnant avec l'hydrogène comme combustible, [42].	28
Figure II.4. Schéma général de conversion dans une pile à combustible.	38
Figure II.5. Diagrammes de phase a : de l'eau, b : du méthanol et c : de l'éthanol, [58].....	44
Figure II.6. Chaleur spécifique de la réaction d'oxydation du méthanol et de l'hydrogène en fonction de la température.	47
Figure II.7. Variation de l'énergie libre pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène et des alcools dans l'oxygène. La courbe du pentan-1-ol n'est pas complète à cause du manque de données....	48
Figure II.8. Rendements réversibles des piles à combustible alimentées avec l'hydrogène et les alcools aliphatiques de C1 à C5, comparés au rendement de la machine de Carnot	49
Figure II.9. Relation de la fonction $[\Delta HR(T) - TL \Delta SR(T)] / \Delta HR(T)$ avec la température. La fonction correspond au rendement réversible théorique pour le système H ₂ /O ₂ . Avec TL = 300 K [40]. ..	50
Figure II.10. Comparaison des rendements réversibles théoriques fournis par les isomères du propanol et du butanol	51
Figure II.11. Variation en fonction de la température de l'énergie libre-▲-, l'enthalpie -■- et T ΔS -●- de la réaction pour les isomères des alcools C3 : a/propan-1-ol, b/ propan-2-ol et C4 : c/ butan-1-ol, d/ butan-1-ol, e/2-methylpropan-1-ol, f/2-methylpropan-2-ol.	52
Figure II.12. Comparaison entre les rendements réversibles théoriques des piles à alcool et à hydrogène, en supposant qu'il ne dépasse pas 100%.	53
Figure II.13. La force électromotrice des piles à combustible alimentées avec l'hydrogène et les alcools à basse masse moléculaire.....	54
Figure II.14. L'énergie spécifique des piles à combustible alimentées avec les alcools de C1 à C5 et celle de l'hydrogène.	55
Figure III.1. Schéma d'une électrode au calomel, [1].	68
Figure III.2. Schéma de l'électrode de travail élaborée au laboratoire	68
Figure III.3. Schéma représentatif de la cellule électrochimique et ses différents composants	70
Figure III.4. Variation du potentiel en fonction du temps.	70
Figure III.5. Voltampérogramme du platine dans une solution 0,5 M H ₂ SO ₄ à 25°C. Vitesse de balayage 50mVs ⁻¹ , [5].....	74

Figure III.6. Voltampérogramme du platine dans une solution 0,5 M H ₂ SO ₄ à 25°C après une série de balayages cycliques. Vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹ , [5].....	74
Figure III.7. Schéma représentatif de l'adsorption des atomes d'hydrogène sur la surface de platine. .	75
Figure III.8. Diagramme E/pH du carbone, [18].	77
Figure III.9. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans 0,1 M NaOH. Vitesse de balayage 50 mV s ⁻¹	78
Figure III.10. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans 0,1 M NaOH à différentes vitesses de balayage, T 25°C.....	79
Figure III.11. Relation entre l'intensité des pics de réduction des oxydes et d'adsorption de l'hydrogène et la racine carrée de la vitesse de balayage ; a). Relation entre le potentiel des pics de réduction des oxydes et d'adsorption de l'hydrogène et la vitesse de balayage ; b). Données issues de la figure III. 10.....	80
Figure III.12. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans plusieurs solutions de NaOH. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ . Température : 25°C. L'encart représente la charge libérée pour la réduction des oxydes de platine en fonction de la concentration.	81
Figure III.13. Densité du pic de courant de réduction des oxydes de platine en fonction de la température ; a) et la charge consommée pour la réduction des oxydes de platine en fonction de la température ; b), dans une solution NaOH 0,1 M. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹	82
Figure IV.1. Nombre de références trouvées en utilisant le moteur de recherche de www.sciencedirect.com. La combinaison de mots utilisés 'fuel' et 'cell' dans le champ 'all fields' et le nom de chaque alcool dans le champ. 'abstract ' le 14 janvier 2011.	86
Figure IV.2. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans une solution de 0,1 M NaOH en présence (—) et en absence de (- - -) 0,5 M méthanol. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ . Température : 25°C.	99
Figure IV.3. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine d'une solution à 0,25 M méthanol et à différentes concentrations de NaOH. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ , température : 25°C.	100
Figure IV.4. Variation du potentiel de début d'oxydation ; E _d et du potentiel du pic de courant ; E _p des voltampérogrammes d'électrooxydation du méthanol en fonction de la concentration de NaOH. Valeurs issues de la figure IV.3.....	101
Figure IV.5. Voltampérogramme de l'électroxydation du méthanol 0,5 M dans une solution de NaOH à 0,1 M et 0,5 M sur platine. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ . Température : 25°C.	102
Figure IV.6. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans une solution à 0,1 M NaOH en présence (—) et en absence (- - -) de 0,5 M des alcools de C2 à C5 : a) éthanol, b) propan-1-ol, c) propan-2-ol, d) butan-1-ol et e) pentan-1-ol. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ , température : 25°C.	103
Figure IV.7. Le rapport R _i en fonction des alcools, valeurs issues des voltampérogrammes de la figure IV.6.....	104
Figure IV.8. Voltampérogrammes de l'électroxydation de différentes concentrations des alcools de C1 à C5 dans NaOH 0,1 M sur platine : a) méthanol, b) éthanol, c) propan-1-ol, d) propan-2-ol, e) butan-1-ol et f) pentan-1-ol. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ . Température : 25°C.....	106
Figure IV.9. Structure spatiale du propan-1-ol ; a) et propan-2-ol ; b). Source : www.chemspider.com	107
Figure IV.10. Voltampérogrammes de l'électroxydation de 0,25 M d'alcool de C1 à C5 dans 0,1 M NaOH sur platine : a) méthanol, b) éthanol, c) propan-1-ol, d) propan-2-ol, e) butan-1-ol et f) pentan-1-ol. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ . Température : 25°C. L'encart de a) représente la variation le rapport R _i en fonction de la température. L'encart de d) représente la variation de la densité de courant en fonction de la température à bas potentiel.	110
Figure IV.11. Voltampérogramme de l'électroxydation de 0,5 M méthanol, éthanol, propa-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol dans 0,1 M NaOH sur platine pur. Vitesse de balayage : 50 mVs ⁻¹ , température : 25°C. L'encart représente le potentiel du pic aller en fonction du nombre de carbones dans les alcools primaires.....	112

Figure IV.12. Densité de courant du pic aller de l'électrooxydation des alcools ; a) et début d'oxydation des alcools ; b) en fonction de la concentration. Densité de courant du pic aller de l'électrooxydation des alcools ; c) et début d'oxydation des alcools ; d) en fonction de la température.	113
Figure IV.13. Rapport des densités des pics aller et retour de l'électrooxydation des alcools à 25°C dans 0,1 M NaOH en fonction de la concentration ; a). Rapport des densités des pics aller et retour de l'électrooxydation de 0,25 M d'alcool dans 0,1 M NaOH en fonction de la température ; b).	114
Figure IV.14. Charge libérée pour l'électrooxydation des alcools en fonction de la température.....	115
Figure V.1. Voltampérométrie cyclique de l'électrooxydation du méthanol, éthanol et méthanol+éthanol sur électrode de platine : a) à 25°C, b) à 55°C. Vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	126
Figure V.2. Voltampérométrie cyclique de l'électrooxydation du méthanol, propan-2-ol et méthanol+propan-2-ol sur électrode de platine : a) à 25°C, b) à 55°C. Vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	127
Figure V.3. Voltampérométrie cyclique de l'électrooxydation de l'éthanol, propan-2-ol et éthanol+propan-2-ol sur électrode de platine à : a) 25°C, b) 55°C. Vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹	128
Figure V.4. Voltampérométrie cyclique de différents mélanges méthanol+éthanol sur électrode de platine à 25°C. Vitesse de balayage 50 mVs ⁻¹ . La concentration totale en alcools est 0,5 M.....	130

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Différents types de piles à combustible : Caractéristiques, performances et applications, [1,12, 14].....	9
Tableau II.1. Comparaison des valeurs du facteur de corrélation dans le cas d'un ajustement polynomial au deuxième et troisième degré.....	24
Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques de quelques alcools [47].	30
Tableau II.3. Indices de toxicité des alcools étudiés, [47].....	34
Tableau II.4. Calculs thermodynamiques de la variation de l'enthalpie standard de la réaction, la variation de l'entropie standard de la réaction et la variation de l'énergie libre de la réaction des piles à combustible alimentées en hydrogène et en alcool.....	37
Tableau II.5. Paramètres des piles à combustible associés à l'électrooxydation de l'hydrogène et des alcools dans les conditions standards.	42
Tableau II. 6. Estimation du rendement réversible théorique et de l'erreur commise si on applique un scénario réel de fonctionnement d'une pile à combustible à méthanol et à éthanol.....	45
Tableau II.7. Pertinence du combustible ' le total le plus élevé est le combustible le plus pertinent' ...	59
Tableau III.1. Cations et anions constituant les principaux électrolytes supports en électrochimie minérale.	69
Tableau III.2 : Caractéristiques des différents produits utilisés dans la partie expérimentale.....	71
Tableau IV.1 : Résumé des études les plus pertinentes relatives à l'électrooxydation des alcools en milieu alcalin pour application pile à combustible.....	97
Tableau IV.2. Calcul de la charge maximale libérée lors de l'électrooxydation des alcools ($-0,6 \text{ V} < E < 0,0 \text{ V}$) en fonction de la température.....	115
Tableau V.1. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation du méthanol, éthanol et méthanol+éthanol à 25 et 55°C.....	126
Tableau V.2. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation du méthanol, propan-2-ol et méthanol+propan-2-ol à 25 et 55°C.....	127
Tableau V.3. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation de l'éthanol, propan-2-ol et éthanol+propan-2-ol à 25 et 55°C.....	129
Tableau V.4. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation de différents mélanges méthanol+éthanol à 25.....	130

LISTE DES ABBREVIATIONS

AFC	Pile à combustible alcaline
Ag	La surface géométrique, cm ²
Ar	La surface électrochimique, cm ²
C_p_i	Chaleur spécifique pour l'espèce <i>i</i> à pression constante, J mol ⁻¹ K ⁻¹
d	Densité du combustible, kg m ⁻³
DAFC	Pile à combustible à alcool direct
DMFC	Pile à combustible à méthanol direct
DOFC	Pile à combustible à oxydation direct
E_d	Potentiel de début d'oxydation
E_{pA}	Potentiel du pic de courant dans le balayage aller
E_{pR}	Potentiel du pic de courant dans le balayage retour
fem	Force électromotrice, V
F	Constante de Faraday, 96485,3415 C mol ⁻¹
F_R	Facteur de rugosité
I_{pA}	Densité de courant du pic aller, mA cm ⁻²
I_{pR}	Densité de courant du pic retour, mA cm ⁻²
L_v_a	Chaleur latente de vaporisation de l'alcool, J mol ⁻¹
L_v_w	Chaleur latente de vaporisation de l'eau, J mol ⁻¹
M	Poids moléculaire, g mol ⁻¹
MCFC	Pile à combustible à carbonates fondus
n	Nombre de carbone dans l'alcool
n_e	Nombre d'électrons impliqués dans la réaction globale
PAC	Pile à combustible
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique
PEMFC	Pile à combustible à membrane électrolyte solide
Q_{in}	Chaleur donnée au système, J
Q_{rejetée}	Chaleur récupérée avec un système de cogénération, J
R_i	Rapport entre la densité de courant du pic aller et retour
R²	Facteur de corrélation
R	Constante des gaz parfaits, J mol ⁻¹ K ⁻¹

SOFC	Pile à combustible à oxyde solide
T	Température de la pile, K
T_{eb_a}	Température d'ébullition des alcools, K
T_{eb_w}	Température d'ébullition de l'eau, K
T_h	Température haute de la chaleur cédée à la machine, K
T_l	Température basse de la chaleur prise à la machine, K
VC	Voltampérométrie cyclique
v	Vitesse de balayage, mV s ⁻¹
W	Energie spécifique, kWh kg ⁻¹
W_e	Densité d'énergie, kWh m ⁻³
W_{elec}	Travail électrique, kJ mol ⁻¹
W_{out}	Travail effectué par le système, kJ mol ⁻¹

Lettres Greques

ε	Rendement réversible de la pile
ε_{idéal}	Rendement réversible théorique d'après la référence [38] du chapitre III
ξ	Coefficient stoechiométrique des réactifs et produits
ΔC_{p,r}	Variation de la chaleur spécifique de la réaction, J mol ⁻¹ K ⁻¹
ΔE	Différence de potentiel, V
ΔG^o_r	Variation de l'énergie libre standard de la réaction, kJ mol ⁻¹
ΔH^o_r	Variation de l'enthalpie standard de la réaction, kJ mol ⁻¹
ΔH^o_{f(i)}	Enthalpie standard de formation de l'espèce <i>i</i> , kJ mol ⁻¹
ΔS^o_r	Variation de l'entropie standard de la réaction, J k ⁻¹ mol ⁻¹
η_{anode}	Polarisation anodique, V
η_{cathode}	Polarisation cathodique, V

INTRODUCTION GENERALE

Face aux enjeux énergétiques et environnementaux, les piles à combustibles suscitent beaucoup d'espoir. Leur développement a connu plusieurs cycles d'intérêt et de désintérêt. A chaque fois qu'il y'a eu un renouveau dans l'attention accordée aux piles à combustible, cette attention a été entretenue par les avancées scientifiques majeures ou bien dictée par des impératives économiques ou politiques.

Les PEMFCs et DMFCs alimentées en hydrogène et méthanol, respectivement sont les plus adaptées pour l'application automobile et portable. Le secteur automobile très gourmand en énergie est pointé du doigt quant aux taux de pollutions générées comparé avec d'autres secteurs également pollueurs tels que l'industrie ou l'agriculture. L'évolution exponentielle que vit le secteur des appareils portables (téléphone, microordinateur, etc.), font que les PEMFCs et DMFCs profitent d'un engouement de la part de la communauté scientifique elle-même encouragée et subventionnée par les grandes industries.

Les combustibles utilisés dans les deux types de piles à combustible présentent des avantages mais également des inconvénients qui pour certains sont difficiles à surmonter en l'occurrence ; la difficulté de stocker et distribuer l'hydrogène ou la toxicité et la volatilité du méthanol. D'autres combustibles pour le remplacement du méthanol ont été prospectés parmi lesquels les alcools, les glycols et les acides. Une question se pose d'elle-même, quel est le combustible le plus approprié ?

Afin de donner des éléments réponse ce travail propose une étude théorique dans laquelle, les performances des piles à combustible à hydrogène et à alcool, sont calculées en se basant sur des données thermodynamiques. L'étude couvre un large intervalle de température qui s'étend de la température standard à 1000 K. Les alcools concernés sont ceux ayant un nombre de carbones allant de 1 à 6 incluant certains isomères. Une étude cinétique de l'électrooxydation des alcools a été suivie par les techniques voltampérométriques afin de compléter l'étude théorique. Un nombre très limité de chercheurs a abordé l'idée de mélanger des composés organiques pour alimenter les piles à combustible. Ainsi, une investigation de la cinétique d'électrooxydation de quelques mélanges d'alcools a été conduite.

Cette thèse comprend deux parties la première concerne l'étude thermodynamique des performances des piles à combustibles à hydrogène et à alcool, la seconde partie qui est expérimentale traite de l'électrooxydation des alcools et des mélanges d'alcool sur platine.

Le premier chapitre consiste en un rapport général sur les piles à combustible où une attention particulière a été portée aux DAFCs (piles à combustible à alcool direct). Une subtile synthèse statistique démontre l'importance accordée par la communauté scientifique à

cette alternative énergétique à travers le monde et place de cette manière ce travail dans un contexte d'évolution internationale.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des paramètres des piles à combustible à alcool direct comparés à ceux de la pile à hydrogène sur un large intervalle de température. Une revue bibliographique des travaux effectués dans le domaine des calculs thermodynamique illustre bien le manque de données effectives concernant les performances des piles à alcool direct particulièrement à des températures supérieures à la température standard. Les paramètres en question sont : le rendement réversible théorique, la force électromotrice, la densité d'énergie et l'énergie spécifique. Les alcools concernés ont de un à six carbones. L'étude de l'influence de la position de la fonction alcool ainsi que de la structure de l'alcool sur ces paramètres a été conduite pour les isomères du propanol ainsi que pour ceux du butanol.

Le troisième chapitre est une rétrospective des méthodes électrochimiques utilisées, le mode opératoire suivi ainsi qu'une étude électrochimique de l'électrolyte.

Après une revue élaborée des principaux travaux scientifiques portant l'électrooxydation des alcools sur des électrodes à base de platine ; le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la cinétique d'électrooxydation du méthanol, éthanol, isomères du propanol, butan-1-ol et pentan-1-ol sur platine en milieu alcalin. L'influence des différents paramètres opératoires sur la performance du combustible est évaluée par voltampérométrie cyclique. Cette dernière partie est une étape incontournable pour toute conception future de pile à combustible.

Suite aux résultats obtenus au quatrième chapitre, l'électrooxydation de mélanges binaires des trois alcools (méthanol, éthanol et propan-2-ol) a été entreprise sur platine.

Les cinq chapitres sont à la fin clôturés par une conclusion générale où, les principaux résultats sont mis en exergue.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES PILES A COMBUSTIBLE

Ce chapitre rapporte la problématique environnementale liée au transport et désigne entre autres les piles à combustible comme l'une des solutions pour pallier aux émissions gazeuses. A cet effet, un bref historique placera l'évolution des piles à combustible sur une échelle de variations géopolitiques. Une revue globale des piles à combustible à alcool direct, en plus d'une rétrospective statistique de l'ensemble des travaux effectués dans le domaine des piles à combustible à alcool direct de par le monde permettra de mieux cerner l'intérêt des différents pays pour cette filière environnementale.

1. Introduction

De nos jours, la crise énergétique et la pollution environnementale sont devenues un grand problème pour les humains [1]. Le dernier rapport présenté par le Panel International sur Le Changement Climatique (IPCC) exprime le consensus de la communauté scientifique internationale travaillant sur l'évolution du climat [2]. Même si certaines incertitudes liées à la complexité du système climatique existent [3, 4], les émissions de gaz à effet de serre, et notamment le dioxyde de carbone (CO_2), figure I.1, particulièrement par le secteur du transport et de l'industrie ; expliquent la hausse des températures observées à l'échelle du globe au cours des dernières décennies.

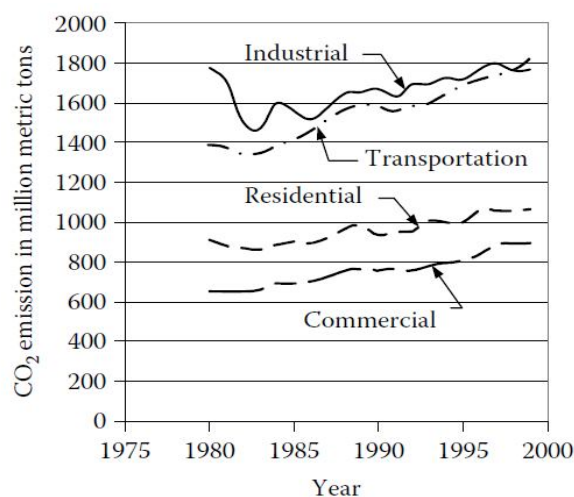


Figure I.1: Evolution des émissions de CO_2 [5]

2. Effet de serre et ses conséquences

L'effet de serre est un phénomène naturel et essentiel à la vie sur la planète terre, sans lui l'atmosphère serait trop froide pour supporter une quelconque vie à sa surface.

L'utilisation massive des combustibles fossiles notamment, dans le transport ou l'industrie, la diminution de la couverture forestière principalement pour gagner des surfaces agricoles [6] ainsi que des phénomènes de moindre envergure tel que l'élevage de bovins mènent à une production de gaz à effet de serre qui augmente crescendo, depuis plusieurs décennies. Ces gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, le méthane ou le protoxyde d'azote sont opaques au rayonnement infrarouge que la terre réémet vers l'atmosphère. Ces rayonnements quitteraient l'atmosphère terrestre s'ils n'étaient pas bloqués par les gaz à effet de serre mais également par

les particules fines émises résultant de l'activité humaine. Ces particules fines sont en plus responsables de l'assombrissement constaté sur la surface de la terre (atmospheric brown clouds (ABC)) [7].

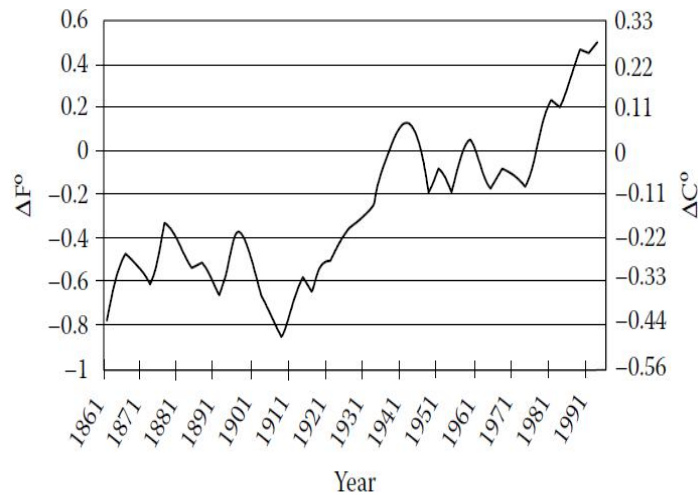


Figure I.2. Elévation de la température atmosphérique globale au cours des années [5].

Il existe des indicateurs sérieux, témoignant du réchauffement de la terre durant les dernières centaines d'années [8-10] ; la température ayant augmenté de 1 à 5°C, selon les régions, durant le dernier centenaire [11], figure I.2. Il est prévu une augmentation de la température de 0,9 à 2,4°C [7, 12], selon le scénario choisi pour la modélisation du changement climatique, pour les 50 prochaines années. L'utilisation des combustibles fossiles est pointée du doigt ; depuis l'ère industrielle, une élévation ininterrompue de la température a été observée à cause de l'augmentation de la consommation effrénée des sources d'énergie fossile (pétrole notamment, figure I.3), dans les transports et l'industrie. Il est remarquable de noter que l'augmentation de la consommation mondiale en pétrole évolue dans le même sens que l'augmentation de la température globale et les émissions de CO₂.

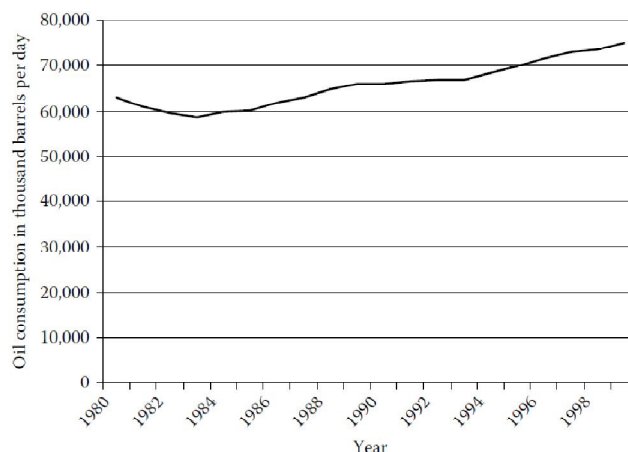


Figure I.3. Consommation mondiale de pétrole [5].

Se basant sur les différents rapports du Groupe Intergouvernemental d'Etude du Climat (GIEC) et du Panel International sur Le Changement Climatique, les différents gouvernements se sont mis d'accord quant à la nécessité de protéger notre environnement en réduisant les émissions de gaz à effet de serre. Un protocole a été adopté en décembre 1997 à l'issue de la conférence de Kyoto. Les états signataires s'engageaient à travers ce protocole à lutter contre l'effet de serre en réduisant entre 2008 et 2012 leurs émissions de gaz à effet de serre de 5,2 % par rapport au niveau de 1990. Plusieurs solutions sont envisagées, notamment l'investissement dans les énergies renouvelables telles que l'éolienne, l'énergie photovoltaïque et les piles à combustible. Ces dispositifs permettent, de plus, de localiser le système de génération ; plus proche du consommateur pour éviter les déperditions.

3. Les piles à combustible

La pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie d'une réaction chimique en électricité et en chaleur. Elle utilise un combustible : l'hydrogène (dans le cas de la PEMFC, par exemple) et un oxydant : l'oxygène présent dans l'air. Au cours de cette réaction l'eau produite est évacuée. Contrairement aux piles de première et deuxième génération qui s'épuisent, la pile à combustible continue à produire de l'électricité tant qu'elle est alimentée en combustible. Le principal attrait des piles à combustible est de donner un meilleur rendement que celui des conventionnelles machines thermomécaniques car elles n'utilisent pas la combustion comme mode de conversion de l'énergie.

3. 1. Bref historique des piles à combustible

Les débuts des piles à combustible remontent au 19^{ème} siècle [13]. La réaction inverse de celle qui a lieu dans une pile à combustible ; la décomposition de l'eau en hydrogène et oxygène

en utilisant l'électricité (l'électrolyse de l'eau) a été découverte quelques années avant les piles à combustible en 1800. Quelques décades plus tard ; en 1838, le principe de base de la pile à combustible a été découvert, par un scientifique Suisse, Christian Friedrich Schönbein. Un an après, Sir William Grove développa la première pile à combustible basée sur l'électrolyse inverse de l'eau. Plusieurs scientifiques se sont succédés afin d'apporter quelques développements dans les piles à combustible mais sans trop d'engouement. De 1933 à 1939, Thomas Francis Bacon a commencé ses recherches sur la pile alcaline qui convertissait l'hydrogène et l'oxygène directement en électricité suivant un processus électrochimique. Suite aux avancées réalisées, Pratt & Witheney ont fait l'acquisition de son brevet pour l'utiliser dans les vols spatiaux. A partir de 1970, des améliorations considérables ont été enregistrées quant à la performance des piles à combustible. A titre d'exemple : le rendement de pile à acide phosphorique a atteint 45%, celui des piles à oxyde solide 50% et la pile à carbonates fondus 60%. En 1990, le Jet Propulsion Laboratory de la NASA en conjonction avec l'université du sud de la Californie ont développé une pile qui fonctionne au méthanol.

D'autres scientifiques, qui ont participé à l'essor des piles à combustible, sont indiqués sur la figure I.4.

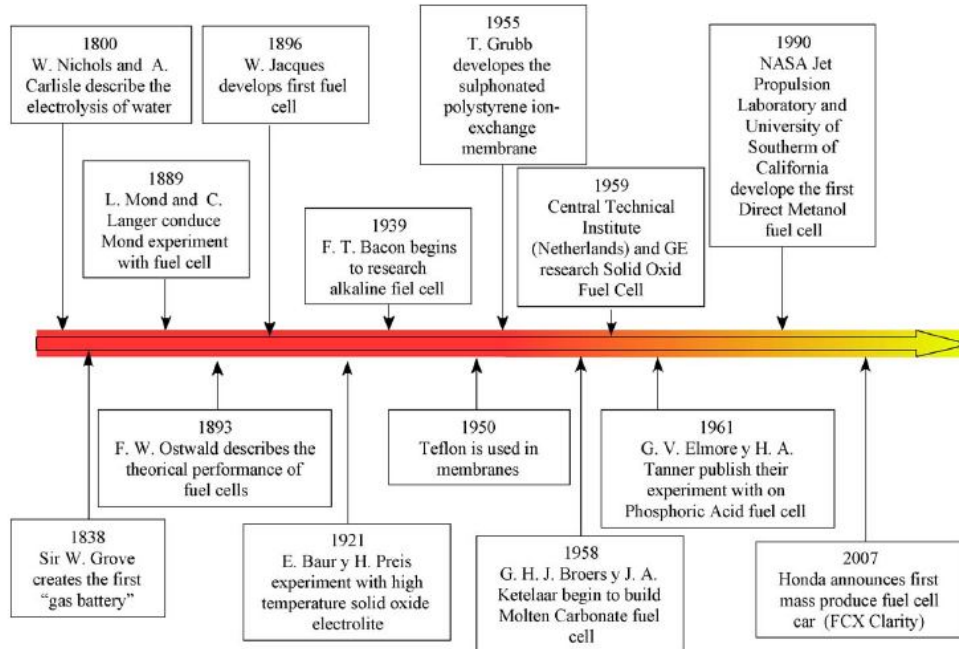


Figure I.4. Revue historique des piles à combustible, [13].

3. 2. Différents types de piles à combustible

Les piles à combustible sont distinguées par leur température de fonctionnement et sont généralement classées sur la base de l'électrolyte utilisé. Le tableau I.1 résume leurs principales

caractéristiques [12]. Il existe cinq types de piles à combustible : la pile à combustible alcaline (AFC), la pile à combustible à membrane polymère (PEMFC) dans laquelle peut être incluse la catégorie des piles à alcool direct (DAFC), la pile à combustible à acide phosphorique (PAFC), la pile à combustible à carbonate fondu (MCFC) et enfin la pile à combustible à oxyde solide (SOFC). Ces piles à combustible diffèrent par leur composition et sont actuellement à différents stades de développement. Il n'est pas nécessaire dans le cadre de cette thèse de s'y intéresser de plus près.

Tableau I.1. Différents types de piles à combustible : Caractéristiques, performances et applications, [1,12, 14].

Propriétés	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	KOH dans une solution aqueuse	Membrane échangeuse de protons	Acide phosphorique	Mélange de carbonates alcalin	Yttrium stabilisé au zirconium
Température de fonctionnement (°C)	70-90	70-90	180-220	650-700	800-1000
Porteur de charge	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
Etat de l'électrolyte	Liquide	Solide	Liquide immobilisé	Liquide immobilisé	Solide
Matériau de la pile	Acier, inconnu	Carbone ou à base de métaux	A base de graphite	Acier inoxydable	Ceramique
Catalyseur anodique	Platine (Pt)	Platine (Pt)	Platine (Pt)	Nickel (Ni)	Nickel (Ni)
Le ou les combustibles	H ₂ très pur	H ₂	H ₂	Reformat ou CO/H ₂	Reformat ou CO/H ₂ ou CH ₄
L'oxydant	O ₂	O ₂ /air	O ₂ /air	CO ₂ /O ₂ /air	O ₂ /air
Système de cogénération de chaleur	Inexistant	Inexistant	Faible qualité	Haute qualité	Haute qualité
Rendement de la pile (% PCI)*	40-60	40-50	40-50	50-60	50-60
Domaine d'application	Véhicules électrique, l'espace, défense	Portable, mobile (véhicules électrique), stationnaire et défense	Système intégré d'énergie sur site, véhicule nautique, cogénération	Cogénération, installation de puissance, défense	Cogénération, installation de puissance, défense
Durée de vie (h)	>10000	>40000	>40000	>40000	>40000
Puissance générée (mW/cm ²)	100-200	350	200	100	240
Potentiel de la pile (V)	0,85	0,85	0,75	0,82	0,70
Prix (\$/kW)	>200	>200	3000	1000	1500

* : Pouvoir calorifique inférieur.

4. La pile à combustible à méthanol direct DMFC

Comme introduit dans la section 3, la pile à combustible [13] à méthanol a vu le jour en 1990. La technologie de la DMFC est donc relativement récente si on la compare aux autres types de piles à combustible. Par opposition aux PEMFC et en dépit d'un grand nombre de recherches, les DMFC ne sont pas encore dans la phase de production commerciale.

A ce jour, le champ d'application potentiel des piles DMFCs reconnu est celui en rapport avec les dispositifs ne nécessitant que peu de puissance, en l'occurrence les appareils électroniques portables. Il est prévu, qu'elles gagnent de la place dans le marché car elles ont une durée de vie supérieure, si on les compare aux piles lithium-ion et peuvent être rechargées par un simple remplacement de la cartouche de combustible. Ce genre de piles est développé par Samsung (Corée), Toshiba, Hitachi, NEC et Sanyo (Japon).

4. 1. Principe de fonctionnement de la DMFC

Comme les PEMFC, la DMFC utilise une membrane polymère, mais la DMFC est alimentée avec le méthanol, au lieu de l'hydrogène

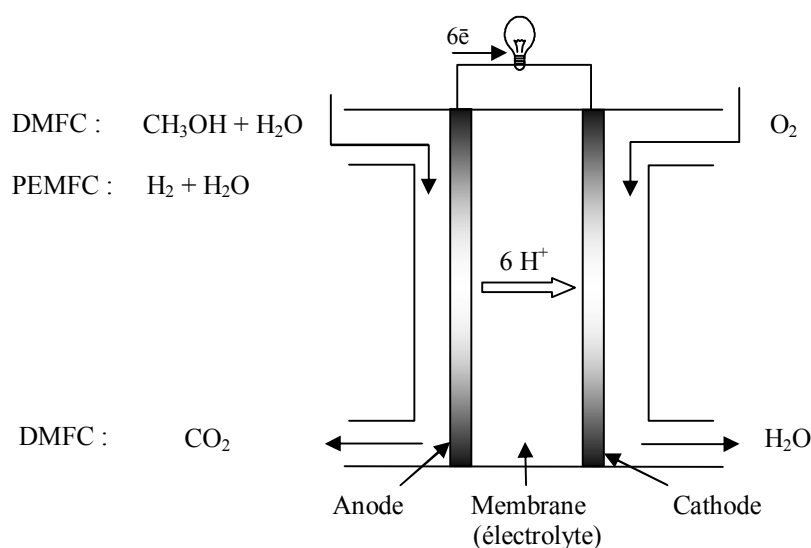
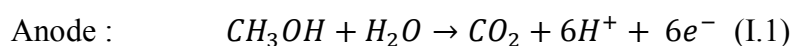
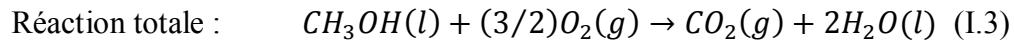


Figure I.5. Diagramme général de fonctionnement d'une pile à méthanol direct.

Les principales parties, constituant le cœur d'une pile à méthanol direct et son principe de fonctionnement, sont clairement montrées sur la figure I.5. Une solution aqueuse de méthanol alimente le compartiment anodique, où avec l'aide d'un catalyseur, le méthanol est oxydé pour produire le dioxyde de carbone, en donnant simultanément, des protons et des électrons. Les protons sont alors transportés à travers l'électrolyte vers la cathode et les électrons circulent dans un circuit externe et arrivent à la cathode. Simultanément, l'oxydant (toujours de l'air ou de l'oxygène pur) réagit avec les protons et les électrons qui arrivent de l'anode pour produire de l'eau, [15].

Les réactions qui découlent de ce schéma sont les suivantes :





Théoriquement, une pile à méthanol direct peut fournir 0,3 à 0,5 V.

4. 2. Avantages et inconvénients de la pile à combustible à méthanol direct

Avantage :

- Ce type de pile utilise un combustible liquide, la taille des réservoirs est plus petite et peut même prendre un avantage en utilisant l'infrastructure existante de distribution de carburant.

- La DMFC ne nécessite pas un procédé de reformage (production de l'hydrogène à partir du méthanol) ce qui réduit le coût global de la pile.

Le combustible peut être produit via un processus renouvelable. De plus, il est biodégradable.

Inconvénients :

- La pile à combustible à méthanol direct a un petit rendement si on la compare avec les piles à hydrogène,

- Elle nécessite une grande quantité de catalyseur (métal noble) pour l'électrooxydation du méthanol à l'anode.

- Le méthanol est toxique et corrosif et s'enflamme avec une flamme non lumineuse.

- Il est également miscible avec l'eau et a des propriétés proche de celle-ci ce qui engendre un sérieux problème, jusque là pas tellement évité le crossover du méthanol. C'est l'un des deux principaux facteurs qui limitent la performance de la pile, le deuxième étant la cinétique lente de l'électrooxydation anodique du méthanol. Par opposition aux PEMFC et en dépit d'un grand nombre de recherches conduites, les DMFC ne sont pas encore commercialisées [15, 16].

5. Statistiques des travaux publiés sur les DAFCs

La pile à méthanol direct est en fait un cas particulier des piles à alcool direct (DAFC) ou plus largement, les piles à oxydation directe (DOFC). Ces piles ont en commun un combustible

liquide, qui est directement oxydé à l'anode. Parmi les combustibles on a évidemment le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'éthylène glycole, pour les DAFC et l'acide formique, le borohydrure, diméthyl ether, pour les DOFC [17], etc. Le compartiment cathodique est le même dans tous les cas des piles à oxydation directe, c'est là où a lieu la réduction de l'oxygène qu'il soit alimenté pur ou sous forme de mélange (air).

Cette section retrace brièvement les travaux les plus pertinents en rapport avec le compartiment anodique de la pile à alcool direct. Plusieurs groupes de chercheurs, à travers le monde, se sont penchés sur l'électrooxydation des alcools.

En Allemagne et dès les débuts des années 90, H. A. Gasteiger [18-23] a étudié plusieurs aspects de l'électrooxydation du méthanol. Avec son équipe, il a ensuite produit un certain nombre d'articles qui sont en rapport avec d'autres combustibles et/ou catalyseurs.

L'équipe de A.V. Tripkovic [24-26], en Serbie quant à elle a abordé le processus d'électrooxydation du méthanol ainsi que d'autres alcools en plus de l'acide formique sur platine, notamment monocristallin et en utilisant souvent les notions fondamentales électrochimiques.

Au Japon, M. Umeda et ses coauteurs [27-35] ont également publié beaucoup d'articles dans ce domaine notamment sur l'électrooxydation du propan-2-ol.

En Inde, A.K. Shukla [36-38] et son équipe ont publié plusieurs articles qui ont traités essentiellement à la caractérisation de nouveaux matériaux élaborés pour catalyser la réaction anodique dans la pile à alcool direct.

En France, C. Lamy, J. M. Léger et leurs coauteurs [39, 41] ont été les pionniers dans ce domaine. A travers leurs articles, ils ont travaillé surtout sur l'électrooxydation de l'éthanol sur différents catalyseurs. Ils ont étendu leurs études à d'autres alcools en l'occurrence propanol, butanol et les diols.

En Grèce, P. Tsiakaras et son équipe [43-46], se sont, pour la plupart de leurs travaux, focalisés sur le côté théorique, thermodynamique et simulation de modèle pour la prédiction des performances des piles alimentées en éthanol.

En Chine, W. Zhou [47-53] ainsi que l'équipe de C Xu et ses coauteurs [54-56] ont été prolifiques dans le domaine des piles à combustible. Ils ont testé plusieurs alcools sur différents catalyseurs élaborés.

En Italie, E. Antolini et son équipe [57-59] ont prospecté l'électrooxydation de l'éthanol sur différents types de catalyseurs notamment en utilisant le palladium et des alliages à base de platine.

Au Brésil, E.R. Gonzalez et ses coauteurs [60-63] ont beaucoup travaillé sur l'électrooxydation de l'éthanol sur différents catalyseurs binaires et ternaires à base de platine.

Aux états unis, et d'après nos connaissances, seulement l'équipe de Z. Qi a publié quelques articles en rapport avec l'électrooxydation de quelques alcools ; en l'occurrence le propan-2-ol, [17, 64-66].

Il est intéressant de noter que ces différents groupes d'auteurs ont, à plusieurs reprises, collaborés ensemble. D'autres travaux plus sporadiques ont été publiés dans le monde, mais les groupes énumérés ci-dessus, ont été les pionniers dans l'étude des piles à combustible à alcool direct. Chacun par sa méthode a apporté sa pierre dans le grand édifice qui est les piles à combustible à alcools direct.

Qu'en est-il des pays arabes et africains ?

Le nombre de recherches dévouées aux piles à combustible est très limité si on le compare avec le reste du monde, figure I.6. En effet, la production scientifique des pays nord africains ajouté à l'Arabie saoudite dans ce domaine ne représente que 0,646 % du total produit au cours du temps.

Toutefois, les piles à combustible à alcool direct sont beaucoup moins loties en production scientifique. A peine 8,19 % du total des travaux publiés à travers le monde dans le large domaine des piles à combustibles, figure I.7.

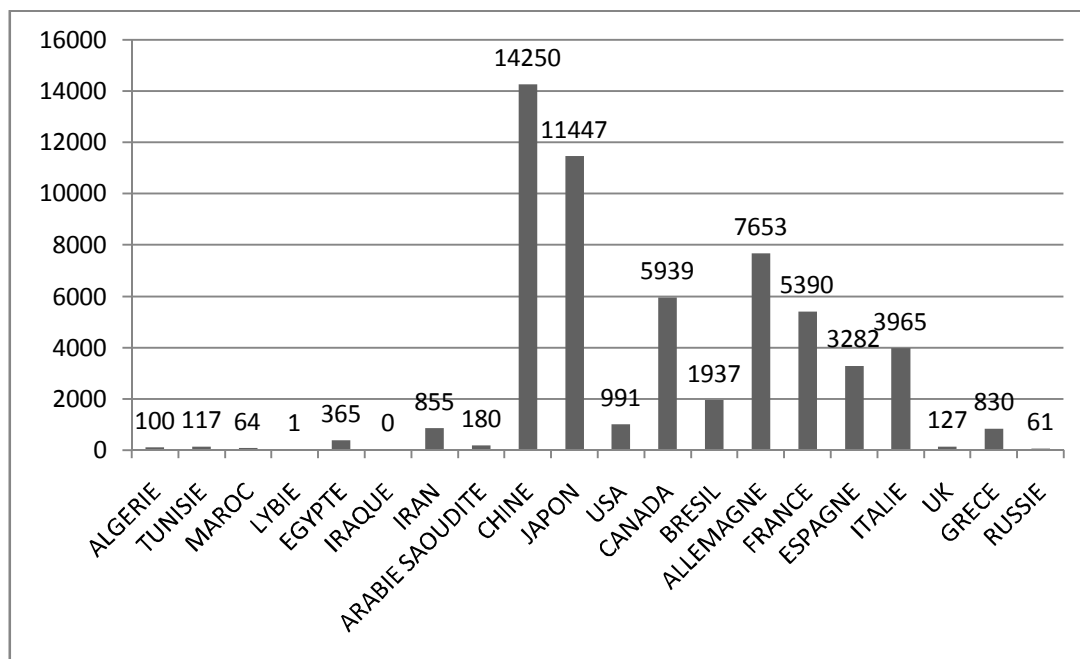


Figure I.6. Nombre de références trouvées dans la base de données 'SCOPUS', [66] et en utilisant une combinaison des mots 'fuel' et 'cell' dans le champ 'all fields' et le nom du pays dans le champ 'affiliation'. Le 14 janvier 2011.

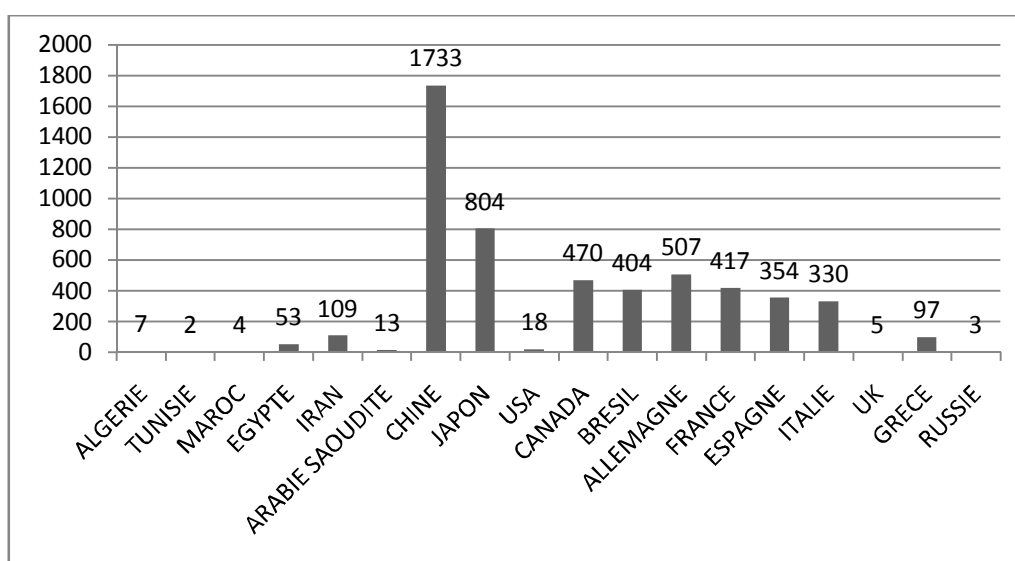


Figure I.7. Nombre de références en rapport avec les piles à combustible à alcool direct. Références trouvées dans la base de données 'SCOPUS' et en utilisant une combinaison des mots 'fuel', 'cell' et 'alcohol' dans le champ 'all fields' et le nom du pays dans le champ 'affiliation'. Le 14 janvier 2011.

Dans les pays arabes et africains, le nombre de chercheurs impliqués dans le domaine des piles à combustible est insuffisant, peu de travaux ont été publiés dans ce cadre. De plus, la majorité des travaux publiés traitent des problèmes des piles à combustible d'un point de vue théorique (modélisation, simulations, calculs des performances des piles, etc.). Il est clair que le

manque de moyens d'investigation et surtout la carence en spécialistes, ajoutés à un léger désintérêt des scientifiques en sont pour quelque chose. Un point positif réconforte un peu la situation des piles à combustible dans notre pays : c'est l'augmentation du nombre de publications au cours des dernières années, figure I.8.

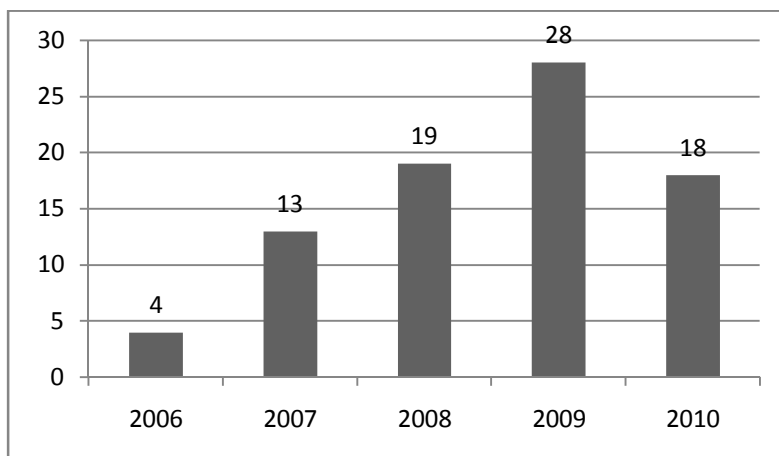


Figure I.8. Evolution du nombre de travaux dédiés aux piles à combustible au cours des dernières années en Algérie. Issu de la base de données SCOPUS. Le 14 janvier 2011.

6. Conclusion

Les piles à combustible à alcool direct ont beaucoup d'avantages, elles sont prometteuses notamment si le combustible lui même est produit de manière renouvelable.

Beaucoup de travaux se sont focalisés sur le méthanol étant donné que c'est l'alcool qui contient le plus petit nombre de carbone : 1, mais d'autres alcools peuvent être utilisés, justement pour pallier ses inconvénients. Le choix d'un combustible (alcool ou autre), ne peut être aléatoire, une étude théorique utilisant les bases thermodynamiques permet d'apporter les premières réponses en ce qui concerne l'utilisation d'un alcool pour l'application dans les piles à combustible à alcool direct. Une étude cinétique donne généralement des réponses supplémentaires quant à l'efficacité du combustible. Dans cette thèse, une étude thermodynamique puis cinétique a été réalisée afin de choisir parmi les différents alcools, ceux qui sont les plus adaptés à l'application dans les piles à combustible à alcool direct.

7. Références du chapitre I

- [1] Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications, *Int J Hydrogen Energy* 2010; 35(17): 9349-9384.
- [2] Climate change 2001. I. The scientific basis – II. Impacts, adaptation and vulnerability – III. Mitigation – Synthesis report, Cambridge University Press, 2001, <http://www.ipcc.ch>.
- [3] Le Treut H, Géophysique externe, Climat et environnement (Climat), Les scénarios globaux de changement climatique et leurs incertitudes, *C. R. Geoscience* 2003;335(6-7):525-533.
- [4] Jingmin W, Dong W, Cognition research on global climate change, *Chn Popu Res Envi*, 2008;18(3): 58-63.
- [5] Ehsani M, Gao Y, Emadi A, Modern electric, hybride electric, and fuel cell vehicules, *Fundamentals, Theory and design* 2nd edition, CRC press, Taylor & Francis Group.
- [6] DeFries R, Achard F, Brown S, Herold M, Murdiyarsa D, Schlamadinger B, De Souza Jr C, Earth observations for estimating greenhouse gas emissions from deforestation in developing countries, *Environmental science & policy* 2007;10(4):385-394.
- [7] Ramanathan V, Feng Y, Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives, *Atmospheric Environment* 2009;43(1):37-50.
- [8] Bertrand C, Géophysique externe, Climat et environnement (Climat), Les derniers 1000 ans, *C. R. Geoscience* 2004;33(7-8):741-750.
- [9] Raynaud D, Lorius C, Géophysique externe, Climat et environnement (Climat), Climat et atmosphère : la mémoire des glaces, *C. R. Geoscience* 2004;336(7-8):647-656.
- [10] Bard E, External Geophysics, Climate and Environment (Climate), Greenhouse effect and ice ages: historical perspective, *C. R. Geoscience* 2004;336(7-8):603-638.
- [11] Wuebbles DJ, Jain AK, Concerns about climate change and the role of fossil fuel use, *Fuel Process. Technol.* 2001;71(1-3):99-119.
- [12] Stambouli AB, Traversa E, Fuel cells, An alternative to standard sources of Energy, *Renew Sust Energ Rev* 2002;6(3):297-306.
- [13] Andujar JM, Segura F, Fuel cells: History and updating, a walk along two centuries, *Renew Sust Energ Rev* 2009;13(9):2309-2322.
- [14] Song C, Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century, *Catal. Today* 2002;77(1-2):17-49.
- [15] Kirubakaran A, Jain S, Nema RK, A review on fuel cell technologies and power electronic interface, *Renew Sust Energ Rev* 2009;13(9):2430-2440.
- [16] McNicol BD, Rand DAJ, Williams KR, Fuel cells for road transportation purposes - yes or no?, *J. of Power Sources* 2001;100(1-2):47-59.
- [17] Zhang Q, Li Z, Wang S, Xing W, Yu R, Yu X, The electro-oxidation of dimethyl ether on platinum-based catalyst, *Electrochim. Acta* 2008;53(28):8298-8304.
- [18] Gasteiger HA, Markovic N, Ross Jr PN, Cairns EJ, Temperature-dependent methanol electro-oxidation on well-characterized pt-ru alloys, *J. Electrochem.Soc* 1994;141 (7):1795–1803.

- [19] Gasteiger HA, Markovic N, Ross Jr PN, Cairns EJ, Methanol electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium bulk alloys, *J. Phys. Chem* 1993;97(46):12020–12029.
- [20] Markovic NM, Gasteiger HA, Ross Jr PN, Jiang X, Villegas I, Weaver MJ, Electrooxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochim. Acta* 1995;40(1):91-98.
- [21] Wang K, Gasteiger HA, Markovic NM, Ross Jr PN, On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces, *Electrochim. Acta* 1996; 41(16):2587-2593.
- [22] Gasteiger HA, Markovic NM, Ross Jr PN, Structural effects in electrocatalysis: Electrooxidation of carbon monoxide on Pt₃Sn single-crystal alloy surfaces, *Catal. Lett* 1996; 36(1-2):1-8.
- [23] Schmidt TJ, Gasteiger HA, Behm RJ, Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst, *Electrochem. Commun.* 1999;1(1):1-4.
- [24] Tripkovic AV, Popovic KDj, Oxidation of methanol on platinum single crystal stepped electrodes from [1 1 0] zone in acid solution, *Electrochim. Acta* 1996;41(15):2385-2394.
- [25] Tripkovic AV, Popovic KDj, Momcilovic JD, Drazic DM, Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(100) surface in alkaline media, *J. Electroanal. Chem.* 1998;448:173-181.
- [26] Lovic JD, Tripkovic AV, Gojkovic SLj, Popovic KDj, Tripkovic DV, Olszewski P, Kowal A, Kinetic study of formic acid oxidation on carbon-supported platinum electrocatalyst, *J. Electroanal. Chem.* 2005;581 (2): 294-302.
- [27] Umeda M, Sugii H, Uchida I, Alcohol electrooxidation at Pt and Pt-Ru sputtered electrodes under elevated temperature and pressurized conditions, *J. Power Sources* 2008;179 (2): 489-496.
- [28] Lee CG, Umeda M, Uchida I, Cyclic voltammetric analysis of C1-C4 alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt-Ru/C microporous electrodes, *J. Power Sources* 2006;160(1):78-89.
- [29] Umeda M Sugii H, Mohamedi M, Uchida I, Direct 2-Propanol fuel cell-current-voltage characteristics and reaction product at room temperature operation, *Electrochemistry* 2002;70(12):961-963.
- [30] Umeda M, Ojima H, Mohamedi M, Uchida I, Methanol electrooxidation at Pt-Ru-W sputter deposited on Au substrate, *J. Power Sources* 2004;136(1):10-15.
- [31] Lee CG, Ojima H, Umeda M, Uchida I, Electrooxidation of 2-propanol at sputtered Pt based metal electrodes, *Electrochemistry* 2008;76(10) 740-746.
- [32] Umeda M, Nagai K, Shibamine M, Inoue M, Methanol oxidation enhanced by the presence of O₂ at novel Pt-C co-sputtered electrode, *J. Phys. Chem. C* 2010;114(2):1110-1116.
- [33] Lee CG, Ojima H, Umeda M, Electrooxidation of C1 to C3 alcohols with Pt and Pt-Ru sputter deposited interdigitated array electrodes, *Electrochim. Acta* 2008; 53(7):3029-3035.
- [34] Umeda M, Kokubo M, Mohamedi M, Uchida I. Porous-microelectrode study on Pt/C catalysts for methanol electrooxidation, *Electrochim. Acta* 2003;48(10):1367-1374.
- [35] Hatakeyama Y, Umeda M, Mohamedi M, Itoh T, Uchida I, Porous micro-ring electrode-preparation and investigation of methanol oxidation, *Electrochemistry* 2002;70 (12):964-965.

- [36] Shukla AK, Arico AS, El-Khatib KM, Kim H, Antonucci PL, Antonucci V, An X-ray photoelectron spectroscopic study on the effect of Ru and Sn additions to platinised carbons. *Appl. Surf. Sci.* 1999;137(1-4):20-29.
- [37] Shukla AK, Ravikumar MK, Arico AS, Candiano G, Antonucci V, Giordano N, Hamnett A, Methanol electrooxidation on carbon-supported Pt-WO_{3-x} electrodes in sulphuric acid electrolyte, *J. Appl Electrochem* 1995;25(6):528-32.
- [38] Shukla AK, Christensen PA, Hamnett A, Hogarth MP, A vapour-feed direct-methanol fuel cell with proton-exchange membrane electrolyte, *J. Power Sources* 1995;55(1):87-91.
- [39] Rousseau S, Coutanceau C, Lamy C, Léger J-M, Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes, *J. Power Sources* 2006;158(1):18-24.
- [40] Demarconnay L, Brimaud S, Coutanceau C, Léger J-M, Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2007;601 (1-2):169-180.
- [41] Léger J-M, Rousseau S, Coutanceau C, Hahn F, Lamy C, How bimetallic electrocatalysts does work for reactions involved in fuel cells? Example of ethanol oxidation and comparison to methanol, *Electrochim. Acta* 2005;50:5118-5125.
- [42] Lamy C, Rousseau S, Belgsir EM, Coutanceau C, Léger J-M, Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum-tin electrocatalysts, *Electrochim. Acta* 2004;49 (22-23) 3901-3908.
- [43] Andreadis G, Song S, Tsiakaras P, Direct ethanol fuel cell anode simulation model, *J. Power Sources* 2006;157(2):657-665.
- [44] Song S, Zhou W, Liang Z, Cai R, Sun G, Xin Q, Stergiopoulos V, Tsiakaras P, The effect of methanol and ethanol cross-over on the performance of PtRu/C-based anode DAFCs, *Appl. Catal., B* 2005;55(1):65-72.
- [45] Andreadis G, Tsiakaras P, Ethanol crossover and direct ethanol PEM fuel cell performance modeling and experimental validation, *Chem. Eng. Sci.* 2006;61(22):7497-7508.
- [46] Song S, Douvartzides S, Tsiakaras P, Exergy analysis of an ethanol fuelled proton exchange membrane (PEM) fuel cell system for automobile applications, *J. Power Sources* 2005;145(2):502-514.
- [47] Zhou W, Zhou Z, Song S, Li W, Sun G, Tsiakaras P, Xin Q, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Appl. Catal. B* 2003;46(2):273-285.
- [48] Zhou W, Zhou Z, Song S, Li W, Sun G, Tsiakaras P, Xin Q, Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Appl. Catal. B*: 2003;46(2):273-285.
- [49] Zhou WJ , Song SQ, Li WZ, Sun GQ, Xin Q, Kontou S, Poulianitis K, Tsiakaras P, Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *Solid State Ionics* 2004;175(1-4):797-803.
- [50] Zhou WJ , Zhou B, Li WZ, Zhou ZH, Song SQ, Sun GQ, Xin Q, Douvartzides S, Goula M, Tsiakaras P, *J. Power Sources* 2004 ;126(1-2):16-22.
- [51] Zhou WJ, Li WZ, Song SQ, Zhou ZH, Jiang LH , Sun GQ, Xin Q, Poulianitis K, Kontou S, Tsiakaras P, Bi- and tri-metallic Pt-based anode catalysts for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources* 2004;131(1-2):217-223.
- [52] Zhou WJ, Song SQ, Li WZ, Zhou ZH , Sun GQ, Xin Q, Douvartzides S, Tsiakaras P, Direct ethanol fuel cells based on PtSn anodes: the effect of Sn content on the fuel cell performance, *J. Power Sources* 2005;140(2):50-58.

- [53] Zhou W, Research and development of electrocatalysts for low temperature direct alcohol fuel cells, PhD Thesis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, China 2003.
- [54] Xu C, Tian Z, Shen P, Jiang SP, Oxide (CeO_2 , NiO , Co_3O_4 and Mn_3O_4)-promoted Pd/C electrocatalysts for alcohol electrooxidation in alkaline media, *Electrochim. Acta* 2008;53 (5):2610-2618.
- [55] Wang H, Xu C, Cheng F, Zhang M, Wang S, Jiang SP. Pd/Pt core-shell nanowire arrays as highly effective electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells, *Electrochem. Commun.* 2008;10(10):1575-1578.
- [56] Xu C, Wang H, Shen PK, Jiang SP, Highly Ordered Pd Nanowire Arrays as Effective Electrocatalysts for Ethanol Oxidation in Direct Alcohol Fuel Cells, *Adv.Mater.* 2007;19:4256-4259.
- [57] Colmati F, Antolini E, Gonzalez ER, Preparation, structural characterization and activity for ethanol oxidation of carbon supported ternary Pt–Sn–Rh catalysts, *J. Alloys Compd.* 2008;456(1-2):264-270.
- [58] Colmati F, Antolini E, Gonzalez ER, Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment, *Appl. Catal. B* 2007;73(1-2):106-115.
- [59] Lopes T, Antolini E, Colmati F, Gonzalez ER, Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells, *J. Power Sources* 2007;164 (1):111-114.
- [60] De Souza A, Gonzalez ER, Influence of the operational parameters on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with different flow fields, *J. Solid State Chem.* 2003;7(9): 651-657.
- [61] Carmo M, Paganin VA, Rosolen JM, Gonzalez ER, Alternative supports for the preparation of catalysts for low-temperature fuel cells: the use of carbon nanotubes, *J. Power Sources* 2005;142(1-2):169-176.
- [62] Sena DR, Ticianelli EA, Paganin VA, Gonzalez ER, Effect of water transport in a PEFC at low temperatures operating with dry hydrogen, *J. Electroanal. Chem.* 1999;477(2):164-70.
- [63] Lima FBH, Gonzalez ER, Electrocatalysis of ethanol oxidation on Pt monolayers deposited on carbon-supported Ru and Rh nanoparticles, *Appl. Catal., B* 2008;79 (4) 341-346.
- [64] Qi Z, Kaufman A, Electrochemical oxidation of 1-methoxy-2-propanol in direct liquid fuel cells, *J. Power Sources* 2002;110(1):65-72.
- [65] Qi Z, Kaufman A, Performance of 2-propanol in direct-oxidation fuel cells, *J. Power Sources* 2002;112(1):121-129.
- [66] Qi Z, Kaufman A, Liquid-feed direct oxidation fuel cells using neat 2-propanol as fuel, *J. Power Sources* 2003;118(1-2):54-60.
- [67] <http://www.scopus.com/home.url>

CHAPITRE II

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DES PARAMETRES DES PILES A COMBUSTIBLE A ALCOOL DIRECT

Dans ce chapitre, les différents paramètres des piles à combustible en l'occurrence le rendement, la force électromotrice ainsi que la densité d'énergie ont été calculés dans les conditions standards sur la base de données thermodynamiques. L'évolution de ces paramètres en fonction de la température a été ensuite conduite moyennant un calcul effectué par un programme informatique en se basant sur la réaction globale dans une pile à combustible alimentée en alcool et en hydrogène.

1. Introduction et but de cette partie

Comme introduit dans le chapitre précédent, les piles à alcool direct font face à un certain nombre d'obstacles qui freinent leur commercialisation à très grande échelle. Les deux problèmes les plus récurrents sont la lenteur de la cinétique de réaction à l'anode et l'empoisonnement de l'anode à base de platine par le monoxyde de carbone (CO) résultant d'une électrooxydation incomplète de l'alcool. Le catalyseur le plus performant qui est aussi un des plus chers ; le platine (Pt) est sujet à ces deux contraintes. Une autre entrave qui surgit, c'est la diminution de la cinétique d'électrooxydation avec l'augmentation du nombre de carbones dans l'alcool, [1].

Un des moyens pour remédier à ces inconvénients est d'augmenter la température de fonctionnement de la pile à combustible. La hausse de température permettra de réduire l'empoisonnement du catalyseur. En effet, il a été démontré qu'une petite quantité de monoxyde de carbone CO ; une quantité de 10 ppm empoisonne le catalyseur opérant à une température inférieure à 120°C, [2], alors que la couche de CO fortement adsorbée à la surface du catalyseur est réduite avec l'augmentation de la température, devenant négligeable au dessus de 140°C, [3].

Le deuxième avantage inhérent à l'augmentation de la température de fonctionnement de la pile est l'amélioration de la cinétique globale anodique autant que cathodique ce qui aura pour résultat, l'utilisation de moindres quantités de catalyseur, réduisant ainsi le coût global de la pile.

La diffusion des réactifs et produits à travers les différentes couches de la pile sera améliorée comme conséquence de l'état physique du combustible à plus haute température - gazeux-. En outre, l'augmentation de la température a d'autres bénéfices, telle qu'une meilleure évacuation de la chaleur, grâce à la différence de température entre l'intérieur et l'extérieur de la pile. De plus la chaleur évacuée pourra être utilisée dans un système de cogénération pour le chauffage domestique, prise comme exemple non exhaustif.

2. Faisabilité de l'augmentation de la température opératoire de la PAC

Les piles à combustible à membrane électrolyte polymère fonctionnent à une température optimale de 50-80°C [4] et il n'est pas envisageable de les faire fonctionner à des températures plus élevées car :

- Ces piles se dégradent vers 110-130°C. Les membranes étant des matériaux polymères, elles ont une température de transition vitreuse basse, [5].

- La conduction de ces membranes nécessite une hydratation adéquate ; en d'autres termes la présence d'eau liquide entourant l'espèce migrant de l'anode à la cathode (le proton par exemple) est primordiale. Or, la teneur en eau devient critique au dessus de 120°C [6, 7].

Il en résulte que si l'on doit faire fonctionner une pile à combustible à une température supérieure à 120°C, les membranes actuelles seront logiquement écartées. En revanche, différentes solutions sont en voie de développement ;

- Les membranes à base de polybenzimidazole ont montré une bonne stabilité à des températures opératoires allant de 180 à 200°C [8-11],
- Les membranes persulfoniques contenant des charges inorganiques comme la silice ou les phosphates de zirconium, silice dopée à l'hétéropolyacide et l'oxyde de titane ont été testées et elles se sont avérées fonctionnelles à des températures assez élevées atteignant parfois 300°C, [12-18].
- Plusieurs tests ont également été faits sur un nouveau genre de membranes qui pourront éventuellement remplacer les membranes acides, ce sont les membranes libres d'eau ; *water free membranes*, [19-23] et ainsi éliminer radicalement le problème de l'hydratation de la membrane.

Avec la recherche en continuelle expansion, il n'est pas impossible de voir s'élever la température de fonctionnement des piles à combustible à membrane solide PEMFC. Dans ce contexte, quelques articles ont été réalisés pour la prospection dans ce nouvel axe de recherche [24-26].

La première approche de ce travail concernait les piles à combustible à membrane électrolyte solide PEMFC mais étant donné la méthode utilisée ; théorique et générale, elle permet d'étendre les résultats aux autres piles à combustible dites à hautes températures telle que les SOFC. Ces piles à combustible comme revues brièvement dans le chapitre précédent, fonctionnent à l'hydrogène, mais peuvent être alimentées également avec d'autres combustibles, notamment les alcools, [27-30].

3. Synthèse bibliographique des études thermodynamiques des PAC

Peu de travaux ont été conduits dans l'étude thermodynamique en général des piles à combustible à alcool direct. Dans cette section, nous allons revoir avec plus de détails les travaux les plus pertinents mais nous jetterons également un regard à ceux qui ont un rapport plus léger avec notre étude.

Fuel Cell Handbook, [31] édité chaque année dans une version actualisée, présente néanmoins, les mêmes bases thermodynamiques de calcul des performances idéales de la pile à combustible à hydrogène à la température standard puis à plus hautes température allant jusqu'à 1300 K, Figure II.1. il est opportun de noter que l'abréviation PEFC fait référence à la PEMFC, (Polymer Electrolyte Fuel Cell)

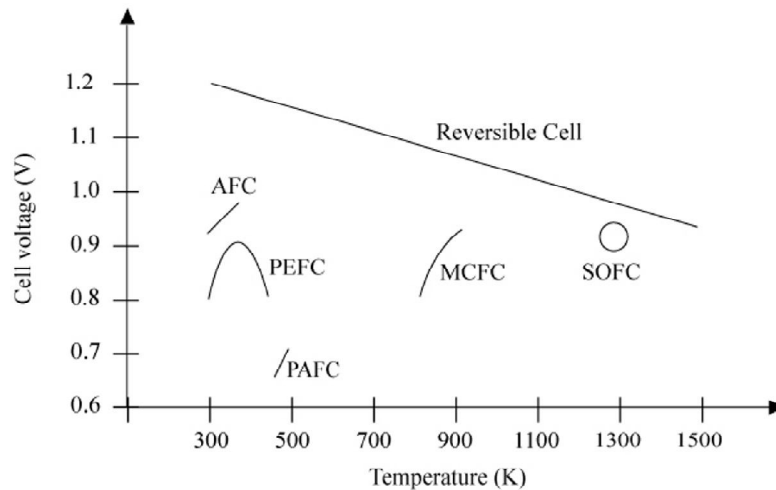


Figure II.1. Influence de la température sur la force électromotrice de différentes piles à combustible [31].

Ainsi, le domaine de température couvre tous les types de piles à combustible. La force électromotrice (cell voltage) d'une pile à combustible alimentée en hydrogène est calculée en utilisant la variation de l'énergie de Gibbs. Pour l'évolution de ce paramètre en fonction de la température ; l'auteur a calculé la variation de l'enthalpie et de l'entropie en se servant de la variation de la capacité calorifique des réactifs et des produits. La capacité calorifique est admise comme étant une fonction polynomiale au deuxième degré de la température, équation (II.1) :

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (\text{II.1})$$

La courbe de la force électromotrice obtenue est quasi linéaire avec la température.

L'approche utilisée dans ce handbook admet que l'eau produite est sous forme gazeuse, cette hypothèse est vraie lorsqu'il s'agit des piles à haute température telles que les PAFC, MCFC et les SOFC ce qui ne peut être appliqué aux AFC et aux PEMFC dont les températures de fonctionnement se situent à (70-90°C) et 80°C, respectivement. Pour plus de justesse, il serait judicieux de considérer que l'eau produite à des températures inférieures à 100°C est sous forme liquide ; puisque la pression opératoire est atmosphérique.

De plus, réduire la capacité calorifique des réactifs et produits à un polynôme au deuxième degré, bien que ce soit suffisant (facteur de corrélation $r^2 > 0,989$), donne une approche moins idéale si l'on se réfère à un ajustement polynomial au troisième degré, tableau II.1.

Tableau II.1. Comparaison des valeurs du facteur de corrélation dans le cas d'un ajustement polynomial au deuxième et troisième degré.

Combustible	Facteur de corrélation r^2	
	$C_p = a + bT + cT^2$	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$
Hydrogène	0,98943	0,99486
Eau	0,99982	1
Dioxyde de carbone	0,99864	0,99996
Oxygène	0,99251	0,99876
Méthanol	0,99995	0,99999
Ethanol	0,99954	0,99999
Propan-1-ol	0,99954	0,99999
Propan-2-ol	0,99904	0,99998
Butanol	0,99935	0,99998
Butan-2-ol	0,99924	0,99924
2-méthylpropan-1-ol	0,99609	0,99663
2-méthylpropan-2-ol	0,99886	0,99998
Pentanol	0,9871	0,9876

Le tableau ci-dessus donne un ajustement des courbes de la chaleur spécifique de différents combustibles en plus de l'oxygène, le dioxyde de carbone et l'eau en utilisant une équation polynomiale au deuxième degré et une autre au troisième degré. L'ajustement a été effectué par le logiciel origine à partir des valeurs issues de la base de données de la référence [32]. On remarque une augmentation sensible du facteur de corrélation surtout dans le cas de l'hydrogène ; ce qui permet de parfaire les résultats théoriques qui en seront issus.

La courbe de référence [33] qui rapporte le rendement réversible théorique de la pile à hydrogène en fonction de la température, montre grossièrement que le rendement de la pile à combustible est supérieur à celui de la machine de Carnot, figure II.2. De la même manière que dans la précédente référence, il est admis lors du calcul du rendement réversible théorique de la pile à combustible à basse température que l'eau produite est sous forme liquide, ce qui n'est pas vrai étant donné que la température opératoire de la PEMFC, par exemple n'excède pas 80°C.

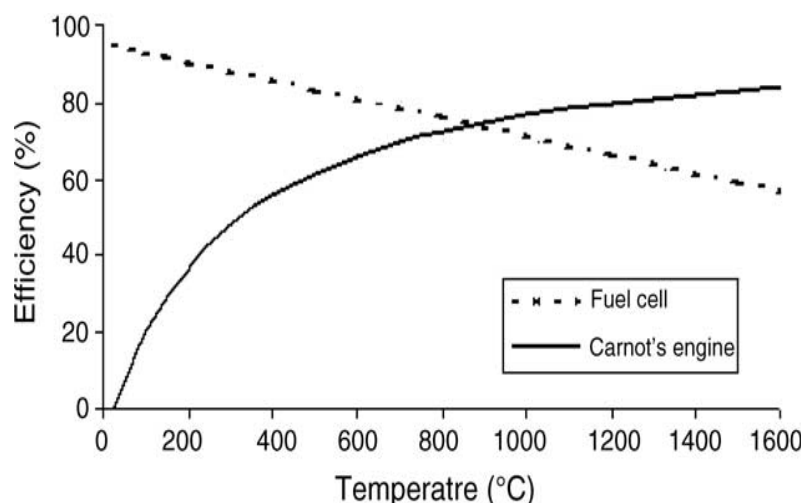


Figure II.2. Comparaison entre les rendements d'une pile à combustible système H_2/O_2 et la machine de Carnot [33].

Les différents articles de Lamy et ses coauteurs justifient l'utilisation d'alcools légers, ou autres, en l'occurrence le diméthyl éther [34] ou l'éthylène glycol [35] en tant que combustible dans les piles à combustible à alcool (à oxydation) direct par la mise en lumière de leurs performances à la température standard. Comme dans le cas de la référence [31], le calcul de l'énergie de Gibbs et de l'enthalpie de la réaction globale leur a permis, de déduire la force électromotrice ainsi que le rendement réversible théorique à 298 K. Ajouter à ces deux paramètres, l'énergie spécifique est également calculée dans la référence [36] pour le méthanol, éthanol, propan-1-ol et butan-1-ol à la température standard. La force électromotrice, le rendement réversible théorique ainsi que la densité d'énergie sont calculés pour le méthanol, éthanol, propan-1-ol, diméthyle éther ainsi que pour l'hydrogène à la température standard dans la référence [37]. Les valeurs tabulées dans ces deux travaux montrent –sans que les résultats soient discutés en détails- que la densité d'énergie et le rendement réversible augmentent avec le nombre de carbones dans l'alcool, alors que la force électromotrice diminue. De plus, la fem des alcools est très voisine de celle fournie par une pile à combustible alimentée en hydrogène. Le rendement réversible théorique de cette dernière est cependant inférieur à celui des piles à alcool. L'énergie spécifique de l'hydrogène ($32,9 \text{ kWh kg}^{-1}$) est quatre fois supérieure à celle des alcools. Le calcul, ainsi conduit, n'inclue pas le propan-2-ol qui a été reconnu comme étant meilleur combustible comparé à son isomère linéaire. Nous pouvons ajouter comme commentaire, la limitation des calculs à la température standard est trop restrictive et ne donne pas d'aperçu réaliste par rapport à un fonctionnement réel d'une pile à combustible car ces paramètres peuvent évoluer de manière différente en fonction de la température.

Nous retrouvons également dans la publication de Demirci [38] un tableau résumant les principaux paramètres des PAC alimentées avec les principaux combustibles de la littérature, en

l'occurrence : méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, éthylène glycole, acide formique, etc. la force électromotrice, le rendement réversible théorique, l'énergie spécifique ainsi que la capacité du composé pur à 25°C sont tabulés sans calcul préalablement décrit dans l'article. A travers ces résultats relatifs non pas au combustible, mais plutôt à la pile à combustible (ce qui n'altère pas du tout la classification obtenue, étant donnée que le compartiment cathodique est alimenté en oxygène dans tous les cas). Il en ressort que les piles à combustible sont classées par ordre de performance décroissante comme suit : PAC à hydrogène, propan-1-ol, propan-2-ol, diméthyléther, éthanol, diméthoxyméthane. D'après l'auteur, la comparaison des piles à combustible alimentées avec ces différents combustibles avec la pile à hydrogène permet de les classer par ordre de performance croissant, selon le combustible utilisé comme suit : méthanol, éthanol, propan-2-ol, propan-1-ol et hydrogène. De même que pour les précédentes références, une revue des différents paramètres à 25°C n'est pas représentative du fonctionnement d'une pile à combustible. Sans pour autant étudier la variation de ces paramètres en fonction de la température, le calcul de la force électromotrice, le rendement réversible théorique, l'énergie spécifique ainsi que la capacité pure des combustibles à une température proche de 80°C aurait été -à notre avis- plus approprié.

D'autres études thermodynamiques ont été réalisées en utilisant une approche exergetique. Cette méthode ne considère pas seulement la quantité d'énergie en rapport avec la réaction chimique du combustible dans la pile à combustible, mais également la qualité de cette énergie. Haynes [39], en revoyant les équations permettant de calculer le rendement réversible théorique d'une pile à combustible, qui est le rapport entre l'énergie libre de Gibbs et l'enthalpie de la réaction ; a suggéré d'ajouter au numérateur l'expression traduisant la récupération de l'énergie habituellement perdue dans la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique à haute température, équation (II.2).

$$\varepsilon_{idéal} = \frac{\Delta G + (1 - T_0/T_{pile})Q_{rejetée}}{\Delta H} \quad (II.2)$$

Où, T_0 ; la température du milieu environnant, T_{pile} ; la température de la pile à combustible, $Q_{rejetée}$; la chaleur rejetée par la pile à combustible, ΔG ; la variation de l'énergie libre de relative à la réaction globale, ΔH ; l'enthalpie de la réaction globale.

L'expression, $(1 - T_0/T_{pile})Q_{rejetée}$, ajoutée au numérateur se rapporte à l'utilisation d'un cycle réversible additionnel à la pile à combustible afin de récupérer la chaleur rejetée et la

transformer en travail mécanique ce qui apporte une augmentation du rendement idéal. Cette étude bien qu'elle soit très intéressante pour les piles à combustible à moyenne et haute température, risque de ne pas rajouter des rendements suffisants pour les PEMFC et AFC.

En utilisant également une approche exergetique, Wright [40] a montré que le travail maximal que l'on peut obtenir à partir d'un dispositif de conversion est relié à la variation du flux d'exergie entre les réactifs et les produits. Les piles à combustible au même titre que les machines thermiques obéissent à la deuxième loi de thermodynamique. Pour cela et de la même manière que Haynes, une approche exergetique a été employée.

Lutz et ses coauteurs [41] ont essayé d'une manière différente de dissiper les idées reçues concernant la supériorité du rendement de la pile à combustible par rapport à celui de la machine de Carnot. Ils ont en effet conclu que si la température du réservoir à haute température est celle de la température de la flamme adiabatique c'est-à-dire environ 4993 K, dans ce cas le rendement de la machine de Carnot est proche de celui de la pile à combustible à hydrogène, en d'autres termes 94,0% pour la première et 93,5% pour la seconde. Ils ont ainsi admis que le réservoir à haute température est le lieu de la réaction de combustion de l'hydrogène dans l'oxygène.

La principale conclusion commune à ces deux travaux exergetiques, est que les performances des deux systèmes ; pile à combustible et machine de Carnot sont les mêmes si elles opèrent avec un processus réversible à la même température. Cependant, il faut reconnaître qu'il existe toujours des irréversibilités internes telles que le processus de combustion qui n'existe pas dans une pile à combustible, causant ainsi des différences de performance.

Le calcul du rendement réversible théorique, admet le fait qu'une pile à combustible est un dispositif isotherme. Cette hypothèse est réfutée par Ro et ses coauteurs, [42] car elle s'éloigne de la réalité. En fait, la température de la pile n'est pas uniforme et la température des produits de la réaction est généralement supérieure à celle des réactifs. Comme alternative à la notion de pile à combustible réversible et isotherme, les auteurs proposent la notion de pile à combustible isentropique et réversible. Dans ce cas ; figure II.3, le rendement réversible peut être diminué de plus de 25% à 1000 K par rapport au cas de la pile isotherme.

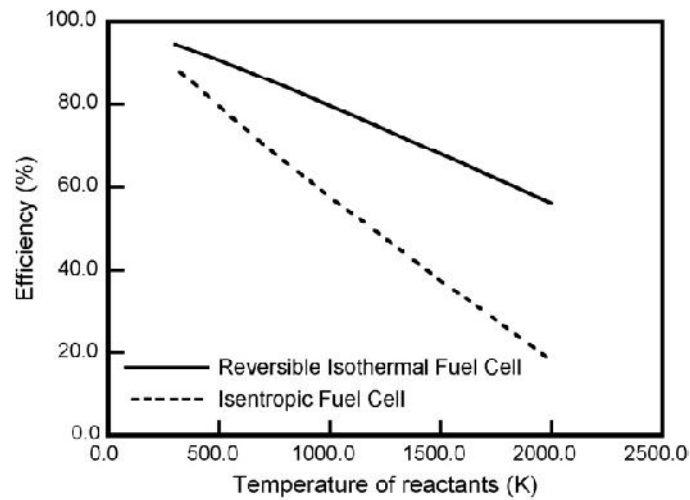
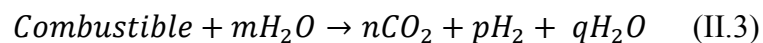


Figure II.3. Rendement réversible d'une pile à combustible isothermale et isentropique fonctionnant avec l'hydrogène comme combustible, [42].

Il est vrai que cette étude apporte une nouvelle information quant à la considération du fonctionnement réel d'une pile à combustible, mais cette notion n'a de réel intérêt que lorsque la température de fonctionnement est assez haute, et où la différence de température entre les réactifs et produits est excessive.

Vu le manque de travaux plus pertinents en rapport avec notre travail, nous avons décidé de considérer brièvement quelques uns relatifs à l'étude des performances des piles à combustible à hautes températures en l'occurrence les SOFC. Sachant que dans une pile à combustible à oxyde solide, le combustible est oxydé avec la vapeur d'eau, Coutelieris et ses coauteurs, [43] se sont basés sur l'optimisation du facteur de conversion m , du combustible utilisé dans une SOFC équation (II.3). L'étude apporte des données générales sur la force électromotrice et le rendement théorique indépendamment du combustible utilisé contenant de C1 à C5 carbonés, (le combustible peut être oxygéné (alcool) ou pas (alcane)).



L'intervalle de température fixé par cette étude correspond à celui des SOFC, en l'occurrence [800, 1200] K.

Les résultats obtenus montrent que le rendement réversible et la force électromotrice sont dépendants à la fois du facteur de conversion et du nombre de carbone dans le combustible. De plus l'augmentation de la température a pour effet de diminuer ces deux paramètres. Les auteurs avancent dans leurs interprétations que le rendement réversible théorique est linéairement

dépendant de la force électromotrice, cette remarque est approximative car elle sous-entend que l'enthalpie de la réaction globale est constante avec la variation de la température.

D'autres études ont été menées pour le calcul du rendement réversible théorique et la force électromotrice d'une pile à combustible alimentée en éthanol ; [44] et méthanol ; [45], méthanol, éthanol et gazoil ; [46]. Les résultats contradictoires de ces deux études montrent concernant l'évolution de la force et du rendement avec la température dans l'intervalle de fonctionnement de la SOFC ; de 800 à 1200K, montrent que la fem augmente pour la première et diminue pour la deuxième. Le rendement quant à lui, est très influencé par le facteur de conversion dans le premier cas, alors qu'il suit une tendance décroissante avec la température quelque soit le facteur de conversion dans le deuxième cas.

D'après cette revue détaillée des travaux relatifs à l'étude thermodynamique des paramètres des piles à combustible en fonction de la température, il en ressort un manque évident en données permettant l'homogénéisation des informations à la fois relatives aux différents alcools abordés par la littérature mais également les informations en rapport avec l'évolution des paramètres des piles à basse et moyenne température. Les carences peuvent être énumérées comme suit :

- i) il n'existe pas d'étude comparant les paramètres de la pile à hydrogène à celle des piles à alcool dans les conditions standards,
- ii) les calculs effectués des paramètres des piles à la température standard ne sont pas représentatifs d'un fonctionnement réel d'une PEMFC ou DAFC,
- iii) l'étude de la dépendance du rendement réversible et la force électromotrice avec la température ne concerne que le cas de l'hydrogène, dans les principales références,
- iv) les études relatives à la SOFC se focalisent surtout sur l'influence des réactifs et leurs taux sur les paramètres de la pile,

Nous proposons dans ce chapitre une étude thermodynamique des paramètres des piles à combustible en fonction de la température. Les combustibles étant l'hydrogène et les alcools ayant un nombre de carbone de 1 à 6. Le domaine de température s'étend de la température standard à 1300 K.

4. Propriétés des alcools utilisés

4. 1. Propriétés physico-chimiques

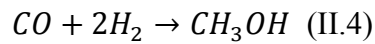
Les alcools sont caractérisés chimiquement par la présence sur une chaîne hydrocarbonée, d'un ou plusieurs groupements « alcool » composés d'un atome d'oxygène et d'un atome d'hydrogène (groupement -OH). Les mono-alcools possèdent un groupement -OH alors que les glycols (ou diols) possèdent deux groupements -OH. Les alcools sont très volatils, leur diffusion dans le milieu ambiant ou dans l'atmosphère est donc très importante. Le tableau II.2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques des différents alcools utilisés au cours de cette recherche.

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques de quelques alcools [47].

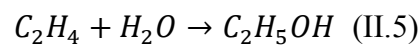
Alcool	Couleur	Odeur	Biodégradabilité	Seuil olfactif (haut)	Solubilité dans l'eau	Inflammabilité
Méthanol	Liquide incolore	caractéristique	Facile	5960 ppm	Soluble en toute proportion	Facilement inflammable
Ethanol	Liquide incolore	Plutôt agréable		716 ppm	Soluble en toute proportion	Facilement inflammable
Propan-1-ol	Liquide incolore	Rappelle celle de l'éthanol	Facile	30 ppm	Soluble en toute proportion	Facilement inflammable
Propan-2-ol	Liquide incolore	Rappelle celle de l'éthanol avec une nuance amère, acre déplaisante	/	200 ppm	Soluble en toute proportion	Facilement inflammable
Butan-1-ol	Liquide incolore, légèrement sirupeux	alcoolique un peu piquante, désagréable à forte concentration.	/	11 ppm	77 g·L ⁻¹ à 20 °C	Inflammable
Butan-2-ol			/	13,8 ppm	/	/
2-méthylpropan-1-ol	Liquide incolore	alcoolique agréable, légèrement suffocante à forte concentration	/	40 ppm	80 à 98 g·L ⁻¹ à 20 °C	Inflammable
2-méthylpropan-2-ol	/		/	957 ppm	/	/
Pentan-1-ol	Liquide incolore	Piquante et pénétrante	/	/	22 g·L ⁻¹	Inflammable
Hexan-1-ol	/	Rappelle celle de l'herbe fraîchement fauchée ^a	/	/	5,9 g·L ⁻¹	/

a : Dans la référence [48].

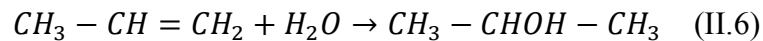
Le méthanol, aussi appelé l'alcool méthylique contient un seul carbone et s'obtient par la distillation sèche du bois ou par synthèse. L'alcool méthylique pur est un liquide mobile, incolore, inflammable, d'odeur caractéristique. Il est employé en synthèse organique, comme solvant par exemple, dans l'industrie des matières colorantes, des explosifs, des produits pharmaceutiques, etc. Le Méthanol est commercialement fabriqué à partir du gaz de synthèse [49] en utilisant un catalyseur à base de cuivre selon la réaction (II.4) :



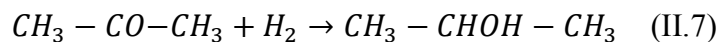
L'éthanol, aussi appelé alcool éthylique, peut être extrait facilement depuis la biomasse à travers le processus de fermentation à partir de sources renouvelables tels que le sucre de cane, blé, maïs ou même de la paille. La synthèse chimique industrielle peut se faire par hydratation catalytique de l'éthylène :



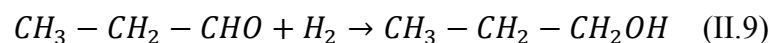
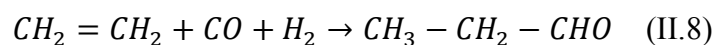
Le propanol, également appelé alcool propylique est un liquide incolore. Il a un seul isomère ; le propan-2-ol (alcool isopropylique). Ces deux alcools sont synthétisés à partir des combustibles fossiles. L'alcool isopropylique est obtenu notamment après l'hydratation indirecte du propylène par l'acide sulfurique,



Ou à partir de la réduction de l'acétone par le tétrahydroborate de sodium :



La production du propan-1-ol quant à lui est beaucoup plus compliquée. Il est synthétisé via une hydroformylation catalytique de l'éthylène, équation (II.8) pour produire le propanal suivie par l'hydrogénation catalytique du propanal, équation (II.9), [50,51].

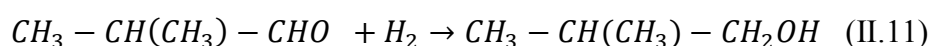
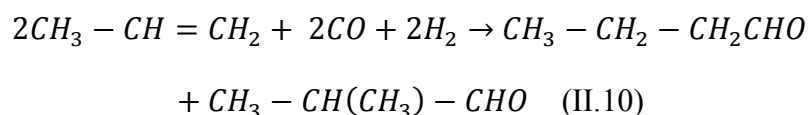


Bien que le propan-1-ol se forme naturellement en très petites quantités, lors de nombreux processus de fermentation, la production biochimique des propanols via un processus de fermentation n'est, à ce jour, ni bien avancée ni largement explorée.

Le butan-1-ol est également appelé alcool n-butylique est un liquide incolore utilisé en synthèse organique ou comme solvant. Il peut être produit selon le processus de fermentation, le procédé ABE (acétone, butanol et éthanol) qui est actuellement largement étudié avec différents microorganismes. En plus du butanol qui peut être utilisé comme biofuel, ce procédé produit des quantités significatives d'acétone et d'éthanol. Il faudra probablement quelques 5 à 10 ans pour que ce procédé soit économiquement viable [52-55]. Le butanol compte 4 isomères dont 2 alcools primaires, 1 secondaire et 1 tertiaire. Il peut être également produit selon la conversion du glycérol (sous produit de la fabrication du biodiesel) par les bactéries [56].

Le butan-2-ol est synthétisé dans l'industrie par oxydation de la double liaison du but-2-ène.

Le 2-méthylpropan-1-ol peut être biosynthétisé par des micro-organismes ou chimiquement par hydroformylation du propène suivie d'une réduction du 2-méthylpropanal obtenu.



Le 2-méthylpropan-2-ol peut être synthétisé industriellement par l'hydratation catalysée de l'isobutène.

Le pentanol regroupe 8 isomères ; 4 alcools primaires, 3 alcools secondaires et 1 alcool tertiaire. Le pentanol, aussi appelé, l'alcool amylique de fermentation, s'obtient principalement à partir de l'huile de flegme ou de fusel provenant de la rectification de l'alcool éthylique (huile de flegme de céréales, de mélasses, de pommes de terre, etc.). Les alcools amyliques peuvent être également obtenus à partir des gaz du craquage des pétroles ou par synthèse en partant des hydrocarbures.

4. 2. Toxicité des alcools

Dans le cadre d'une exposition prolongée à un produit chimique quelconque notamment dans le milieu du travail, des normes ont été établies afin de préserver la santé des travailleurs. Ainsi des valeurs limites d'exposition à des substances dangereuses pour la santé aux postes de travail ont été établies. Il existe certes un consensus international quant à la protection des personnes en permanence à proximité de produits chimiques dangereux, mais ces valeurs limites sont, à des degrés près, différentes d'un pays à un autre.

Les valeurs limites d'exposition (VLE) permettent d'apprécier les dangers pour la santé encourus à un poste de travail où l'on a dosé telle ou telle concentration de substance dans l'air. En fixant une VLE, on ne tient pas compte seulement de la toxicité de la substance, mais d'autres facteurs également, rentre en ligne de compte : action caustique, effets allergisants ou notablement désagréables et le pouvoir de pénétration à travers la peau. Deux indicateurs de toxicité ont vu le jour :

La valeur (limite) moyenne d'exposition (VME) : C'est la concentration moyenne dans l'air en un polluant donné qui, en l'état actuel des connaissances, ne met pas en danger la santé de la très grande majorité des travailleurs sains qui y sont exposés pendant de longues périodes. En l'occurrence pour une durée de 42 heures hebdomadaires (on peut trouver la valeur 40 heures dans d'autres références), à raison de 8 heures par jour. Le polluant en question peut être sous forme de gaz, de vapeur ou de poussière.

La valeur limite d'exposition calculée sur une courte durée (VLE) : Pour les substances ayant des propriétés irritantes locales, la VLE mesurée durant 15 minutes doit en principe refléter l'exposition moyenne au cours de toute la période de travail. Ce qui signifie que la VME ne doit pas être dépassée, même durant une durée limitée à 15 minutes. Pour les substances fortement irritantes, des pics de concentration de courte durée risquent de dépasser le seuil de nocivité. La VME est exprimée en mg/m^3 ou en ppm.

Un équivalent américain de ces deux valeurs limites d'exposition existe et l'organisme américain responsable de cette normalisation est l'American Conference of Governmental Industrial Hygiene (ACGIH), il propose des valeurs analogues (de par leur définition) aux valeurs françaises : TLV-TWA (threshold Limit Values-Weighted Average). Ces valeurs correspondent à des moyennes pondérées sur 8 heures/jour et 40 heures/semaine. Elles sont à rapprocher des VME françaises. Les TLV-STEL (Short Term Exposure Limit) sont des valeurs limites d'exposition sur une courte durée. Elles sont à rapprocher aux VLE françaises.

Le tableau II.3 regroupe les différents indices de toxicité disponibles dans la littérature, des combustibles concernés par notre étude.

Tableau II.3. Indices de toxicité des alcools étudiés, [47].

Combustible	VME		VLE
	ppm	mg m ⁻³	ppm
Hydrogène	/	/	50
Méthanol	200	260	200
Ethanol	1000	1950	1000
Propan-1-ol	200	500	200
Propan-2-ol	/	/	200
Butan-1-ol	/	/	20
Butan-2-ol	/	/	100
2-méthylpropan-1-ol	50	150	50
2-méthylpropan-2-ol	/	/	100
Pentanol	100 ^a	360 ^a	100

a : Dans le cas de l'isomère 3-méthyl-1-butanol

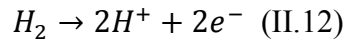
En se référant aux valeurs de la VLE, il est intéressant de noter que les alcools peuvent être classés par ordre de toxicité décroissant, Butan-1-ol, 2-méthylpropan-1-ol, Hydrogène, Butan-2-ol, 2-méthylpropan-2-ol, Pentanol, Méthanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Ethanol.

5. Etude des paramètres des piles à combustible

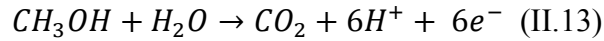
Cette section est en rapport avec l'étude des piles à combustible à alcool direct. Les paramètres qui reflètent les performances d'une pile à combustible sont : le rendement réversible théorique (ϵ), la force électromotrice (f_{em}), l'énergie spécifique (W) et la densité d'énergie (W_e). Ces paramètres seront calculés à la température standard, puis nous observerons leur évolution avec la température, selon la disponibilité des données. Une succincte comparaison avec les paramètres d'une pile à hydrogène, PEMFC, permettra de relier les résultats obtenus avec ceux de la littérature. Les alcools concernés par cette étude sont ceux ayant de un à six carbones et les bases fondamentales de la thermodynamique seront l'outil d'investigation.

5. 1. Les bases thermodynamiques des piles à combustible

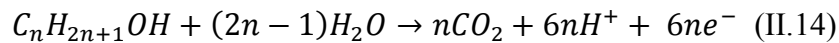
Pour une PEMFC alimentée en hydrogène la réaction anodique est comme suit :



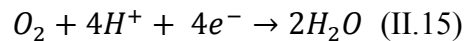
Pour une DAFC alimentée en méthanol la réaction anodique est la suivante :



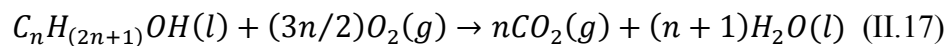
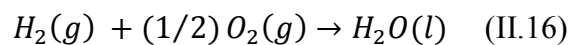
Plus généralement, dans le cas où le combustible est un alcool quelconque contenant une seule fonction alcool, la réaction anodique sera :



Le compartiment cathodique est alimenté en oxygène, la réaction de réduction qui s'y déroule est la suivante :



La réaction globale qui en découle est selon le cas ; alimentation en hydrogène (II.12) ou en alcool (II.13) :



Ces réactions correspondent à une oxydation complète du combustible, le seul produit dans le cas de la pile alimentée avec de l'hydrogène est l'eau, ce qui est d'un point de vue environnemental, très intéressant. Le dioxyde de carbone (CO₂) est l'autre produit en plus de l'eau, dans le cas de l'utilisation d'un alcool ou tout autre hydrocarbure oxygéné

Les enthalpies standards des réactions de combustion de l'hydrogène et de l'alcool, ont des valeurs négatives car la réaction est exothermique. Elles peuvent être calculées moyennant l'enthalpie standard de formation des réactifs et produits :

$$\Delta H_r^o = \sum_j \xi_j \Delta H_f^o(\text{produits}) - \sum_i \xi_i \Delta H_f^o(\text{réactifs}) \quad (\text{II.18})$$

ξ_i et ξ_j étant les coefficients stœchiométriques.

La variation de l'entropie standard de la réaction peut également être calculée selon :

$$\Delta S_r^o = \sum_j \xi_j S^o(\text{produits}) - \sum_i \xi_i S^o(\text{réactifs}) \quad (\text{II.19})$$

L'énergie libre de Gibbs pour la réaction globale aux conditions standards ($T = 298,15 \text{ K}$ et $P = 101,3 \text{ kPa}$) est :

$$\Delta G_r^o = \Delta H_r^o - T \Delta S_r^o \quad (\text{II.20})$$

Ayant les valeurs de l'enthalpie de formation et l'entropie des différentes espèces qui constituent la réaction d'oxydation du combustible, il est aisé de calculer les différentes caractéristiques de la pile à combustible.

Le tableau II.4 est construit en utilisant les données thermodynamiques tabulées dans la National Institute of Standards and Technology (NIST), [32]. Les calculs ont été effectués en admettant que l'eau produite est sous forme liquide. Cependant, les équations de (II.18 à II.20) peuvent être utilisées si l'eau produite est sous forme gazeuse. Dans ce cas, nous avons remplacé $\Delta H_{f(\text{eau})}^o$ et $S^o_{(\text{eau})}$ par $\Delta H_{f(\text{vapeur})}^o$ et $S^o_{(\text{vapeur})}$, respectivement.

D'après le tableau II.4, on remarque en premier lieu que la variation dans les équations d'état augmente en général avec le nombre de carbones dans l'alcool (en valeur absolue). La variation de l'enthalpie définit la quantité d'énergie (chaleur) nécessaire à la totale combustion de l'hydrogène ou de l'alcool selon le cas, cette énergie est donc, celle nécessaire pour briser les liaisons intermoléculaires. Le nombre de ces liaisons est plus grand lorsque le nombre de carbones augmente, ce qui nécessite une énergie plus importante. Deuxièmement, lorsque l'eau

produite est à l'état gazeux, la variation de l'enthalpie est inférieure au cas où l'eau produite est sous forme liquide. Ceci est dû à la libération de la chaleur de condensation. Dans le cas où l'eau produite est liquide, l'enthalpie de la réaction $\Delta H^{\circ r}$ est appelée pouvoir calorifique supérieur (PCS), dans le cas contraire cette dernière est appelée pouvoir calorifique inférieur (PCI). L'équivalent anglo-saxon est Higher Heating Value (HHV) et Lower Heating Value (LHV), respectivement. Ces deux valeurs diffèrent par le fait que dans le cas du pouvoir calorifique supérieur on tient compte des sommes des chaleurs dégagées par la combustion des divers éléments, y compris de la chaleur libérée par la condensation de la vapeur formée au moment de l'oxydation du combustible.

Tableau II.4. Calculs thermodynamiques de la variation de l'enthalpie standard de la réaction, la variation de l'entropie standard de la réaction et la variation de l'énergie libre de la réaction des piles à combustible alimentées en hydrogène et en alcool.

Combustible	n	L'eau produite est sous forme liquide			L'eau produite est sous forme vapeur		
		$\Delta H^{\circ r}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^{\circ r}$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^{\circ r}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^{\circ r}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^{\circ r}$ (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G^{\circ r}$ (kJ mol ⁻¹)
Hydrogène	/	-285,83	-163,31	-237,14	-241,862	-44,42	-228,62
Méthanol	1	-727,42	-80,82	-703,17	-638,924	155,03	-685,60
Ethanol	2	-1369,71	-137,87	-1328,60	-1236,786	218,77	-1302,01
Propan-1-ol	3	-2022,94	-194,80	-1964,86	-1845,708	280,73	-1929,41
Propan-2-ol	3	-2008,48	-182,85	-1953,96	-1831,248	292,68	-1918,51
Butan-1-ol	4	-2680,25	-251,69	-2605,21	-2454,710	342,70	-2556,89
2-methylpropan-1-ol	4	-2674,65	-240,46	-2602,96	-2449,110	353,93	-2554,63
Butan-2-ol	4	2662,25	-239,09	-2591,27	-2444,101	355,33	-2546,95
2-methylpropan-2-ol	4	-2646,05	-215,49	-2581,8	-2424,510	378,93	-2537,49
Pentan-1-ol	5	-3338,40	-308,83	-3246,32	-3067,552	404,43	-3188,13
Hexan-1-ol	6	-3993,29	-361,31	-3885,55	-3677,134	470,83	-3817,51

La variation de l'entropie des alcools est négative lorsque l'eau produite est liquide comme résultat de la réduction du désordre. Ce résultat est en accord avec la variation du nombre de moles total dans la réaction globale d'oxydation du combustible.

Il est remarquable de noter que l'évolution des équations d'état suit celle de la température d'ébullition de l'alcool. Les molécules d'alcool sont liées entre elles selon trois types de forces ; la liaison hydrogène, la force de dispersion de Van Der Waals et les interactions dipôle-dipôle. La liaison hydrogène ainsi que les interactions dipôle-dipôle sont les mêmes pour tous les alcools mais les forces de dispersion de Van Der Waals sont de plus en plus grandes lorsque l'alcool devient plus grand, [49]. Les forces d'attraction de Van Der Waals deviennent plus fortes lorsque

la molécule est plus longue et contient plus d'électrons. Ceci augmente les dipôles temporaires mis en place. C'est ce qui explique l'augmentation de la température d'ébullition avec le nombre de carbones dans l'alcool. De la même façon, on peut expliquer la diminution de la température d'ébullition d'un alcool primaire à un alcool secondaire puis tertiaire. Les forces de dispersion diminuent lorsque le groupe alkyle attaché à la fonction hydroxyle devient de plus en plus compliqué.

5. 2. Paramètres des piles à combustible dans les conditions standards

Les piles à combustible sont en général, caractérisées thermodynamiquement par le rendement réversible théorique, la force électromotrice et l'énergie spécifique.

5. 2. 1. Le rendement réversible théorique

On appliquant le premier principe de la thermodynamique à la pile à combustible considérée comme un système électrochimique qui convertit l'énergie interne des réactifs en travail et en chaleur, on peut dire que la variation de l'énergie interne est causée par la chaleur fournie au système et par le travail effectué par le système, figure II.4.

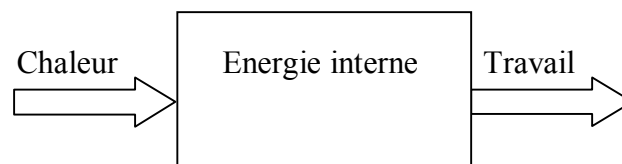


Figure II.4. Schéma général de conversion dans une pile à combustible.

Mathématiquement ceci est traduit comme suit :

$$dU = dQ - dW \quad (\text{II.21})$$

Si l'on considère un processus réversible et isotherme on aura :

$$dQ = TdS \quad (\text{II.22})$$

La combinaison de l'équation (II.22) avec l'expression de la première loi de la thermodynamique donne :

$$dU = TdS - dW \quad (\text{II.23})$$

Si l'on introduit l'enthalpie ;

$$H = U + PV \quad (\text{II.24})$$

Après différenciation et substitution avec l'équation (II.23) tout en considérant un système isobare :

$$dH = TdS - dW + PdV \quad (\text{II.25})$$

Pour une pile à combustible, le travail effectué est la somme du travail mécanique associé au changement des volumes des gaz et le travail électrique associé avec le transport des charges électriques à travers le circuit électrique externe qui relie l'anode à la cathode.

$$dW = dW_{elec} + PdV \quad (\text{II.26})$$

En remplaçant dans (II.25)

$$dH = TdS - dW_{elec} \quad (\text{II.27})$$

En intégrant ; $dW_{elec} = -dH + TdS = -dG$, nous avons :

$$W_{elec} = -\Delta G \quad (\text{II.28})$$

Cette formule atteste que le travail électrique maximum, W_{elec} , qu'une pile à combustible peut atteindre est égal à la perte en énergie libre.

Le rendement réversible théorique est défini par le rapport du travail maximum généré par la réaction globale et l'énergie totale perdue par le combustible, Q_{in} [57].

$$\varepsilon = W_{elec}/Q_{in} \quad (\text{II.29})$$

Ainsi, le rendement peut être défini par :

$$\varepsilon = \Delta G/\Delta H \quad (\text{II.30})$$

A partir de l'équation (II.30), il est clair que le rendement réversible est une valeur théorique, fixée par les données thermodynamiques. Le rendement réel d'une pile à combustible ε_{pile} , donc le rendement pratique est très différent. L'irréversibilité des réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes font que le rendement réel soit inférieur au rendement réversible. ε_{pile} est généralement fonction du rendement faradique et du rendement potentiel notés ε_F et ε_E , respectivement.

$$\varepsilon_{pile} = \varepsilon \times \varepsilon_F \times \varepsilon_E \quad (\text{II.31})$$

Ainsi le rendement faradique qui est dû à une réaction d'oxydation incomplète du combustible et le rendement potentiel dû aux surtensions de la réaction de réduction de l'oxygène et la réaction d'oxydation du combustible ne sont pas pris en compte par cette étude car ils sont directement liés à la qualité du catalyseur utilisé et à l'électrolyte.

5. 2. 2. La force électromotrice à l'équilibre

Le potentiel électrique ΔE d'une pile à combustible est usuellement défini comme la force électromotrice. Elle peut être exprimée par :

$$fem = \Delta E = -\Delta G/neF \quad (\text{II.32})$$

La force électromotrice théorique d'une pile à combustible est diminuée à cause des polarisations aux électrodes et la polarisation ohmique, équation (II.33)

$$fem = \Delta E - \eta_{anode} - |\eta_{cathode}| - I R \quad (\text{II.33})$$

Avec,

I : l'intensité du courant et R : la résistance à ce courant.

η_{anode} et $\eta_{cathode}$: les polarisations anodiques et cathodiques, respectivement.

Les polarisations ainsi que la résistance de l'électrolyte ne sont également pas prises en compte dans ce travail, car elles sont directement liées à l'expérimental.

5. 2. 3. L'énergie spécifique et la densité d'énergie

L'énergie spécifique est la quantité d'énergie emmagasinée dans le système pile à combustible par unité de masse comme décrit par l'équation suivante :

$$W = \frac{\Delta G}{3600 M} \quad (\text{II.34})$$

M est la masse molaire du combustible (g mol^{-1}).

Si on considère d la densité du combustible, la densité d'énergie théorique peut être exprimée par :

$$W_e = W \times d \quad (\text{II.35})$$

L'énergie spécifique et la densité d'énergie sont des propriétés intensives ce qui n'est pas le cas pour l'énergie libre qui est une propriété extensive. En d'autres termes ces paramètres sont intrinsèques au combustible.

A partir des données du tableau II.4, nous avons calculé les paramètres des piles à combustible en utilisant les formules (II.30), (II.32), (II.34) et (II.35). Les résultats inhérents à

l'hydrogène et aux alcools ayant un nombre de carbone de un à six aux conditions standards de température et de pression sont réunis dans le tableau II.5.

La réaction de combustion est supposée avoir lieu aux conditions standards, où il est admis que l'eau produite est sous forme liquide, cependant nous avons calculé également (ε_g), le rendement réversible théorique correspondant à la production d'eau sous forme vapeur.

Tableau II.5. Paramètres des piles à combustible associés à l'électrooxydation de l'hydrogène et des alcools dans les conditions standards.

Combustible	ε (%)	ε_g (%)	fem (V)	W (kWh kg ⁻¹)	We (kWh m ⁻³)
Hydrogène	82,8	94,52	1,229	32,93	2,96
Méthanol	96,7	107,30	1,213	6,09	4851,54
Ethanol	96,9	105,27	1,145	8,00	6312,00
Propan-1-ol	96,3	104,53	1,129	9,01	7238,63
Propan-2-ol	97,2	104,76	1,124	9,02	7080,70
Butan-1-ol	96,9	104,16	1,120	9,72	7868,34
2-methylpropan-1-ol	97,32	104,31	1,124	9,71	7748,58
Butan-2-ol	97,32	104,34	1,119	9,76	7905,60
2-methylpropan-2-ol	97,57	104,66	1,115	9,68	7562,02
Pentan-1-ol	97,24	103,93	1,121	10,23	8347,68
Hexan-1-ol	97,30	103,82	1,119	10,56	8595,84

Il est noté à partir du tableau II.5, que le rendement réversible théorique des piles à alcool est meilleur par rapport à celui de la pile à hydrogène, dans les conditions standards. De plus, lorsque l'eau produite est sous forme vapeur, le rendement réversible théorique augmente à cause d'une plus grande valeur de ΔH_r° . On remarque aussi que le rendement réversible théorique augmente avec le nombre croissant de carbone dans l'alcool. Les valeurs des rendements réversibles théoriques supérieures à 100% sont dues à une entropie positive. A partir de l'équation (II.30) ; on peut écrire :

$$\varepsilon = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H} \quad (\text{II.36})$$

Mathématiquement parlant ; étant donné que l'enthalpie de la réaction est toujours négative, une entropie positive donnera un rendement supérieur à 100%.

La force électromotrice à l'équilibre pour les piles à combustible à alcools est très proche de celle de la pile à hydrogène en particulier celle de la pile à méthanol. Si on considère le cas des alcools primaires, on peut constater que ce paramètre diminue lorsqu'on augmente le nombre de carbone dans l'alcool. L'énergie spécifique de l'hydrogène est supérieure à celle des alcools. Ceci est dû à la taille des molécules d'hydrogène (la molécule du dihydrogène étant la plus petite). On peut noter également que la densité d'énergie des alcools est supérieure à celle de l'hydrogène par trois ordres de grandeur. Il est clair que ceci est dû à la faible densité de l'hydrogène qui est à l'état gazeux par opposition aux alcools qui se trouvent dans un état plus condensé. Ce dernier paramètre peut être un critère de choix parmi les combustibles, notamment lorsqu'il s'agit de l'application automobile où le volume de stockage doit être optimal.

Suite à ce qui a été introduit précédemment concernant l'influence de la position du groupement hydroxyle dans l'alcool ainsi que l'influence de la structure de l'alcool, on peut conclure que le rendement réversible théorique augmente des alcools primaires aux alcools tertiaires. Inversement, la force électromotrice diminue à partir des alcools primaires aux tertiaires. Finalement, la densité d'énergie augmente lorsque le groupement hydroxyle est lié à un carbone secondaire.

5. 3. Evolution des paramètres des piles à combustible avec la température

Dans cette section nous allons étudier le comportement des piles à combustible avec l'augmentation de la température. Afin d'effectuer la recherche de manière homogène, les suppositions suivantes ont été émises :

- Les réactions d'oxydation des alcools et de l'hydrogène sont complètes. En d'autres termes ; la diminution du rendement à cause du facteur rendement faradique sera ignorée,
- La température de la pile à combustible est comprise entre 298,15 et 1300 K.
 - o L'alcool et l'eau produite sont à l'état gazeux ou liquide dépendamment de la température de fonctionnement. Ce qui implique qu'il n'y a pas d'énergie supplémentaire pour changer l'état physique des réactifs ni des produits.

5. 3. 1. L'application dans un scénario réel d'automobile

En émettant les suppositions ci-dessus, il serait intéressant de vérifier à quel point ces hypothèses sont applicables dans un contexte réel en l'occurrence pour l'application automobile. Dans ce cas, les paramètres opératoires sont comme suit : la température varie dans l'intervalle

[323, 353] K et la pression entre 1 et 5 atmosphères. Or, la température d'ébullition de l'eau est de 373,15 K de ce fait l'eau restera à l'état liquide si l'on opère dans cet intervalle de température [333, 353] K. Les alcools ayant leur température d'ébullition incluse dans l'intervalle précédent sont susceptibles d'être influencés par l'augmentation de la pression. Une pression élevée permettrait, si elle est suffisante, le passage de l'alcool de l'état gazeux à l'état liquide. Le méthanol et l'éthanol sont ainsi les seuls concernés.

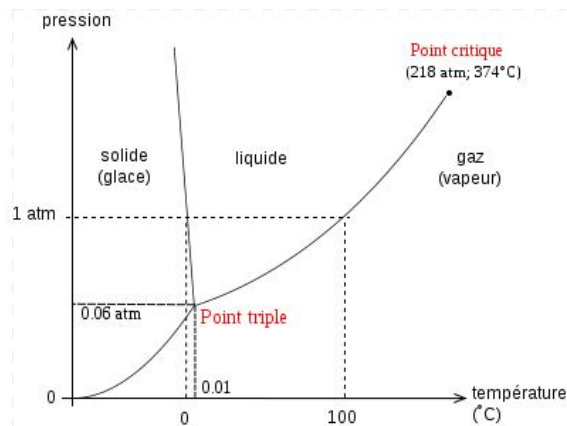


Figure II.5. Diagrammes de phase a : de l'eau, b : du méthanol et c : de l'éthanol, [58].

Dans le cas du méthanol, les calculs ont été effectués en admettant qu'au dessus de 337 K (température d'ébullition du méthanol), l'alcool change d'état et devient gazeux. Cependant, ceci est vrai tant que la pression est égale à 1 atmosphère. Lorsqu'on augmente la pression, le méthanol devient liquide. La pression maximum appliquée est de 5 atmosphères, ce qui correspond à 347 K qui est la plus haute température à laquelle le méthanol est à l'état liquide sous cette pression, déduction faite à partir des diagrammes de phases issus de la référence [58]. Les équations qui permettent de calculer l'enthalpie et l'entropie, en l'occurrence (II.18) et (II.19) pourront être utilisées en éliminant les termes $-L_v$ et $-L_v/T_{eb}$. Ces expressions sont relatives au changement de phase) dans les expressions de ΔH_r et ΔS_r , respectivement.

Tableau II. 6. Estimation du rendement réversible théorique et de l'erreur commise si on applique un scénario réel de fonctionnement d'une pile à combustible à méthanol et à éthanol.

Méthanol				
T (K)		Gaz (1 atm)	Liquide (5 atm)	$\Delta\varepsilon$
		ε %	ε %	
337		92,13	96,59	4,46
		92,096	96,6	4,504
		91,98	96,63	4,65
		91,95	96,646	4,696
Ethanol				
T (K)		Gaz (1 atm)	Liquide (5 atm)	$\Delta\varepsilon$
		ε %	ε %	
351		94,22	96,88	2,66
		94,2	96,88	2,68

Nous avons effectué ces calculs et nous avons trouvé que les valeurs du rendement réversible théorique augmentent lorsqu'on opère à des pressions plus élevées mais à la même température. Cette augmentation est jusqu'à 2,68 et 4,69 % pour l'éthanol et le méthanol, respectivement. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.5.

Il en ressort ainsi, qu'il n'y a pas de grands changements dans les résultats obtenus dans le cas d'un scénario de fonctionnement réel d'une pile à combustible à méthanol ou à éthanol direct. Au contraire, le rendement réversible théorique augmente pour le cas d'une application automobile, ce qui valide la poursuite des calculs.

5. 3. 2. Variation de l'enthalpie et de l'entropie avec la température

En utilisant à la fois les lois de Hess et de Kirchhoff ainsi que les données tabulées dans la base de données [32], nous sommes capables de prévoir la variation de l'enthalpie et de l'entropie pour la réaction globale à n'importe quelle température. Les équations suivantes résument cette démarche :

$$\Delta H_r = \Delta H_{298,15}^0 + \sum \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_{p_r} \times dT + (n+1)Lv_e - Lv_a \quad (\text{II.37})$$

$$\Delta S_r = \Delta S_{298,15}^0 + \sum \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{p_r}}{T} \times dT + (n+1) \frac{Lv_e}{T_{eb_e}} - \frac{Lv_a}{T_{eb_a}} \quad (\text{II.38})$$

Où :

T_1 et T_2 : les bornes d'intégration qui incluent nécessairement la température d'ébullition de l'eau ou de l'alcool,

T_{eb_a} et T_{eb_e} : températures d'ébullition de l'alcool et de l'eau, respectivement.

L_{v_a} et L_{v_e} : chaleurs latentes de vaporisation standards de l'alcool et de l'eau, respectivement.

ΔC_{p_r} : chaleur spécifique de la réaction ; donnée comme suit :

$$\Delta C_{p_r} = \sum_j \xi_j C_{p_j}(\text{produits}) - \sum_i \xi_i C_{p_i}(\text{réactifs}) \quad (\text{II.39})$$

La chaleur spécifique de la réaction dépend de l'état physique des réactifs et produits. A l'état liquide, la chaleur spécifique des espèces est constante. Cependant, lorsque les espèces sont à l'état gazeux, nous avons d'abord tracé les courbes donnant la chaleur spécifique de l'espèce en fonction de la température en utilisant les données (parfois dispersées) tabulées dans la référence [32], puis nous avons effectué un ajustement de la courbe selon une équation polynomiale d'ordre trois en fonction de la température avec un facteur de corrélation : $R^2 \geq 0,99$; tableau (II.1)

$$C_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (\text{II.40})$$

Les coefficients a_i , b_i , c_i et d_i pour les différents alcools étudiés, ainsi que pour l'hydrogène, l'oxygène et le dioxyde de carbone sont tabulés à l'annexe tableau A1.

La figure II.6 donne une comparaison entre les chaleurs spécifiques des réactifs et produits ainsi que la variation de la chaleur spécifique de la réaction globale dans le cas où le combustible est l'hydrogène et le méthanol donnés comme exemple non exhaustif à des températures comprises entre 298,15 et 1300 K.

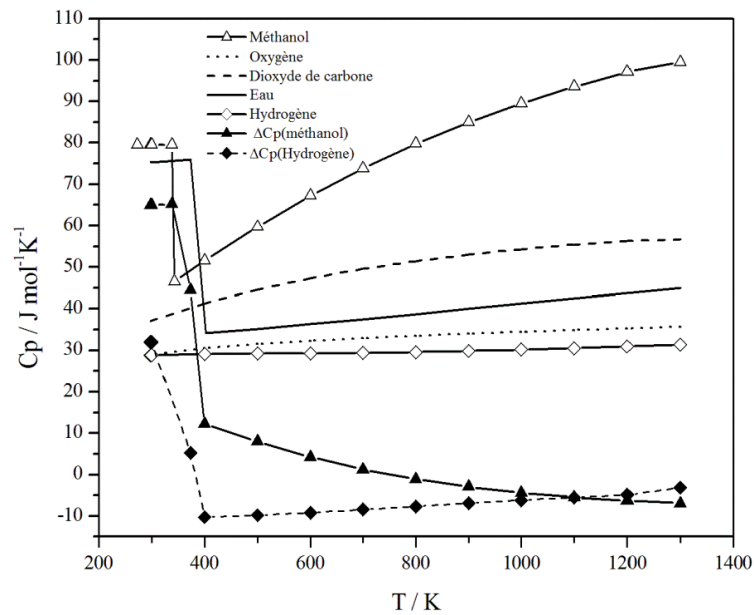


Figure II.6. Chaleur spécifique de la réaction d'oxydation du méthanol et de l'hydrogène en fonction de la température.

Il apparaît que la chaleur spécifique de la réaction globale est décrite par une relation non linéaire particulièrement aux températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau. Ceci est essentiellement dû aux chaleurs spécifiques du méthanol et de l'eau qui changent beaucoup avec la température par opposition à celles de l'oxygène et du dioxyde de carbone qui ne varient que très peu avec l'augmentation de la température. Lorsque les réactifs et produits sont à l'état gazeux cela permet des valeurs plus stables de la chaleur spécifique de la réaction.

5. 3. 3. Variation de l'énergie libre

Lutz *et al.* [41] lorsqu'ils étudièrent les performances de la pile à combustible à hydrogène, ont admis que la température n'a pas d'effet sur la variation de l'énergie libre. Cette approximation est vraie tant que ΔG°_r pour la réaction de combustion est quasiment constante, même à haute température. Cependant, l'énergie libre pour les alcools montre des variations considérables pour ne pas la considérer comme constante avec l'augmentation de la température, figure II.7. Pour exemple, lorsque la variation de ΔG°_r de la réaction d'oxydation de l'hydrogène avec l'oxygène est égale à $53,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ dans l'intervalle de 298,15 à 1300 K, celle-ci est égale à $174,994 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour le propan-1-ol et $2438111,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour 2-methylpropan-1-ol.

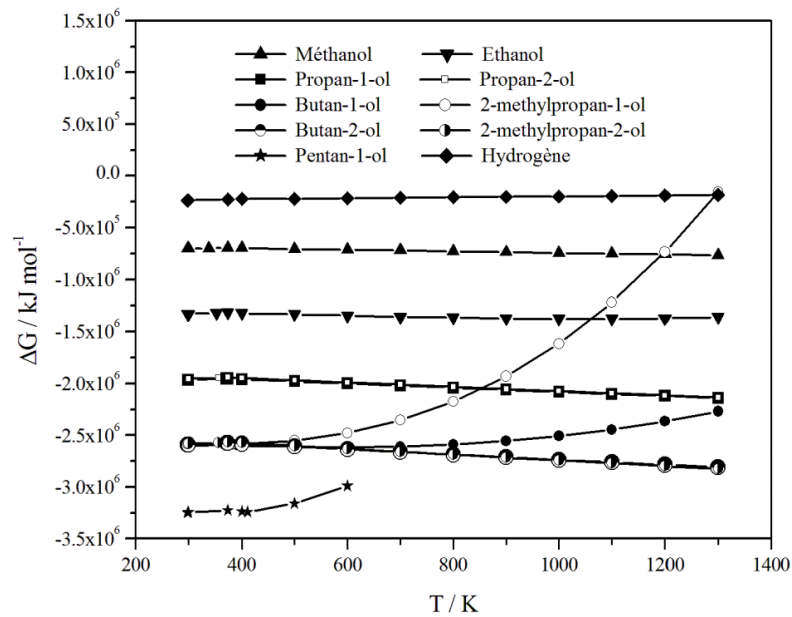


Figure II.7. Variation de l'énergie libre pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène et des alcools dans l'oxygène. La courbe du pentan-1-ol n'est pas complète à cause du manque de données.

Vu la complexité des formules développées ici (annexe A1), un programme informatique a été construit en utilisant Fortran 90 qui se sert de la base de données [32] contenant les informations thermodynamiques en rapport avec les combustibles étudiés dans ce travail. En donnant le nom du combustible et la température, le programme donne tous les paramètres classés dans un tableau. Il ne restera alors qu'à tracer les courbes relatives à chaque paramètre.

5. 3. 4. Le rendement réversible théorique des piles à combustible et le rendement de la machine de Carnot

La machine de Carnot décrit un fonctionnement idéal des moteurs. Le cycle de Carnot fonctionne entre deux réservoirs, l'un se trouvant à haute température, le second à basse température. Le rendement maximal ε_c du processus de conversion d'énergie qui a lieu grâce au flux de chaleur est défini par la formule de Carnot [59];

$$\varepsilon_c = 1 - T_h/T_b \quad (\text{II.41})$$

Où ; T_h est la température maximale du fluide dans la machine thermique, T_b est la température à laquelle le fluide chaud est relâché (basse température). Dans ce cas, T_b est égal à 298,15 K.

Etant donné que la pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit l'énergie de la réaction en électricité, il convient alors de comparer le rendement réversible idéal de la pile à combustible au rendement de la machine de Carnot. Nous avons effectué les calculs en relation à la fois avec le rendement de Carnot et les rendements des piles à combustible. Pour ces derniers nous avons utilisé l'équation précédemment introduite (II.30). Cependant, les valeurs de la variation de l'enthalpie et de l'entropie sont calculées à la température de fonctionnement en utilisant l'annexe A2. L'ensemble des résultats est réuni dans la figure II.8.

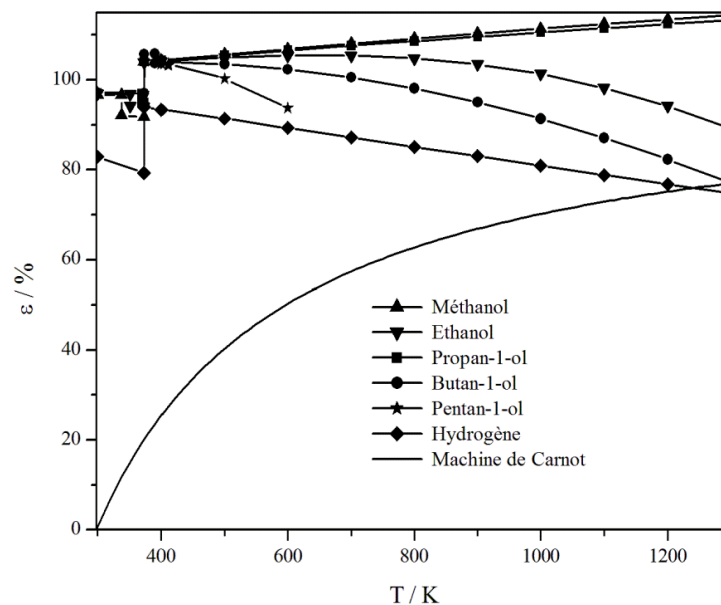


Figure II.8. Rendements réversibles des piles à combustible alimentées avec l'hydrogène et les alcools aliphatiques de C1 à C5, comparés au rendement de la machine de Carnot.

A partir de la figure II.8, on peut remarquer que le rendement réversible théorique de la pile à hydrogène est inférieur à celui des alcools sur tout l'intervalle de température. Cette observation n'a pas pris en compte l'évolution de la courbe du pentan-1-ol aux températures supérieures à 600 K, dont le rendement paraît tendre (si on effectue une extrapolation) vers des valeurs inférieures à celles de la pile à hydrogène. Les valeurs du rendement réversible théorique de la pile à pentanol ne sont pas complètes par manque de données.

A basse température, on peut observer que les courbes du rendement réversible théorique relatif aux piles à alcool sont assez proches. Ce qui est concordant avec ce qui a été observé aux conditions standards. Ces courbes comprennent deux cassures qui sont le résultat du changement d'état physique de l'eau et de l'alcool. Au niveau de la température d'ébullition de l'eau, on peut distinguer une hausse remarquable des valeurs du rendement réversible théorique pour toutes les

courbes. C'est le résultat de la libération de la chaleur de condensation, comme expliqué dans la section précédente 5.1. Les courbes relatives au rendement réversible théorique du système hydrogène/oxygène qui apparaissent dans les références [2, 40] ne contiennent pas cette cassure car les auteurs ont admis que l'eau produite est sous forme gazeuse, Figures II.2 et II.9.

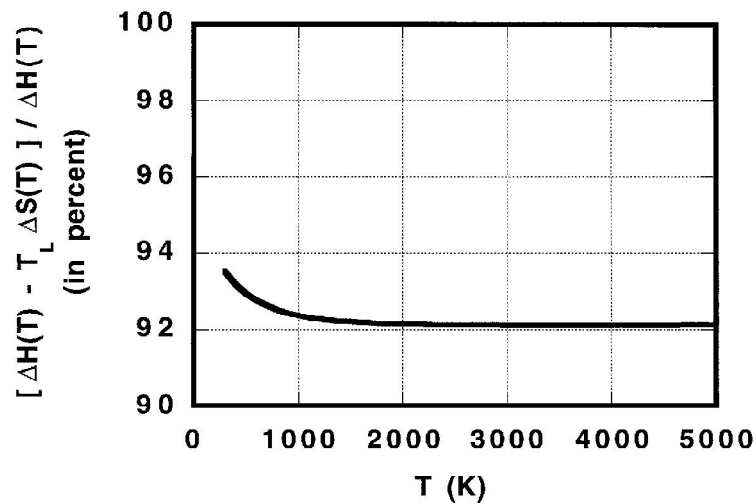


Figure II.9. Relation de la fonction $[\Delta H(T) - T_L \Delta S(T)] / \Delta H(T)$ avec la température. La fonction correspond au rendement réversible théorique pour le système H_2/O_2 . Avec $T_L = 300$ K [40].

A partir de la température d'ébullition de l'eau, le rendement relatif aux piles à éthanol, butan-1-ol et pentan-1-ol diminue, alors que celui des piles à méthanol et propan-1-ol augmente. Pour ces deux cas et à partir du point d'ébullition de l'eau au cours de quelques centaines de degrés au-delà, le rendement réversible théorique dépasse l'unité. Ce phénomène a été bien expliqué par Appleby et ses co-auteurs [59]; ils avancent que les réactions ayant un rendement élevé, vont absorber la chaleur additionnelle à partir de leur environnement et la convertir en une énergie électrique supplémentaire, tant que la chaleur pourra être fournie.

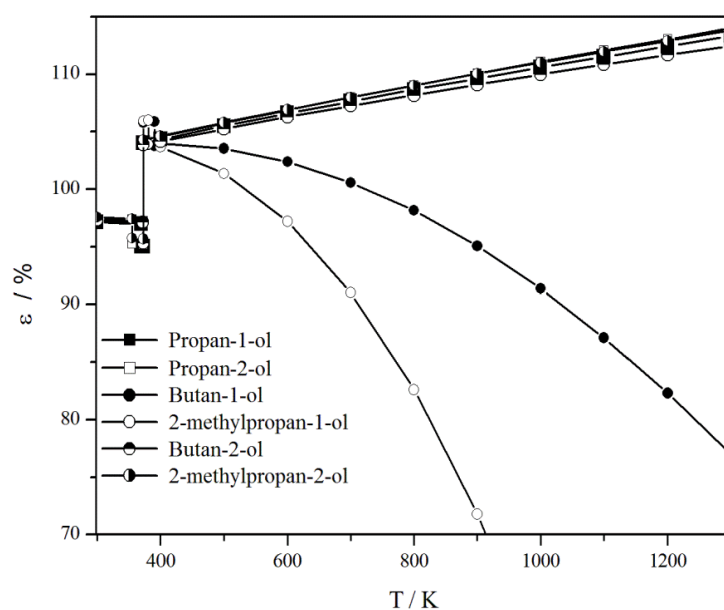


Figure II.10. Comparaison des rendements réversibles théoriques fournis par les isomères du propanol et du butanol.

La figure II.10 compare le rendement réversible des isomères du butanol et propanol. La courbe relative au propan-1-ol et son unique isomère qui est un alcool secondaire sont quasi superposables. Les quatre courbes relatives aux isomères du butanol sont très proches aux températures inférieures à leur température d'ébullition et la différence apparaît au-delà de ce point. Alors que le rendement réversible théorique des piles alimentées avec l'alcool secondaire et tertiaire augmente de manière identique, celui des piles alimentées avec les alcools primaires à savoir, butan-1-ol et 2-méthylpropan-1-ol, diminuent avec les hautes températures. Pour comprendre cette caractéristique, nous avons comparé les variations de l'enthalpie ΔH_r et de l'entropie ΔS_r pour tous les isomères, figure II.11. Nous avons trouvé que pour le cas du butan-1-ol et 2-méthylpropan-1-ol, la variation de ΔH_r est minime alors que ΔS_r devient négative à haute température. Par conséquent c'est la variation de l'entropie qui est responsable de l'allure des rendements réversibles théoriques relatifs aux isomères du butanol.

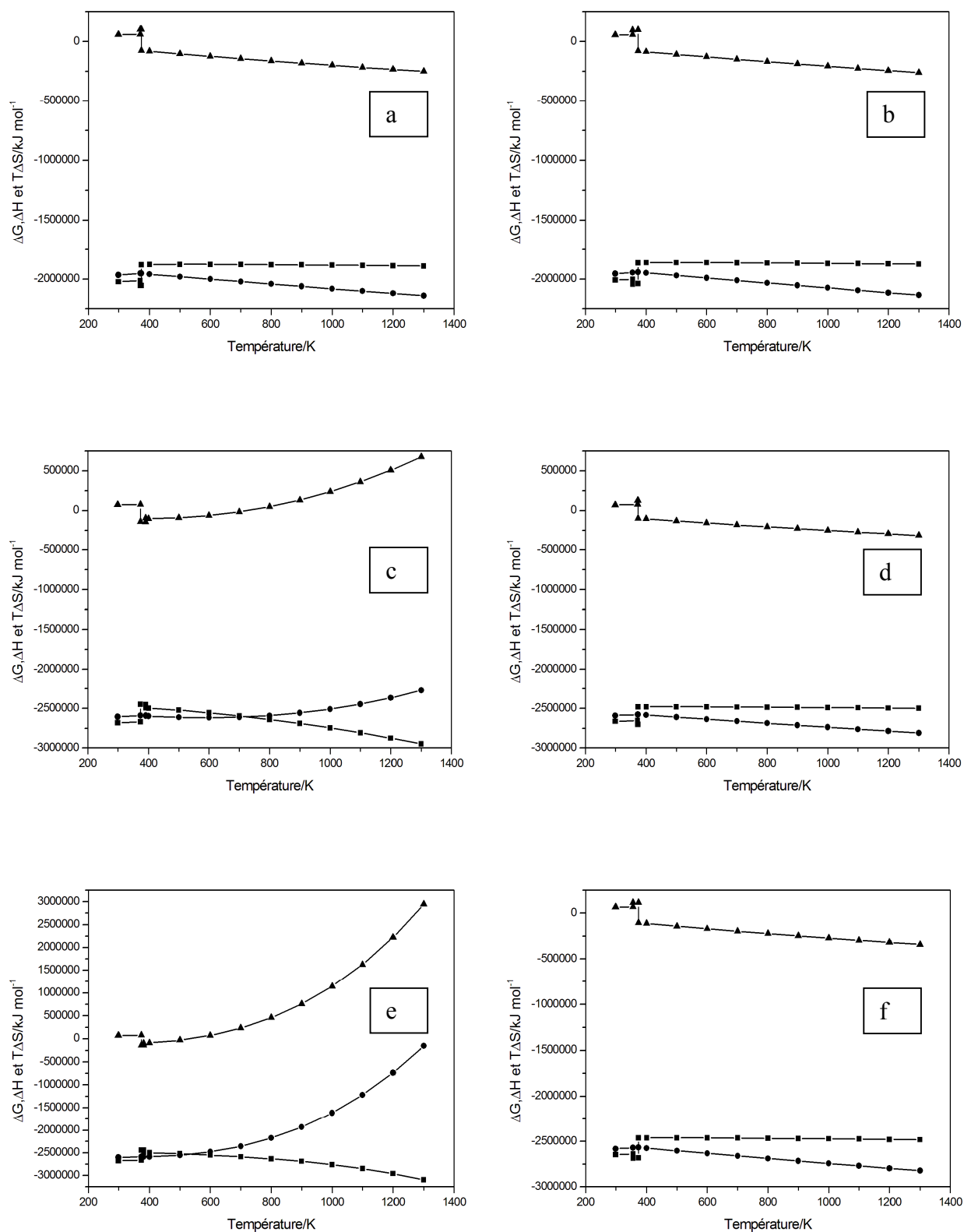


Figure II.11. Variation en fonction de la température de l'énergie libre-▲-, l'enthalpie -■- et $T \Delta S$ -●- de la réaction pour les isomères des alcools C3 : a/ propan-1-ol, b/ propan-2-ol et C4 : c/ butan-1-ol, d/ butan-1-ol, e/2-méthylpropan-1-ol, f/2-méthylpropan-2-ol.

Takky et al. [60], lorsqu'ils ont étudié l'électrooxydation des isomères du butanol dans la solution alcaline, ont trouvé que le butan-1-ol et méthylpropan-1-ol ont un comportement similaire. Leurs conclusions en rapport avec l'expérimental et nos résultats dérivant de la thermodynamique confirment ainsi, que le comportement des isomères du butanol est étroitement lié à leur structure.

Nous pouvons également accepter, que les alcools avec une température d'ébullition inférieure à celle de l'eau, ont des allures du rendement réversible théorique similaires à l'exception de l'éthanol.

La machine de Carnot quant à elle, est caractérisée par un petit rendement à basse température, puis celui-ci augmente avec l'augmentation de la température. Cependant, il reste généralement inférieur au rendement réversible des piles à alcool et à hydrogène. La machine de Carnot qui décrit un fonctionnement idéal d'un moteur thermique est limitée par la température, ce qui implique que le rendement atteindra une valeur maximale lorsque la température du réservoir froid atteint 0 K. Ce qui n'est pas plausible car on ne peut trouver un réservoir à cette température.

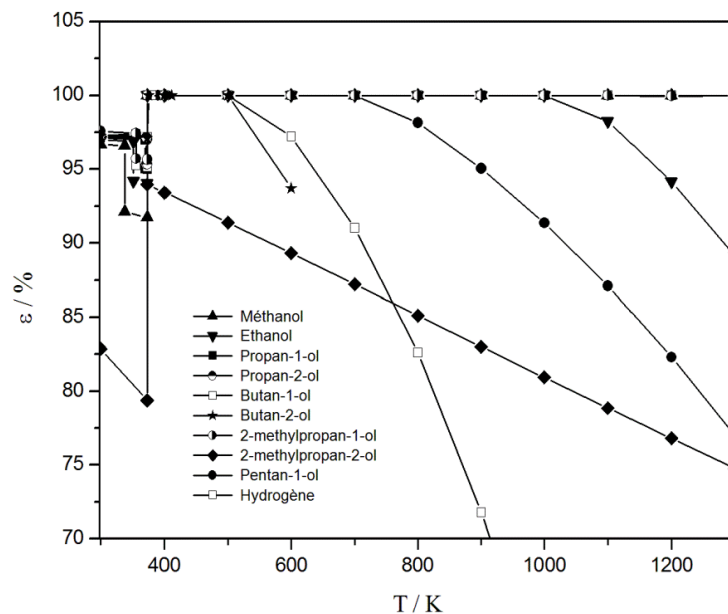


Figure II.12. Comparaison entre les rendements réversibles théoriques des piles à alcool et à hydrogène, en supposant qu'il ne dépasse pas 100%.

Comme nous l'avons avancé plus haut, lorsque la variation d'entropie de la réaction est positive, le système va absorber la chaleur du milieu environnant et la transformer en travail ce

qui mène à un rendement supérieur à l'unité. Dans le but de faire une comparaison plus juste avec la machine de Carnot, dans laquelle le rendement ne dépasse pas 100%, les auteurs dans la référence [41], ont proposé d'inclure la chaleur absorbée du milieu environnant dans l'équation (II.30). Dans ce cas :

$$Q_{in} = \begin{cases} -\Delta Hr, & \text{si } \Delta Sr \leq 0 \\ -\Delta Hr + T\Delta Sr, & \text{si } \Delta Sr > 0 \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Nous avons appliqué ces formules pour calculer le rendement réversible des piles à alcool. La figure II.12 montre une limite supérieure pour le rendement à l'unité. Cependant, cette figure montre clairement, une fois encore, le rendement élevé des piles à combustible à alcool direct. On remarque qu'élever la température opératoire a pour effet de maintenir le haut rendement atteint à moyenne température, exception faite du cas de l'éthanol, butan-1-ol and 2-methylpropan-1-ol.

5. 3. 5. Variation de la force électromotrice avec la température

L'équation (II.32) montre que la force électromotrice a une relation linéaire avec l'énergie libre de Gibbs. Ainsi, il devient évident que la fem suit les variations de cette dernière si l'on varie la température.

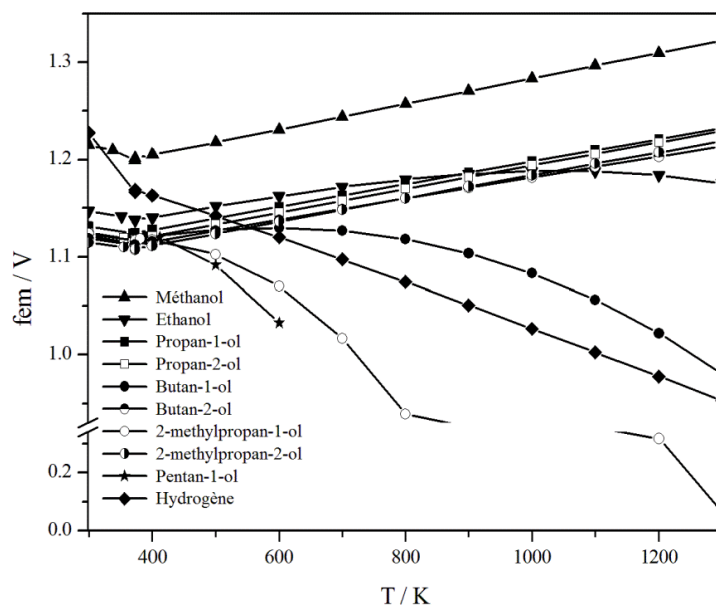


Figure II.13. La force électromotrice des piles à combustible alimentées avec l'hydrogène et les alcools à basse masse moléculaire.

Comme le montre la figure II.13, la force électromotrice des piles à combustible alimentées avec les alcools aux températures inférieures à 373,15 K sont en accord avec les valeurs trouvées à la température standard, en d'autres termes, la fem diminue avec l'augmentation du nombre de carbone dans l'alcool. D'autre part, la force électromotrice pour l'hydrogène diminue considérablement au départ, puis légèrement avec l'augmentation de la température. On peut également remarquer que la plupart des courbes de la force électromotrice pour les alcools sont régulières et n'accusent pas beaucoup de changement jusqu'à environ 450 K. Cependant, dans le cas du pentan-1-ol, 2-methylpropan-1-ol, butan-1-ol et éthanol on peut voir une baisse des valeurs de la fem tout au long de l'intervalle de température. Pour les autres alcools, ce paramètre, au contraire, augmente légèrement. Ceci pourra être attribué à la contribution de l'enthalpie et de l'entropie au même degré dans le terme de la variation de l'énergie libre de Gibbs. De manière générale, pour les valeurs de la fem ascendantes c'est l'entropie qui l'emporte et pour les autres c'est l'enthalpie qui l'emporte.

5. 3. 6. Variation de l'énergie spécifique

La variation de l'énergie spécifique des alcools ainsi que celle de l'hydrogène est décrite sur la figure II.14.

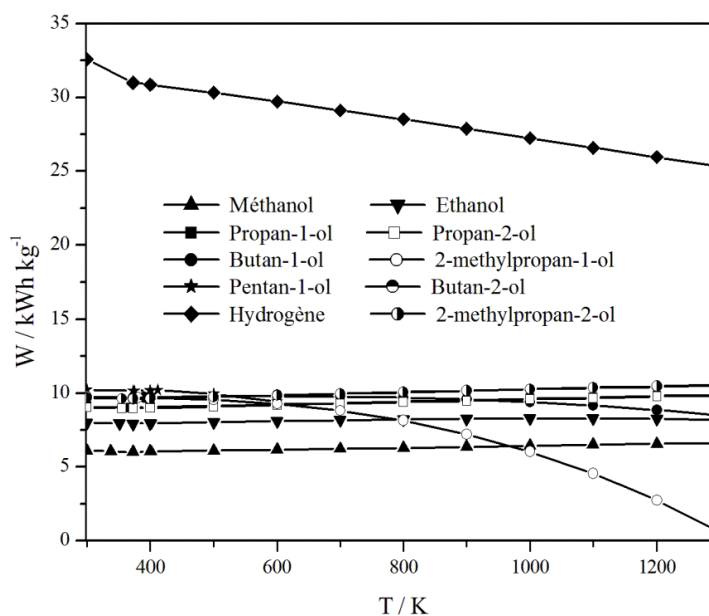


Figure II.14. L'énergie spécifique des piles à combustible alimentées avec les alcools de C1 à C5 et celle de l'hydrogène.

L'énergie spécifique augmente de C1 à C5. L'allure des courbes correspondant à l'énergie spécifique comprend deux parties ; aux températures inférieures à 373,15, les courbes sont toutes

descendantes avec une légère pente. Inversement, à plus hautes températures, les valeurs de l'énergie spécifique augmentent ou diminuent selon le cas de l'alcool.

L'énergie spécifique de l'hydrogène, quant à elle, est largement supérieure à celle des alcools comme il a déjà été noté aux conditions standards. Quoique ce paramètre accuse une baisse de 22 % sur l'intervalle choisi pour cette étude, la valeur minimale atteinte reste largement supérieure à celle des alcools.

6. Discussion

Avant de tenter de discuter les différents résultats obtenus jusque là, il serait opportun de revoir d'autres aspects que celui de la thermodynamique des combustibles :

L'hydrogène est très attrayant car sa réaction d'électrooxydation en présence d'oxygène donne uniquement de l'eau comme produit. Le second avantage de l'hydrogène est qu'il peut être utilisé avec zéro émission de carbone en utilisant l'énergie produite à partir de sources renouvelables ou à partir de l'énergie nucléaire. Cependant, la très faible densité de l'hydrogène implique qu'il doit être liquéfié, comprimé, ou stocké sous forme d'hydrogène lié de manière chimique (système d'alanate de sodium NaAlH_4 et Na_3AlH_6 , le système lithium imide LiNH_2 , le borohydrure, l'hydrure de magnésium [61] ou physique (nanotubes de carbone et nanofibres de carbone par exemple pour la deuxième méthode de stockage [62]). Cependant, une méthode de stockage de l'hydrogène viable à bord des véhicules reste à mettre en place [63, 64]. Pour exemple dans les deux cas de stockage de l'hydrogène (liquide et hydrogène à haute pression), il y a une inévitable perte d'énergie dû au processus de réfrigération et au système de compression, respectivement. Alors le prix final de l'hydrogène est ainsi légèrement rehausser [65]. Les inconvénients de l'hydrogène ne sont pas limités à son stockage, mais sont aussi liés à sa production et distribution, c'est pour cela que les combustibles liquides sont intéressants, particulièrement les alcools. Tous ces combustibles ont plusieurs bons points en commun. Ils sont faciles à manipuler de par leur état physique, ont une densité d'énergie élevée et sont faciles à stocker à bord des véhicules. En plus, ils peuvent utiliser les infrastructures existantes d'approvisionnement et de distribution. Cependant, les combustibles contenant du carbone ont comme produit de réaction le CO_2 , qui est un gaz à effet de serre.

Le méthanol et l'éthanol peuvent être produits à partir de source renouvelable comme la biomasse et par fermentation de matériaux riches en sucre issus de l'agriculture, respectivement. L'auteur dans la référence [38] a fourni un large sondage des combustibles liquides, les plus utilisés dans les piles à combustible, d'un point de vue environnemental. En ce qui concerne le

méthanol, éthanol, propan-1-ol et propan-2-ol, et leurs sous-produits à impact environnemental négatif, il tire la conclusion qu'après l'hydrogène ; l'éthanol et le propan-2-ol sont les combustibles les plus adéquats.

L'électrooxydation totale des alcools est la barrière principale à leur utilisation dans les piles à combustible. Dans les études les plus pertinentes comparant les alcools C1 à C3, lors de l'utilisation du platine comme catalyseur, le méthanol a eu la performance la plus élevée [1, 66]. Néanmoins, lorsque des catalyseurs binaires ou ternaires à base de platine sont impliqués, l'éthanol et les isomères de propanol, plus particulièrement propan-2-ol, paraissent plus efficace que le méthanol, [67]. Ainsi, si l'on rappelle nos résultats les plus importants, on peut dire que :

(i) l'énergie spécifique, la densité d'énergie et la force électromotrice diminuent alors que le rendement réversible théorique augmente avec l'augmentation du nombre de carbone dans l'alcool,

(ii) le rendement réversible théorique inhérent à l'hydrogène est inférieur à celui des alcools aux conditions standards. De plus, la même tendance est observée jusqu'à 600 K,

(iii) le rendement réversible inhérent aux alcools est élevé en particulier à la température d'ébullition de l'eau et au dessus de ce point,

(iv) la force électromotrice des piles à combustible alimentées en méthanol se détache de celles des autres alcools,

(v) d'autres alcools tel que l'éthanol, les isomères du propanol, butan-2-ol and 2-methylpropan-2-ol montrent également de bonnes valeurs de la force électromotrice lorsque la température augmente,

(vi) la force électromotrice relative à l'utilisation de l'hydrogène est supérieure à celle des alcools uniquement à des températures voisines de la température standard,

(vii) l'énergie spécifique de l'hydrogène est jusqu'à trois fois supérieure à celle des alcools tout au long de l'intervalle de température,

En suivant le raisonnement de Demirci [38], nous avons essayé de rassembler les caractéristiques des alcools et de l'hydrogène dans le tableau II.7. En plus du rendement réversible théorique, l'énergie spécifique et la force électromotrice pour les combustibles à basse, moyenne et haute température, la production et distribution et enfin le caractère dangereux des combustibles ont été comparés. Pour le caractère nocif des combustibles, nous avons décidé de prendre en considération la valeur limite moyenne d'exposition, ce paramètre quantifie et/ou qualifie mieux l'impact des produits chimiques sur la santé humaine, annexe tableau A3. Les

caractères corrosif et inflammable du combustible ne sont pas pris en compte, comme c'est le cas pour l'étude de Demirci, car on admet que n'importe quel combustible peut être employé sans risque s'il est correctement manié, suivant les consignes de sécurité. Nous n'avons pas non plus, inclus le paramètre cinétique de la réaction, car les combustibles ont un comportement différents selon qu'ils sont électrooxydés dans un milieu alcalin ou acide, dépendamment de l'électrocatalyste et de la température, également. Dans la colonne relative au mode de production du combustible, l'existence de la source renouvelable d'un combustible a été suffisante pour l'inclure. En d'autres termes, nous n'avons pas évoqué les coûts de production qui peuvent être dans certains cas très élevés.

Pour la notation de tous les paramètres, nous pouvons proposer trois domaines de température ; T1, T2 et T3 de telle façon que :

$$298,15 < T1 < 373,15 \text{ K};$$

$$373,15 \leq T2 < 600 \text{ K};$$

$$600 \text{ K} \leq T3 < 1300 \text{ K}.$$

A partir du tableau II.7, on peut dire que l'éthanol, méthanol et l'hydrogène sont plus adaptés à basse température. L'hydrogène peut être le combustible le plus adéquat si l'on fait un compromis entre les paramètres calculés, et les préoccupations de transport/stockage et santé humaine.

L'éthanol, méthanol, propanol et propan-2-ol sont suggérés pour plus hautes températures jusqu'à 600 K.

les alcools suivants : méthanol, éthanol, les isomères du propanol, 2-méthylpropan-2-ol et le butan-2-ol, dans l'ordre dans lequel ils sont cités, paraissent plus performants si la température est incluse dans l'intervalle [600 ;1300] K.

Il paraît clair que l'impact sur la santé humaine a eu une grande contribution dans le total des notes cumulés par un combustible, l'éthanol qui est reconnu comme un combustible vert est placé en première position à basse température. C'est évident que si l'on ignore les désavantages liés au transport et distribution, l'hydrogène serait sans conteste un combustible idéal.

Tableau II.7. Pertinence du combustible ‘ le total le plus élevé est le combustible le plus pertinent’.

Combustible	Production	Stockage/ distribution	Risque	Basse température			total ^a	Moyenne température			total ^a	Haute température			total ^a
				ϵ_g	fem	W	ϵ_g	fem	W	ϵ_g	fem	W			
Hydrogène	3	1	0	3	5	5	15,5	3	3	5	13,5	2,5	2	5	12
Méthanol	4	4	2	4	5	0,5	16,5	5	5	0,5	17,5	5	5	0,5	17,5
Ethanol	4	4	4	4,5	3,5	0,75	16,75	5	4	0,75	17,75	4	3	0,75	15,75
Propan-1-ol	1	4	2	4,5	3	1	14	5	3,5	1	15	5	3,5	1	15
Propan-2-ol	1	4	2	4,5	3	1	14	5	3,5	1	15	5	3,5	1	15
Butan-1-ol	4	4	0	4,5	2,5	1,25	14,25	4	3,5	1	14,5	3	2,5	0,75	12,25
2-methylpropan-1-ol	1	4	0	4,5	2,5	1,25	12,75	3,5	2	1	11	2,5	1	0,25	8,25
Butan-2-ol	1	4	0	4,5	2,5	1,25	12,75	5	3,5	1,25	14,25	5	3,5	1,25	14,25
2-methylpropan-2-ol	1	4	1	4,5	2,5	1,25	13,25	5	3,5	1,25	14,75	5	3,5	1,25	14,75
Pentan-1-ol	1	4	0	4,5	2,5	1,25	12,75	3,5	1	1,25	10,25	2	0,5	0	7

Notes pour la production 5: exclusivement produit à partir de ressources renouvelables, 4: la source de production renouvelable existe et est partiellement utilisée, 3: la source de production renouvelable existe et n'est pas réellement utilisée, 1: le combustible est produit à ce jour via des sources non renouvelables.

Notes pour le stockage/distribution 1: combustible gazeux pas simple à stocker et distribuer, 4: combustible liquide facile à stocker et à distribuer en utilisant les infrastructures existantes.

Notes pour le rendement réversible théorique, la force électromotrice et l'énergie spécifique : à chaque domaine de température, la plus haute valeur est égale à 5. Pour les autres combustibles se trouvant en dessous, cette valeur sera diminuée.

a : Total = (note pour l'énergie spécifique) + (note pour la force électromotrice) + (note pour le rendement réversible) + 1/2(note pour le risque) + (note pour le stockage/distribution) + 1/2(note pour la production).

7. Conclusion

Dans cette partie du travail, nous avons effectué une étude théorique détaillée des paramètres des piles à combustible en utilisant des méthodes thermodynamique et mathématique fondamentales. Nous avons calculé le rendement réversible théorique, la force électromotrice, l'énergie spécifique et la densité d'énergie des piles à combustible alimentées en hydrogène et en alcools ayant un nombre de carbone allant de un à six dans les conditions standards. Les calculs ont été étendus à plus haute température. En prenant en considération d'autres caractéristiques en relation avec la production, transport/ stockage et l'effet sur la santé humaine, nous avons pu faire une classification objective des combustibles. Il existe une réelle compétition entre l'hydrogène, éthanol et méthanol à basse température. En dépit de la question du transport et stockage, l'hydrogène est le combustible le plus indiqué à basse température. Cependant, le méthanol, éthanol, les isomères du propanol, 2-methylpropan-2-ol et butan-2-ol, dans l'ordre de leur citation, sont plus indiqués à haute température. Alors que l'hydrogène n'est pas adapté pour de telles températures. Ces résultats sont en étroite accord avec les tendances actuellement adoptées. En raison du manque de données, nous n'avons pas calculé l'effet de température sur la densité d'énergie, ce qui pourra être, éventuellement, effectué dans un futur travail.

8. Références du chapitre II

- [1] Nacef M, Affoune AM, Umeda M, Kinetic of the anodic reaction in direct alcohol fuel cells. Algerian J. Adv Mater 2006;03:95-98.
- [2] Kreuer KD, On the development of proton conducting materials for technological applications. Solid State Ionics 1997;97(1-4):1-15.
- [3] Yang C, Costamagna P, Srinivasan S, Benziger J, Bocarsly AB, Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells. J. Power Sources 2001;103(1):1-9.
- [4] Peighambardoust SJ, Rowshanzamir S, Amjadi M, Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. Int J. Hydrogen Energy 2010;35(17): 9349-9384.
- [5] Kreuer KD, On the complexity of proton conduction phenomena. Solid State Ionics 2000;136-137(1-4):149-160.
- [6] Samms SR, Wasmus S, Savinell RF, Thermal stability of Nafion in stimulated fuel cell Environments. J. Electrochem Soc 1996;143(5):1498-1504.
- [7] Kreuer KD, On the development of proton conducting membranes for hydrogen and methanol fuel cells. J. Memb Sci 2001;185(1):29-39.
- [8] Chen B, Luan D, Jiao G, Zhao D, Zhu Y, Preparation of high temperature resistance polybenzimidazole resin. Front Chem China 2009, 4(2): 207–209.
- [9] Kim TH, Kim S-K, Lim T-W, Lee J-C, Synthesis and properties of poly(aryl ether benzimidazole) copolymers for high temperature fuel cell membranes. J. Memb Sci 2008;323(2):362-370.
- [10] Cho Y-H, Kim S-K, Kim TH, Cho Y-H, Lim JW, Jung N, Yoon W-S, Lee J-C, Sung Y-E, Preparation of MEA with the polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell. Electrochem Solid-State Lett 2011;14(3): B38-B40.
- [11] He R, Che Q, Sun B, the acid doping behavior of polybenzimidazole membranes in phosphoric acid for proton exchange membrane fuel cells. Fiber Polym. 2008;9(6):679-684.
- [12] Aricò AS, Creti P, Antonucci PL, Antonucci V, Comparison of ethanol and methanol oxidation in a liquid-feed solid polymer electrolyte fuel cell at high temperature. Electrochem. Solid- State Lett 1998;1(2): 66–68.
- [13] Aricò AS, Baglio V, Di Blasi A, Creti P, Antonucci PL, Antonucci V, Influence of the acid–base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells. Solid State Ionics 2003; 161(3-4):251–265.
- [14] Antonucci PL, Arico AS, Creti P, Ramunni E, Antonucci V, Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion-silica electrolyte for high temperature operation. Solid State Ionics 1999;125(1-4):431-437.
- [15] Genova-Dimitrova P, Baradie B, Foscallo D, Poinsignon C, Sanchez JY, Ionomeric membranes for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC): sulfonated polysulfone associated with phosphatoantimonic acid. J. Memb Sci 2001; 185(1):59-71.
- [16] Alberti G, Casciola M, Massinelli L, Bauer B, Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110-160°C). J. Memb Sci 2001;185(1):73-81.
- [17] Wen S, Gong C, Tsen WC, Shu YC, Tsai FC, Sulfonated poly (ether sulfone) (SPES)/boron phosphate (BPO₄) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells. Int J. Hydrogen Energy 2009;34(21):8982-8991.
- [18] Kumar GG, Kim AR, Nahm KS, Elizabeth R, Nafion membranes modified with silica sulfuric acid for the elevated temperature and lower humidity operation of PEMFC. Int J. Hydrogen Energy 2009;34(24):9788-9794.

- [19] Baranov AI, Duda VM, Jones DJ, Roziere J, Sinitsyn VV, Slade RCT, Hydrogen insertion and protonic conductivity in lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$. *Solid State Ionics* 2001;(1-4):241-247.
- [20] Ponomareva VG, Lavrova LG, Simonova LG, Uvarov NF, Lavrova GV, Hairetdinov EF, Composite protonic solid electrolytes in the $CsHSO_4-SiO_2$ system. *Solid State Ionics* 1996;90(1-4):161-166.
- [21] Fontaine ML, Larring Y, Haugrud R, Norby T, Wiik K, Bredesen R, Novel high temperature proton conducting fuel cells: production of $La_{0.995}Sr_{0.005}NbO_4$ electrolyte thin films and compatible cathode architectures. *J. Power Sources* 2009; 188(1):106-113.
- [22] Lee SY, Scharfenberger G, Meyer WH, Wegner G, A new water-free proton conducting membrane for high temperature application. *J. Power Sources* 2006;163(1):27-33.
- [23] Haufe S, Prochnow D, Schneider D, Geier O, Freude D, Stimming U, Polyphosphate composite: conductivity and NMR studies. *Solid State Ionics* 2005;176(9-10):955-963.
- [24] Vicki P, Mc Connell, High-temperature PEM fuel cells: Hotter, simpler, cheaper. *Fuel Cells Bulletin* 2009; (12):12-16.
- [25] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo MA, Pinar FJ, Mena E, Úbeda D, Three-dimensional model of a 50 cm^2 high temperature PEM fuel cell: Study of the flow channel geometry influence. *Int J. Hydrogen Energy* 2010;35(11):5510-5520.
- [26] Xu H, Kunz HR, Fenton JM, Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature $120\text{ }^\circ\text{C}$ and reduced relative humidity. *Electrochim. Acta* 2007;52(11):3525-3533.
- [27] Jamsak W, Assabumrungrat S, Douglas PL, Laosiripojana N, Charojrochkul S, Theoretical performance analysis of ethanol-fuelled solid oxide fuel cells with different electrolytes. *Chem. Eng. J.* 2006;119(1): 11-18.
- [28] Cimenti M, Hill JM, Thermodynamic analysis of solid oxide fuel cells operated with methanol, ethanol under direct utilization, steam reforming, dry reforming or partial oxidation conditions. *J. Power Sources* 2009;86(2):377-384.
- [29] Brett DJL, Atkinson A, Cumming D, Ramirez-Cabrera E, Rudkin R, Brandon NP, Methanol as a direct fuel in intermediate temperature ($500-600\text{ }^\circ\text{C}$) solid oxide fuel cells with copper based anodes. *Chem Eng Sci* 2005;60(21): 5649-5662.
- [30] Daniele C; Vittorio T, Comparative performance analysis of internal and external reforming of methanol in SOFC-MGT hybrid power plants. *J Eng Gas Turb Power* 2007;129(2): 478-487.
- [31] EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Handbook, report no. DEAM26-99FT40575, Morgantown, National Energy Technology Laboratory, P.O. Box 880, West Virginia 26507-0880, 2004.
- [32] National Institute of Standards and Technology (NIST), <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Consulté en mars 2007.
- [33] Kordesch K, Simader G, Fuel cells and their applications, 1st ed. Weinheim, Federal Republic of Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH 1996;23-47.
- [34] Kerangueven G, Coutanceau C, Sibert E, Leger JM, Lamy C, Methoxy methane (dimethyl ether) as an alternative fuel for direct fuel cells. *J. Sources Sources* 2006;157(1):318-324.
- [35] Lamy C, Lima A, LeRhun V, Delime, Coutanceau C, Léger JM, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). *J. power Sources* 2002;105(2):283-296.
- [36] Coutanceau C, Brimaud S, Lamy C, Léger J-M, Dubau L, Rousseau S, Vigier F. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. *Electrochim. Acta* 2008;53(23):6865-6880.
- [37] Lamy C, Electrocatalytic oxidation of organic compounds on noble metals in aqueous solution. *Electrochim. Acta* 1984;29(11):1581-1588.

- [38] Demirci UB, Direct liquid-feed fuel cells: thermodynamic and environmental concerns, *J Power Sources* 2007;169(2):239-246.
- [39] Haynes C, Clarifying reversible efficiency misconceptions of high temperature fuel cells in relation to reversible heat engines, *J. Power Sources* 2001;92(1-2):199-203.
- [40] Wright SE, Comparison of the theoretical performance potential of fuel cells and heat engines, *Renew Energy* 2004; 29(2):179-95.
- [41] Lutz AE, Larson RS, Keller JO, Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle, *Int J. Hydrogen Energy* 2002;27 (9):1103-11.
- [42] Sohn JL, Ro ST, Some issues on performance analysis of fuel cells in thermodynamic point of view, *J. Power Sources* 2001;167(2):295-301.
- [43] Coutelieris FA, Douvartzides S, Tsiakaras P, The importance of the fuel choice on the efficiency of a solid oxide fuel cell system. *J. Power Sources* 2003;123(2):200-205.
- [44] Tsiakaras P, Demin A, Thermodynamic analysis of a solid oxide fuel cell system fuelled by ethanol. *J. Power Sources* 2001;102(1-2):210-217.
- [45] Douvartzides SL, Coutelieris FA, Demin AK, Tsiakaras PE, Fuel options for solid oxide fuel cells: a thermodynamic analysis, *AIChE J.* 2003:248- 257.
- [46] Linares JI, Herranz LE, Moratilla BY, Maximum efficiency of direct energy conversion systems. Application to fuel cells, *Int J. Hydrogen Energy* 2011;36 (9):10027-10032.
- [47] www.ineris.fr, consulté le 27 février 2011.
- [48] <http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/fr/1-Hexanol>, consulté le 15 mars 2011.
- [49] <http://www.societechimiquedefrance.fr>, consulté le 11 mars 2011.
- [50] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. [En ligne] ISBN: 978-0-471-48494-3. Copyright John Wiley & Sons.
- [51] Takeuchi K, Hanaoka TA, Matsuzaki T, Reinikainen M, Sugi Y, Selective vapor phase hydroformylation of ethylene over cluster-derived cobalt catalyst. *Catal. Lett.*;8(2-4): 253-261.
- [52] Claasen PA, Budde MA, López Contreras AM, Acetone, butanol and ethanol production from domestic organic waste by solventogenic clostridia. *J Mol Biotechnol* 2000;2(1):39-44.
- [53] Ezeji T, Qureshi N, Blaschek HP, Production of acetone-butanol-ethanol (ABE) in a continuous flow bioreactor using degermed corn and *Clostridium beijerinckii*. *Process Biochem.* 2007;42(1):34-39.
- [54] El-Zanati E, Adel-Hakim E, El-Ardi O, Fahmy M, Modeling and simulation of butanol separation from aqueous solutions using pervaporation. *J Membr Sci* 2006;280(1-2):278-283.
- [55] Ezeji TC, Qureshi N, Blaschek HP, Production of acetone, butanol and ethanol by *Clostridium beijerinckii* BA101 and in situ recovery by gas stripping, *World J. Microbiol. Biotech.* 2003;19(6):595-603.
- [56] Biebl H, Fermentation of glycerol by *Clostridium pasteurianum* :Batch and continuous culture studies, *J. Ind Microbiol Biotechnol* 2001;27(1):18-26 .
- [57] J. Larminie and A.L. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003 ISBN 047084857X.
- [58] Pierre PERROT, *Propriétés thermodynamiques. Techniques de l'ingénieur*, 2006 ; référence K585.
- [59] Appleby AJ, Foulkes FR, *Fuel cell handbook*, New York: Van Nostrand Reinhold 1989.
- [60] Takky D, Beden B, Léger J-M, Lamy C, Evidence of the effect of molecular structure on the electrochemical reactivity of alcohols: Part II, Electrocatalytic oxidation of the butanol isomers on platinum in alkaline medium. *J. Electroanal Chem* 1985;193(1-2):159-73.

- [61] Vishnyakov VM, Proton exchange membrane fuel cells. *Vacuum* 2006;80(10):1053-1065.
- [62] Ross DK, Hydrogen storage: the major technological barrier to the development of hydrogen fuel cell cars. *Vacuum* 2006(10):1084-1089.
- [63] Ball M, Wietschel M, The future of hydrogen-opportunities and challenges. *Int J. Hydrogen Energy* 2009;34(2):615-27.
- [64] Jensen JO, Li Q, Bjerrum NJ (2010), The Energy Efficiency of Different Hydrogen Storage Techniques, *Energy Efficiency*, Jenny Palm (Ed.), ISBN: 978-953-307-137-4, Sciyo, disponible à: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/the-energy-efficiency-of-different-hydrogen-storage-techniques>, 143-155.
- [65] Granovskii M, Dincer Rosen MA, Environmental and economic aspects of hydrogen production and utilization in fuel cell vehicles. *J. Power Sources* 2006;157(2):411-421.
- [66] Freitas RG, Santos MC, Oliveira RTS, Bulhoes LOS, Pereira EC, Methanol and ethanol electrooxidation using Pt electrodes prepared by the polymeric precursor method. *J. Power Sources* 2006;158(1):164-168.
- [67] Kadirgan F, Beyhan S, Atilan T, Preparation and characterization of nano-sized Pt-Pd/C catalysts and comparison of their electro-activity toward methanol and ethanol oxidation. *Int J. Hydrogen Energy* 2009;34(2):4312-4320.

CHAPITRE III

DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET ETUDE DE L'ELECTROLYTE SUPPORT

Dans ce chapitre nous allons d'abord présenter le dispositif expérimental puis décrire le mode opératoire suivi dans les deux prochains chapitres. Nous nous arrêterons sur les précautions particulières spécifiques à chaque électrode. L'électrode de travail, en l'occurrence, est sujette à un nettoyage rigoureux permettant d'assurer la reproductibilité des résultats. Ensuite, une étude préliminaire par voltampérométrie cyclique sera conduite pour la description du comportement de l'électrolyte alcalin sur l'électrode de platine.

1. Dispositif expérimental

Les manipulations électrochimiques comme toute autre manipulation chimique nécessitent une exacte préparation des solutions. En plus, elle demande des protocoles rigoureux quant à l'utilisation du matériel électrochimique. Ainsi les électrodes de références doivent être stockées de manière appropriée pour éviter leur détérioration. Les électrodes de travail doivent subir un nettoyage régulier parfois même avant chaque balayage de potentiel, etc. Ce chapitre décrit la méthode utilisée pour la préparation des manipulations électrochimiques réalisées ainsi que l'étude de l'électrolyte support. Pour cela, un dispositif expérimental classique sera utilisé constitué de trois électrodes plongeant dans une solution et reliés à un potentiostat.

1. 1. Les électrodes

L'électrochimie utilise la propriété de certaines substances chimiques de pouvoir échanger des électrons avec un conducteur électronique. Ce milieu conducteur électronique s'appelle électrode et peut être objet d'étude par les méthodes électrochimiques. Le second objet d'étude est l'électroactivité, qui traduit la capacité d'une espèce chimique à échanger des électrons, avec une autre espèce ou une électrode. Le montage à deux électrodes, une électrode de travail – appelée également électrode indicatrice- et une électrode de référence, est utilisé quand on veut effectuer des mesures à courant non nul. Le passage du courant est assuré par la présence de la troisième électrode, électrode auxiliaire. Le montage à trois électrodes peut éviter, dans la majorité des cas, les inconvénients liés au passage de courant dans un montage à deux électrodes. L'électrode de référence est placée dans l'ouverture centrale du couvercle, alors que l'électrode de travail et l'auxiliaire sont placées de part et d'autre par rapport à l'électrode de référence.

1. 1. 1. L'électrode de référence

Cette électrode a un potentiel constant dans le milieu où elle est plongée. De ce fait, le potentiel mesuré entre une électrode indicatrice et une électrode de référence est uniquement représentatif de la réponse de l'électrode indicatrice.

L'électrode de référence utilisée au cours de toutes les manipulations de ce travail est l'électrode au calomel saturé (ECS) $\text{Cl}^-/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, figure III.1. L'électrode au calomel offre une meilleure stabilité en fonction du temps par rapport à l'électrode d'argent (Ag/AgCl), ce qui se traduit par une fidèle reproductibilité des résultats. Le potentiel de l'électrode au calomel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est égal à 0,245 V. Toutes les valeurs de potentiel, présentée dans cette thèse sont exprimées par rapport à l'ECS

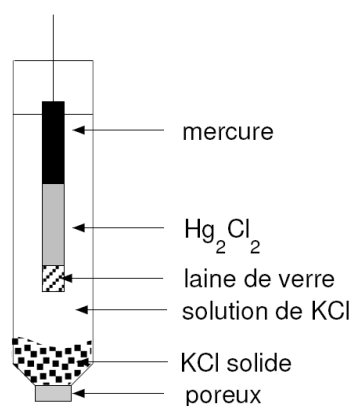


Figure III.1. Schéma d'une électrode au calomel, [1].

1. 1. 2. L'électrode de travail

L'électrode de travail est l'électrode où se déroule la réaction ou l'équilibre à explorer. Pour la plupart des analyses, l'électrode de travail est un matériau chimiquement inerte tel que l'or, le platine, ou le carbone vitreux. Dans ces cas, l'électrode de travail est une surface sur laquelle les réactions prennent place [2]. Dans notre cas, les manipulations ont été conduites avec une électrode constituée d'un fil de platine qui a été soudé à un tube en verre dans lequel un fil de cuivre sert de conducteur électronique. La liaison entre le platine et le cuivre s'est faite grâce à quelques gouttes de mercure. La surface géométrique du fil participant aux réactions d'électrooxydation est de $0,214 \text{ cm}^2$.

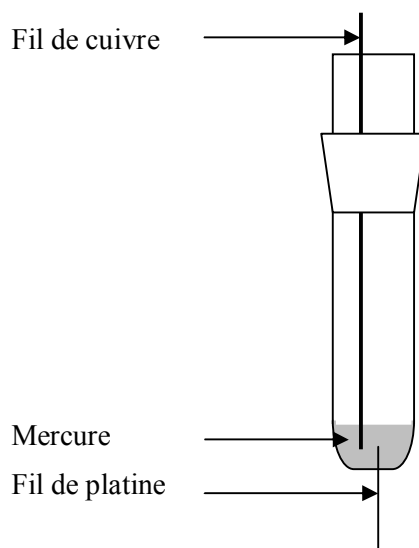


Figure III.2. Schéma de l'électrode de travail élaborée au laboratoire

1. 1. 3. La contre électrode (auxiliaire)

C'est un matériau conducteur qui vient compléter le circuit électrique. Un matériau conducteur inerte tel que le platine ou le graphite est généralement utilisé. Au cours des manipulations électrochimiques la contre électrode utilisée est un fil de platine de 0,5 cm², obtenu de chez Radiometer Analytical.

1. 2. L'électrolyte support

Les électrolytes support sont des composés (sel, acides, bases) fortement solubles et dissociés. Leur rôle est d'homogénéiser la conductivité électrique et de réduire la valeur du champ électrique dans les solutions ce qui permet de négliger, dans les équations qui décrivent le mouvement des espèces en solution, le déplacement des espèces électroactives par migration électrique devant leur déplacement par diffusion chimique ou convection mécanique.

En théorie, ils ne doivent pas interférer chimiquement ou physiquement avec les espèces électroactives et ils sont toujours présents en excès.

De nombreux composés peuvent être utilisés comme électrolyte support. Ils sont formés de l'association de cations et d'anions de bases fortes ou d'acides forts respectivement, tableau III.1.

Tableau III.1. Cations et anions constituant les principaux électrolytes supports en électrochimie minérale.

Cations	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺
Anions	OH ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	ClO ₄ ⁻

1. 3. La cellule électrochimique

Les études électrochimiques sont souvent réalisées dans une cellule électrochimique régulée en température. Dans le cadre des manipulations liées à ce travail, nous avons utilisé une cellule analytique en verre simple. La cellule, figure III.3, est recouverte d'un couvercle muni de cinq ouvertures permettant d'y placer les électrodes, le thermomètre et le tube de dégazage.

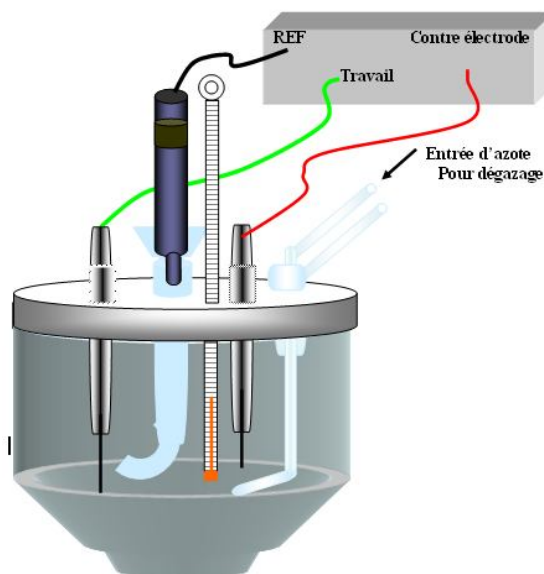


Figure III.3. Schéma représentatif de la cellule électrochimique et ses différents composants

1. 4. Le potentiostat

Le montage à trois électrodes est composé, en plus de trois électrodes nécessaires, d'un potentiostat équipé d'un générateur de signaux ou pilote, qui fait varier le potentiel ou le courant au cours du temps et d'un enregistreur. Le millivoltmètre et l'ampermètre du potentiostat permettent de visualiser les variations du potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et du courant circulant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire au cours de l'étude. Les trois électrodes sont reliées au potentiostat.

1. 5. La voltampérométrie

La voltampérométrie à balayage linéaire de potentiel ou voltampérométrie est une méthode électrique d'étude dynamique des systèmes électrochimiques. Dans ce type de méthode on impose, à l'électrode d'un système électrochimique, un potentiel $E(t)$ et l'on étudie l'évolution temporelle du courant $I(t)$ qui la traverse.

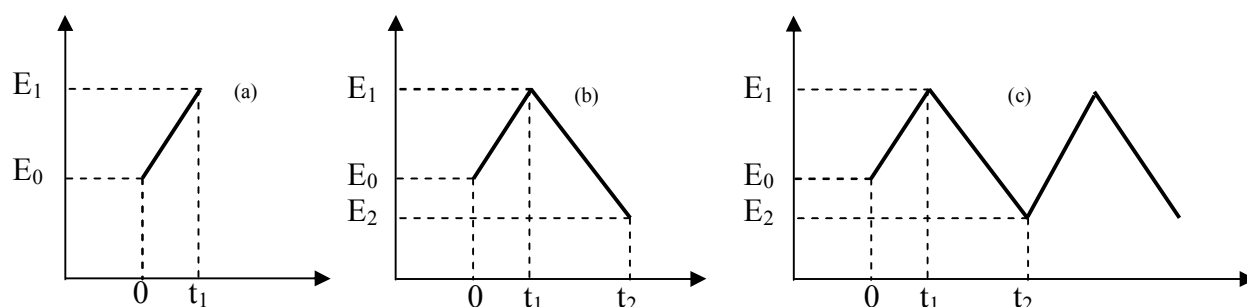


Figure III.4. Variation du potentiel en fonction du temps.

Dans la voltampérométrie linéaire, le potentiel d'électrode $E(t)$ suit une fonction linéaire de la variable t , figure III.3 (a) et des segments de fonctions linéaires dans le cas de la voltampérométrie triangulaire ou cyclique, figure III.3 (b) et figure III.3 (c). Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution du potentiel a pour expression :

$$E(t) = E_i \pm v_b t \quad (\text{III.1})$$

Où :

E_i est la valeur initiale de la tension d'électrode et v_b la vitesse de balayage en tension. Le signe plus, dans l'équation précédente, correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins à un balayage vers les tensions négatives.

Dans la partie expérimentale, l'étude a été effectuée par voltampérométrie linéaire et cyclique, en utilisant un potentiostat/galvanostat 273A EG&G PAR de la société Princeton Applied Research. Ce potentiostat est piloté par ordinateur et les données sont récoltées et analysées grâce à un logiciel (Power suite software). Les expériences se sont déroulées sous des conditions statiques (c'est-à-dire sans agitation de la solution).

2. Mode opératoire général

Cette partie décrit, le déroulement des manipulations électrochimiques ; y compris ; les différentes opérations suivies quant au traitement de l'électrode de travail.

2. 1. Préparation des solutions

Les produits chimiques ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus ; aucune purification quelle que soit sa nature n'a été jugée utile dans le cadre de cette recherche. Les produits chimiques utilisés sont de grade analytique. Le tableau ci-dessous donne les principales propriétés des produits utilisés.

Tableau III.2 : Caractéristiques des différents produits utilisés dans la partie expérimentale.

Produit	Pureté (%)	Densité (kg l ⁻¹)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Producteur
Méthanol	79	0,799	32,04	Prolabo
Ethanol	> 99,5	0,79	46,07	Riedel de Haën
Propan-1-ol	95	0,803	60,1	Merck
Propan-2-ol	98	0,786	60,1	Riedel de Haën
Butanol	98,5	0,81	74,12	Merck
Pentanol	98,0	0,815	88,15	Fluka
Hydroxide de sodium	98	99,8	39,997	Riedel de Haen

2. 2. Dégazage de la solution

Malgré toutes les précautions, la solution à étudier peut être en contact avec l'atmosphère pendant un temps plus ou moins long. L'équilibre entre la solution et l'air, implique la dissolution de gaz comme le dioxygène ou le dioxyde de carbone dans la solution. Ces éléments peuvent interférer dans le processus d'oxydation ou réduction des espèces électroactives. Alors, il faut absolument les éliminer en effectuant un dégazage à l'aide d'un gaz inerte. Dans notre cas, nous avons utilisé de l'azote pur en barbotage dans la solution pendant un certain temps.

Le dispositif utilisé est un robinet en verre relié à la bouteille d'azote par un tuyau souple à travers un manomètre détenteur dont le réglage permet d'adapter le débit d'azote, [4].

2. 3. Variation de la température

L'étude de l'électrooxydation des alcools et des mélanges d'alcools a été effectuée à différentes températures. Afin d'éviter toute perte d'alcool par évaporation, la proportion adéquatement calculée de l'électrolyte a d'abord été portée à la température désirée à l'aide d'un bain marie, suivi d'un balayage cyclique de potentiel multiple. La quantité précise de l'alcool donnant la concentration requise à la manipulation a été alors ajoutée dans un électrolyte ayant une température inférieure de un ou deux degrés de celle désirée. La dilution de l'alcool dans son électrolyte étant exothermique fait augmenter la température de la solution qui arrive ainsi à quelques dixièmes de degrés près, de celle affichée dans les différents voltampérogramme. Ainsi, une valeur de température affichée à 45°C est vraisemblablement égale à 45±0,5 °C. Le balayage de potentiel est alors immédiatement effectué. La durée moyenne d'une voltampérométrie cyclique ne dépassant pas la minute, on peut alors négliger toute variation de température.

2. 4. Précautions particulières pour l'électrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel (Hg_2Cl_2) saturée de chlorure de potassium (KCl). Afin de préserver l'électrode de référence, celle-ci a été munie d'une allonge remplie de KCl saturé. Cette allonge fournit un élément de conduction ionique sans diffusion entre l'électrolyte étudiée et l'électrode de référence [3].

A la fin de chaque manipulation, l'électrode a été soigneusement rincée et rangée dans son tube de protection contenant une solution saturée de KCl.

2. 5. Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail, utilisée dans la partie expérimentale, est en platine pur fourni par Perkin Elmer. Afin de garantir un état de surface reproductible et exempt de tout polluant, l'électrode a subi régulièrement un traitement de surface chimique (une fois par semaine, généralement) puis électrochimique avant l'enregistrement de chaque voltampérogramme.

2. 5. 1. Traitement chimique de l'électrode de travail

En résumé, l'électrode est immergée dans l'acide nitrique (parfois toute une nuit) ou dans l'eau régale (quelques minutes seulement) puis, rincée abondamment à l'eau distillée. Vu les dimensions du fil de platine, il n'a pas été jugé nécessaire d'effectuer un polissage de l'électrode.

2. 5. 2. Traitement électrochimique de l'électrode de travail

Afin d'atteindre une reproductibilité des courbes voltammétriques, un prétraitement a été effectué selon un protocole préétabli par Conway et ses co-auteurs, [5] qui permet également le nettoyage électrochimique de la surface. L'activation électrochimique consiste en un nombre de balayages cycliques consécutifs entre les potentiels d'évolution de l'hydrogène et de l'oxygène en milieu acide sulfurique ; entre 0,05 et 1,3 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ce qui correspond dans notre cas à un balayage entre -0,22 et 1,1 V/ECS). Dans les potentiels les plus positifs, les impuretés présentes soit à la surface de l'électrode ou dans la solution, se désorbent de manière oxydative ce qui permet d'activer la surface de l'électrode. Ainsi, les voltampérogrammes retrouvés sont uniformes et ont les mêmes traits caractéristiques quelque soit l'état initial de la surface, [6]. En effet, en milieu acide sulfurique il ne peut se produire de processus d'oxydation ou de réduction continus, sauf dans le cas de la présence d'impuretés oxydables ou réductibles, [5].

Le profil type i - V d'une électrode de platine dans 0,5 M H_2SO_4 à 25°C a été rapporté dans plusieurs sources, dont la plus importante reste la référence [3], figure III.5. Cependant, des profils différents ont été observés résultant de la présence d'impuretés à la surface de l'électrode. L'apparition de pics contrôlés par la diffusion, dans les différentes régions du voltampérogramme, indique clairement la présence de ces impuretés. Ces pics augmentent avec la racine carrée de la vitesse de balayage et avec la vitesse d'agitation. Cette caractéristique permet donc de distinguer les impuretés car les pics relatifs à la formation d'oxydes et à leur réduction ont une relation linéaire avec la vitesse de balayage, car un processus de surface est uniquement impliqué.

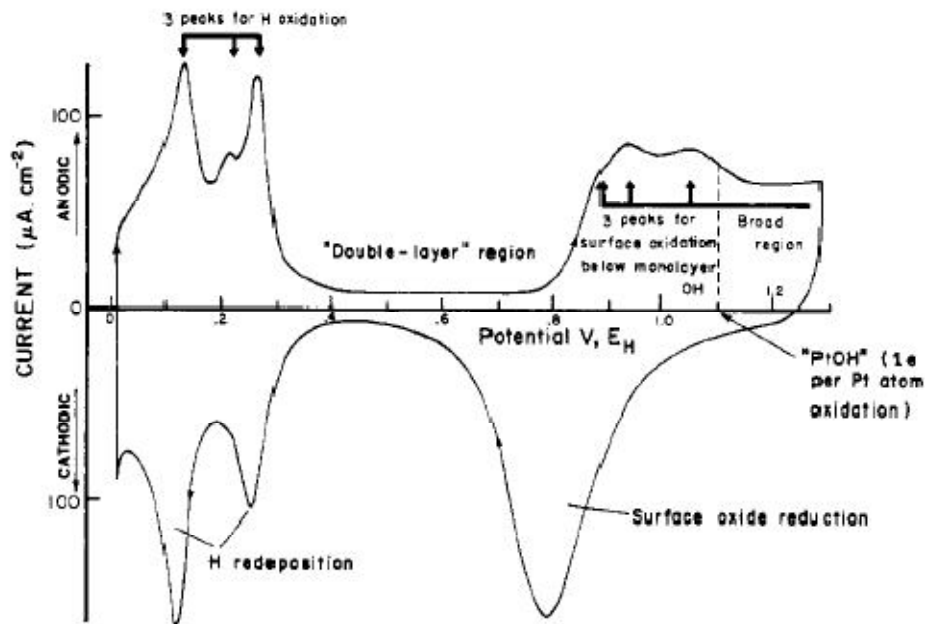


Figure III.5. Voltampérogramme du platine dans une solution 0,5 M H₂SO₄ à 25°C. Vitesse de balayage 50mVs⁻¹, [5].

Un balayage de potentiel cyclique répétitif entre les bornes de la stabilité thermodynamique de l'eau permet de recouvrir une surface catalytique exempte d'impuretés, figure III.6.

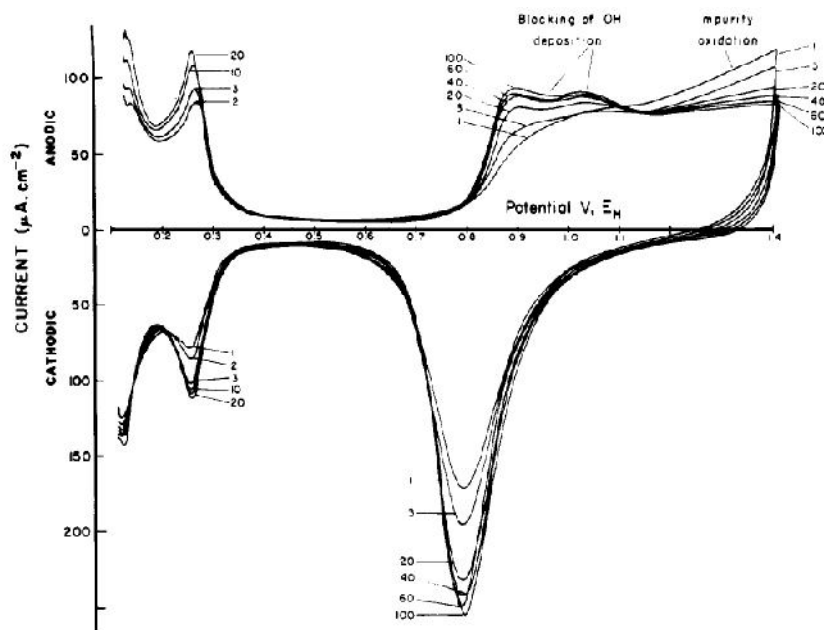


Figure III.6. Voltampérogramme du platine dans une solution 0,5 M H₂SO₄ à 25°C après une série de balayages cycliques. Vitesse de balayage 50 mVs⁻¹, [5].

Nous avons trouvé qu'en moyenne, 50 cycles dans le milieu acide sulfurique permettaient d'obtenir des voltampérogrammes superposables est très proche de ce qui a été décrit dans la littérature. Ainsi, en plus des balayages successifs en milieu acide et comme c'est le milieu alcalin qui est sujet d'étude dans ce travail, un balayage cyclique dans la solution NaOH avec le volume approprié pendant une vingtaine de cycles a été effectué. Ce nettoyage en plus du nettoyage chimique décrit dans la section précédente permet d'obtenir une reproductibilité et une uniformité des voltampérogrammes.

2. 6. Calcul de la surface électrochimique

La surface électrochimique d'un catalyseur (real surface area), peut être de plusieurs ordres de grandeurs supérieure à la surface géométrique c'est pour cela qu'il est indispensable de calculer cette surface afin de normaliser les valeurs de courant trouvées par les méthodes électrochimiques utilisées. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de la surface réelle électrochimique certaines peuvent être décrites de in-situ telle que l'adsorption de l'hydrogène ou de l'oxygène à partir d'une solution, ou ex-situ telles que la diffraction au rayons X et la porosimétrie. La méthode utilisant l'adsorption de l'hydrogène est particulièrement adaptée pour le calcul de la surface électrochimique d'une électrode de platine polycristallin [7]. Dans notre cas, nous avons calculé la surface électrochimique réelle en intégrant la surface relative à l'adsorption de l'hydrogène dans le voltampérogramme de l'électrolyte considéré, à savoir NaOH. Cette intégrale déduit la part de la surface dédié à la charge passée dans la double couche. La valeur trouvée est ensuite divisée par la charge calculée relative à l'adsorption ou desorption [9-10] d'une monocouche d'atomes d'hydrogène. Cela revient à l'application de la loi de Faraday à l'échelle microscopique pour la réaction réversible d'adsorption ou de désorption d'hydrogène [8] correspondant à l'échange d'un électron par atome adsorbé ou désorbé sur le platine, Figure III.7.

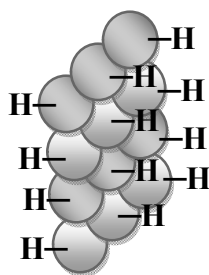


Figure III.7. Schéma représentatif de l'adsorption des atomes d'hydrogène sur la surface de platine.

Cette couverture de la surface nécessite approximativement $1,3 \cdot 10^{15}$ atomes par cm^2 , sur la surface du Pt (1 0 0). La charge Q_0 requise est ainsi calculée selon l'équation (III.1) :

$$Q_0 = 1,30 \cdot 10^{15} \cdot \frac{96500}{6 \cdot 10^{23}} \cdot C \text{ cm}^2 = 210 \mu\text{C cm}^2 \quad (\text{III.1})$$

A partir de cette valeur, il est possible de calculer le facteur de rugosité de l'électrode de platine. Ce facteur de rugosité, qui est par définition un nombre addimensionnel, décrit l'augmentation de la surface électrochimique par rapport à la surface géométrique.

$$F_R = \frac{A_r}{A_g} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

A_r : la surface électrochimique

A_g : la surface géométrique

F_R : Facteur de rugosité

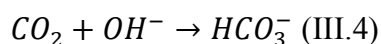
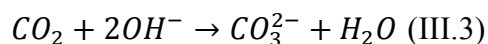
3. Etude de l'électrolyte support

L'électrolyte support utilisé au cours de toutes les manipulations est une solution de NaOH dont la concentration varie entre 0,1 et 2 M.

3. 1. Justification du milieu alcalin

Les études entreprises sur l'électrooxydation des alcools ont montré que la cinétique est plus rapide en milieu basique qu'en milieu acide. Cette observation peut être également faite du côté cathodique. En plus, la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin permettrait l'utilisation de métaux non nobles, [7] faisant ainsi de la pile à combustible alcaline une technologie à bas prix comparée à la technologie des PEMFCs qui utilise un électrolyte acide.

Le problème le plus important des électrolytes alcalins réside dans la carbonatation progressive de l'électrolyte alcalin dû au CO_2 de l'air ou celui issu des produits de la réaction. Cette réaction peut former les carbonates/bicarbonates suivant les équations (III.3, III.4). La formation et précipitation des carbonates de sodium ou de potassium dans les pores du catalyseur, nécessite une régénération fréquente de l'électrolyte [12-15].



Dans la plupart des voltampérogrammes enregistrés l'électrolyte support a une concentration de 0,1 M, correspondant à un $\text{pH} = 13$, le diagramme de Pourbaix du carbone prévoit la présence simultanée de ces deux espèces dans l'électrolyte alcalin, figure III.8.

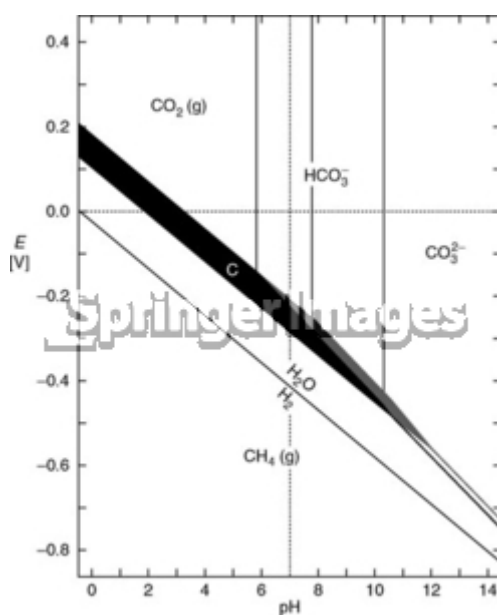


Figure III.8. Diagramme E/pH du carbone, [18].

Quelques uns des inconvénients associés avec le comportement des électrolytes alcalins liquides dans les piles à combustible peuvent être résolus en utilisant de nouvelles membranes échangeuses d'anions. Ces piles à combustible ont de nombreux avantages par rapport aux piles à combustible alcaline conventionnelles du fait que : (i) il n'y a pas de cations mobile et pas de carbonates précipitées, (ii) une diminution du crossover de l'alcool, (iii) une gestion relativement simplifiée de l'eau dû au fait que l'eau est produite à l'anode et est consommée à la cathode, (iv) et enfin une corrosion potentiellement réduite [16-17]. Parmi les quelques solutions alcalines possibles, il a été trouvé que la solution NaOH est la plus active vis-à-vis de la réaction d'oxydation du méthanol, [19].

Il est opportun d'observer le comportement de l'électrode de platine dans l'électrolyte basique. La figure suivante décrit l'allure de l'électrode de platine dans une solution de soude.

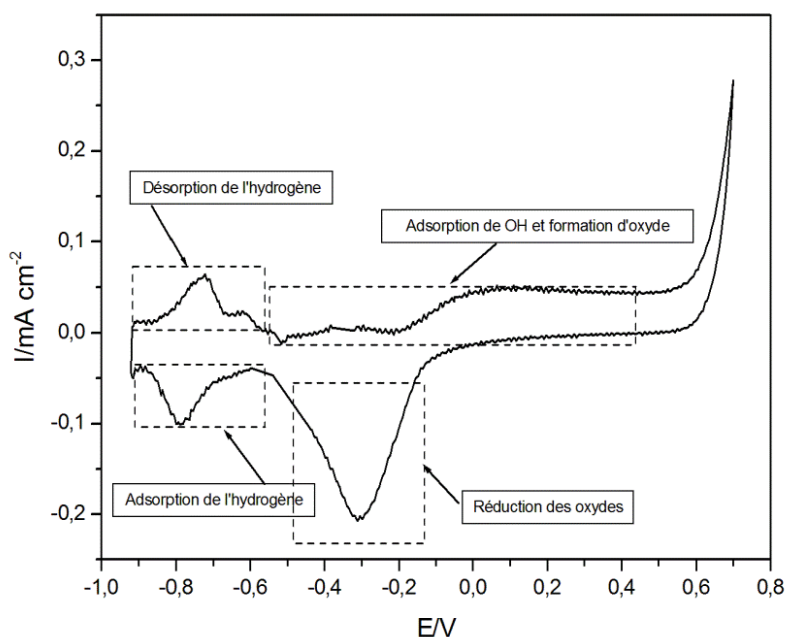
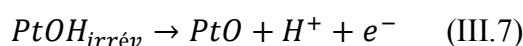
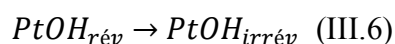
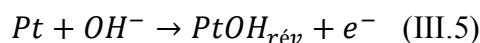


Figure III.9. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans 0,1 M NaOH. Vitesse de balayage 50 mV s⁻¹.

Dans une solution exempte d'impuretés et dont l'électrode de travail a été nettoyée selon le procédé décrit précédemment, l'application de la voltampérométrie cyclique donne un voltampérogramme type, Figure III.9, comprenant les parties suivantes :

La région d'adsorption/désorption de l'hydrogène située entre -0,92 et -0,52 V est immédiatement suivie par l'adsorption réversible de OH⁻ ; équation (III.5), puis par la formation irréversible de PtOH, (III.6) suivie par la formation d'oxydes de platine ; équation (III.7) ; [20].



Une inspection de près du voltampérogramme montre que l'adsorption de OH⁻ débute dans la région de sous potentiel. De ce fait, il n'existe pas de région de double couche comme c'est le

cas dans l'électrolyte acide, figure III.5. Au cours du balayage retour, on remarque la présence d'un pic correspondant à la réduction des oxydes formés au cours du balayage aller. Le pic correspondant à la réduction des oxydes de platine dans le balayage retour diffère de l'allure observée dans la partie anodique du voltampérogramme ce qui révèle que ce pic est associé avec un processus irréversible.

3. 2. Influence de la vitesse de balayage

Un balayage cyclique a été réalisé sur l'électrode de platine dans une solution de NaOH à 0,1 M avec des vitesses de balayage allant de 10 à 100 mVs⁻¹, figure III.10. Cette investigation est très importante car elle permet de confirmer ou d'infirmer la description précédemment faite du voltampérogramme. Le tracé des courbes reliant l'amplitude des différents pics avec la racine carrée de la vitesse de balayage ainsi que les potentiels des pics en fonction de la vitesse de balayage permet de décrire la cinétique des espèces électroactives.

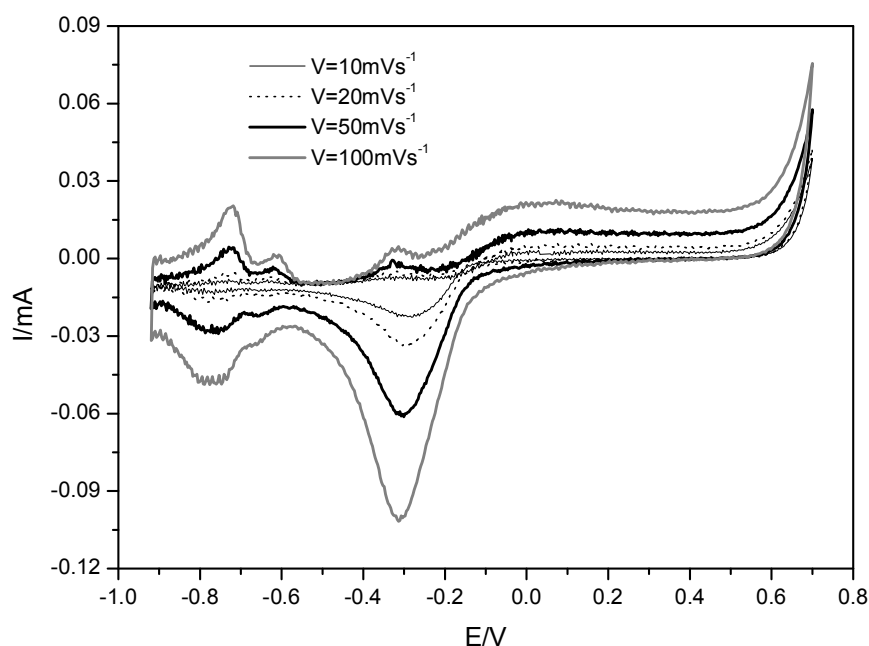


Figure III.10. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans 0,1 M NaOH à différentes vitesses de balayage, T 25°C.

L'indépendance du potentiel des pics relatifs à l'adsorption de l'hydrogène et à la réduction des oxydes de platine de la vitesse de balayage, indique que ces principaux phénomènes sont réversibles. De plus, l'indépendance de l'amplitude de la densité de courant de ces pics de la racine carrée de la vitesse de balayage, peut être interprétée par l'implication de phénomènes de surfaces, uniquement. En d'autres termes ces pics ne sont pas relatifs à un phénomène de diffusion, Figure III.11.

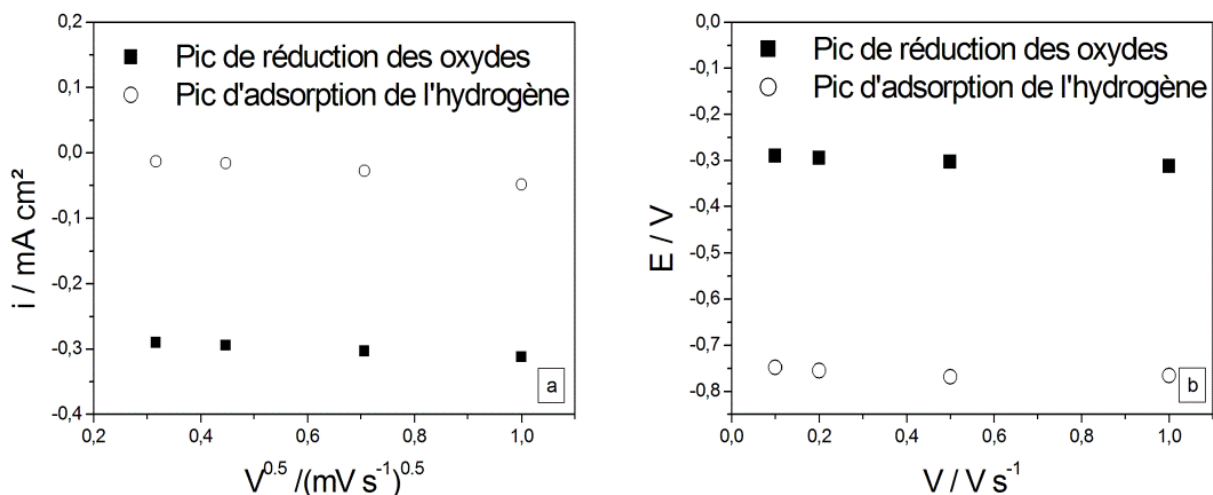


Figure III.11. Relation entre l'intensité des pics de réduction des oxydes et d'adsorption de l'hydrogène et la racine carrée de la vitesse de balayage ; a). Relation entre le potentiel des pics de réduction des oxydes et d'adsorption de l'hydrogène et la vitesse de balayage ; b). Données issues de la figure III.10.

3. 3. Influence de la concentration

Un balayage cyclique a été réalisé sur l'électrode de platine dans différentes concentrations de NaOH avec une vitesse de balayage de 50mVs^{-1} et à 25°C . La réaction d'électrooxydation complète des alcools nécessite un certain taux de recouvrement de l'électrode de platine par OH^- . Il est intéressant, alors, d'examiner l'influence de la concentration sur d'abord l'allure de la courbe et permettre d'émettre des déductions dans le chapitre suivant.

Les différents voltampérogrammes de la figure III.12 suivent la même allure quelque soit la concentration de la solution d'hydroxide de sodium. Cependant, il paraît que la formation d'oxydes à la surface de l'électrode de platine est fortement influencée par la concentration des ions OH^- . D'après l'encart de la même figure, il apparaît que la quantité d'oxydes formés à la surface de platine augmente linéairement avec la concentration de l'électrolyte jusqu'à 1 M, puis diminue lorsque la concentration de NaOH est égale à 2 M. Il est clair que la quantité de OH^- adsorbée, augmente avec la concentration, ce qui implique la transformation d'une plus grande quantité de ces adsorbats en oxyde de platine. La diminution de la charge électrique de réduction des oxydes de platine pour une concentration à 2 M NaOH ne serait pas dû, à priori, à une diminution du taux de couverture ; mais serait plutôt en relation avec l'abaissement de la quantité d'oxydes formés à la surface de platine à la fin du balayage aller en raison de leur transformation en oxygène moléculaire lors du balayage aller, à partir de $0,5 \text{ V/ECS}$.

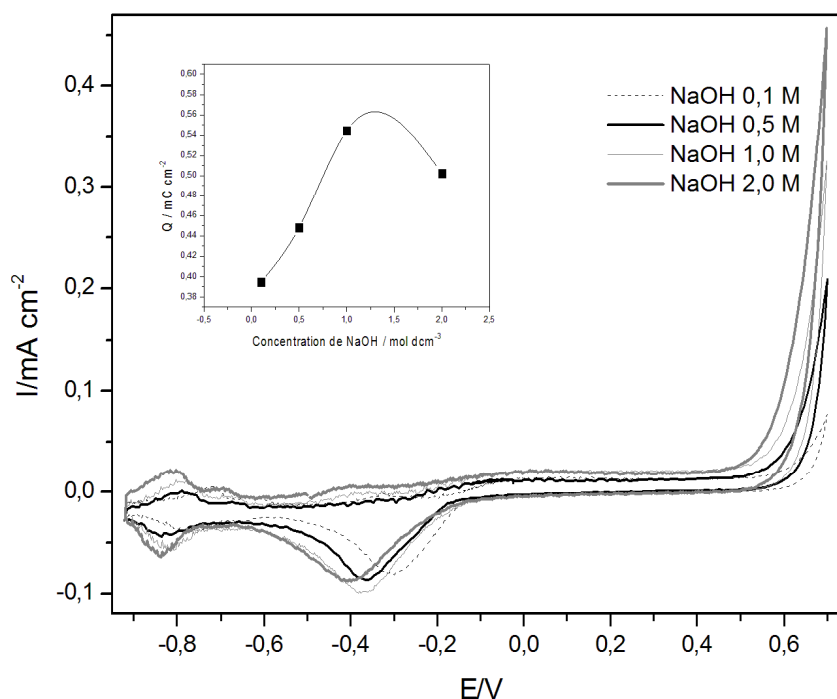


Figure III.12. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans plusieurs solutions de NaOH. Vitesse de balayage : 50 mVs^{-1} . Température : 25°C . L'encart représente la charge libérée pour la réduction des oxydes de platine en fonction de la concentration.

3. 4. Influence de la température

De même que pour l'influence de la concentration sur l'allure du voltampérogramme relatif à l'électrolyte, nous avons étudié l'influence de la température sur ces mêmes voltampérogrammes. Il apparaît, que la température n'a pas d'influence sur l'allure générale du voltampérogramme ; [21-23] mais influence la couverture de la surface en oxydes. Ce phénomène a également été observé par Cohen *et al.* et Chaparro *et al.* ; [24-25]. L'amplitude du pic de réduction de ces oxydes augmente avec la température, mais également la charge électrique consommée pour la réduction de ces oxydes augmente lorsque la température passe de 25 à 55°C , figure III.13.

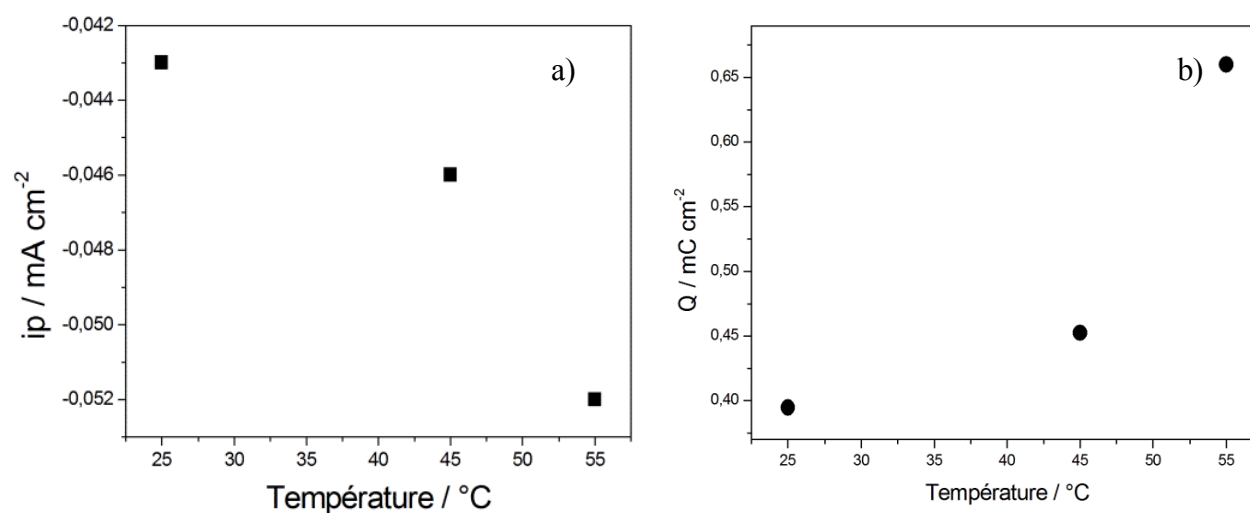


Figure III.13. Densité du pic de courant de réduction des oxydes de platine en fonction de la température ; a) et la charge consommée pour la réduction des oxydes de platine en fonction de la température ; b), dans une solution NaOH 0,1 M. Vitesse de balayage : 50 mVs^{-1} .

Contrairement au cas observé dans la référence [21], cette augmentation n'est pas linéaire avec la température. Ainsi, Cette augmentation dans la charge libérée par l'oxyde avec la temperature suggère que l'adsorption des OH^- augmente avec la temperature. Vraisemblablement, ceci représente une interaction délicate entre l'adsorption de l'anion et la formation d'oxyde. Ce facteur est important à considérer lors de la réalisation des expériences impliquant la dépendance de la température des phénomènes d'électrooxydation des alcools où les OH^- représentent un réactif intermédiaire dans la réaction globale.

4. Conclusion

La voltampérométrie cyclique est un bon moyen d'investigation des réactions électrochimique. Les renseignements acquis au cours de ce chapitre nous ont permis de décrire les phénomènes observés lors de l'oxydoréduction de l'électrolyte support ; Na OH. Lorsque l'effet de la concentration de l'électrolyte support ne sera pas sujet à étude, dans les chapitres suivants, nous choisirons d'explorer l'électrooxydation des alcools dans une solution à 0,1 M NaOH. Cette concentration est la plus communément choisie par la littérature.

5. Références du chapitre III

- [1] B. Le Gorrec. Thermodynamique et cinétique électrochimique, université de grenoble, [en ligne], <http://www.enseg.inpg.fr> (page consultée le 10-07-2005).
- [2] <http://chem.ch.huji.ac.il> (page consultée le 10-01-2011).
- [3] Bard AJ, Faulkner LR, Electrochimie : principes méthodes et applications, Masson, Paris, 1983:385-420.
- [4] M. Nacef, Etude de la réaction anodique de dans une pile à combustible à alcool direct, mémoire de magister, soutenue le 24 mai 2006.
- [5] Conway BE, Angerstein-Kozłowska H, Sharp WBA, Ultrapurification of Water for Electrochemical and Surface Chemical Work by Catalytic Pyrodistillation, *Anal. Chem.* 1973; 45(8):1331-1336.
- [6] Qing-Song C, Jose SG, Shi GS, Juan M, Feliu, The potential of zero total charge of Pt nanoparticles and polycrystalline electrodes with different surface structure: The role of anion adsorption in fundamental electrocatalysis, *Electrochim. Acta* 2010;55(27):7982-7994.
- [7] Trasatti S, Petrii OA, Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl. Chem.* 1991; 63, (5):711-734.
- [8] Conway BE, Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process, *Prog. Surf. Sci.* 1995;49(4):331-452.
- [9] Razmi H, Habibi Es, Heidari H, Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol at carbon ceramic electrode modified with platinum nanoparticles, *Electrochim. Acta* 2008;53 (28):8178-8185.
- [10] Zhang Q, Li Z, Wang S, Xing W, Yu R, Yu X, The electro-oxidation of dimethyl ether on platinum-based catalyst, *Electrochim. Acta* 2008;53 (28):8298–8304.
- [11] Aricò AS, Baglio V, Antonucci V, Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives, in *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications* (eds H. Liu and J. Zhang), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. Doi 2009; 10.1002/9783527627707.ch1.
- [12] Wang Y, Li L, Hu L, Zhuang L, Lu J, Xu B, A feasibility analysis for alkaline membrane direct methanol fuel cell: thermodynamic disadvantages versus kinetic advantages. *Electrochem. Commun* 2003; 5(8):662–666.
- [13] Géraldine M, Matthias W, Kitty N, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *J. Membr. Sci.* 2011; 377:1–35.
- [14] Gülzow E, Schulze M, Long-term operation of AFC electrodes with CO₂ containing gases. *J. power sources* 2004; 127(1-2):243–251.
- [15] Schulze M, Gülzow E, Degradation of nickel anodes in alkaline fuel cells. *J. power sources* 2004;127(1-2):252–263.
- [16] Antolini E, Gonzalez ER, Alkaline direct alcohol fuel cells. *J. power sources* 2010;195(1):3431–3450.
- [17] Bidault F, Brett DJL, Middleton PH, Brandon NP, A new application for nickel foam in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 2009; 187(16):39–48.
- [18] <http://www.springerimages.com/Images>.
- [19] Eileen HY, Keith S, Reeve RW, A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 2003;547(2):17-/24.
- [20] Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD, The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C₁– C₄ alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. *Electrochim. Acta* 2001;46(20-21):3163-3173.

- [21] Alsabet M, Grden M, Jerkiewicz G, Comprehensive study of the growth of thin oxide layers on Pt electrodes under well-defined temperature, potential, and time conditions. *J. Electroanal. Chem.* 2006; 589(1):120–127.
- [22] Raicheva SN, Christov MV, Sokolova EI, Effect of the temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols. *Electrochim. Acta* 1981; 26(11):1669–1676.
- [23] Conway BE, Angerstein-Kozłowska H, Sharp WBA, Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1.—Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1978, 74, 1373-1389.
- [24] Cohen JL, Volpe DJ, Abruna HD, Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007;9(1):49-77.
- [25] Chaparro AM, Martina AJ, Folgado MA, Gallardo B, Daza L, Comparative analysis of the electroactive area of Pt/C PEMFC electrodes in liquid and solid polymer contact by underpotential hydrogen adsorption/desorption. *Int J. Hydrogen Energy* 2009;34(11):4838-4346.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'ÉLECTROOXYDATION DES ALCOOLS DE C1 A C5.

Ce chapitre est consacré à l'électrooxydation catalytique du méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol en milieu basique. Une étude cinétique détaillée est entreprise pour cerner les paramètres optimaux inhérents à l'oxydation anodique de ces alcools. L'influence de la longueur et de la structure de la chaîne carbonée ainsi que l'influence de la position de la fonction alcool sur la cinétique de la réaction seront explorées.

1. Synthèse bibliographique de l'électrooxydation des alcools

L'hydrogène étant le combustible idéal pour les piles à combustible si on se réfère à sa réaction chimique avec l'oxygène (équation II.3) ; c'est une réaction simple et ne donnant que de l'eau en produit, ce qui en fait le combustible vert par excellence, à première vue. Cependant, l'hydrogène a de nombreuses limitations : la forme gazeuse de ce combustible et la taille de la molécule en sont les principales. La recherche s'est orientée vers les combustibles liquides et le méthanol est apparu comme le plus approprié vu sa structure simple ; contenant un nombre minimum de carbones (un seul) et quatre hydrogènes. Par extension, l'étude d'autres alcools, tels que l'éthanol, le propanol, etc. a été conduite. Cependant, tous les alcools n'ont pas profité du même intérêt de la part de la communauté scientifique ; certains ont été explorés à travers un grand nombre d'études alors que d'autres n'ont été investigués qu'à travers un nombre restreints de travaux, figure IV.1

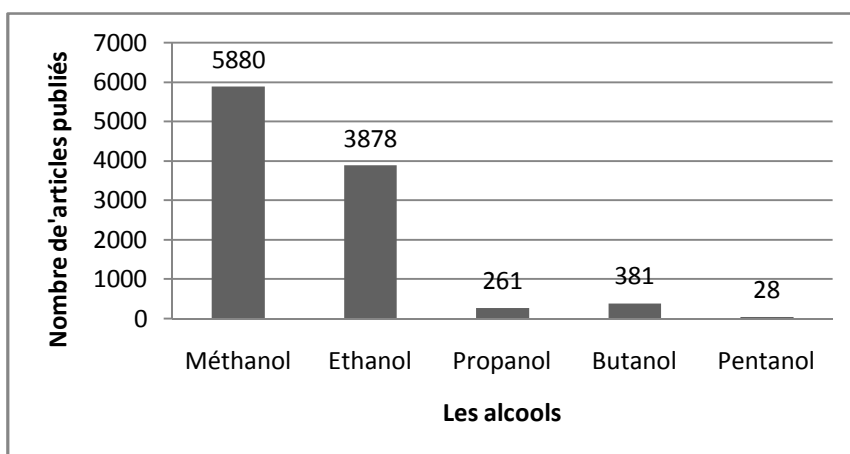


Figure IV.1. Nombre de références trouvées en utilisant le moteur de recherche de www.sciencedirect.com. La combinaison de mots utilisés 'fuel' et 'cell' dans le champ 'all fields' et le nom de chaque alcool dans le champ. 'abstract' le 14 janvier 2011.

Dans ce qui suit, nous allons passer en revue les travaux les plus pertinents qui concernent le processus d'électrooxydation des alcools étudiés dans cette partie de thèse.

Le processus d'électrooxydation du méthanol a été exploré pour la première fois par E. Muller en 1922. Cependant, l'étude du concept des piles à combustible à méthanol a démarré dans les débuts des années 1950 par Kodresch et Marko ainsi que par Pavela ; [1]. L'électrolyte alcalin a d'abord été utilisé moyennant des électrocatalyseurs anodiques à base de platine et de nickel. Des recherches parallèles sur la réaction d'oxydation du méthanol ont été suivies en milieu acide tel que l'acide sulfurique. La comparaison des deux milieux électrolytiques a révélé une cinétique plus lente en milieu acide qu'en milieu basique. Cependant, des perspectives plus

prometteuses ont été envisagées pour l'électrolyte acide en raison de l'interaction chimique de l'électrolyte alcalin tel que le KOH ou NaOH avec les produits de la réaction anodique ; telle que la formation de carbonate ou de bicarbonate de sodium ou de potassium (Section 3 du chapitre III). En contre partie, le milieu alcalin a d'autres attraits beaucoup plus intéressants dont une cinétique anodique mais également cathodique plus rapide [5]. L'électrooxydation du méthanol en milieu acide a été suivie dans H_2SO_4 [2-6], $HClO_4$ [6] et également dans H_3PO_4 [7]. Les principaux inconvénients des DMFCs utilisant un électrolyte acide concerne la lenteur de la réaction est le passage du méthanol du compartiment anodique vers le compartiment cathodique 'methanol crossover'. La corrosion des catalyseurs éventuellement utilisés et la dégradation de la membrane à basses valeurs de pH, limitent le nombre de matériaux pouvant être sélectionnés et permettant une stabilité à long terme.

Vu le nombre de publication en rapport avec l'électrooxydation des alcools et notamment le méthanol, nous allons nous intéresser plutôt, à ceux qui étudient l'influence de la température et de la concentration –de l'alcool ou de l'électrolyte– sur la réaction d'oxydation électrochimique des alcools sur des catalyseurs à base de platine.

Les études de l'effet de la température sur l'électrooxydation du méthanol, qui ont été conduites sur une variété de surfaces ainsi que sur différentes compositions de surfaces tels que les alliages de métaux ou les différentes orientations cristallines d'un métal unique, [8-27] étaient dans la plupart des cas, focalisées sur : i) l'examen du changement de la couverture de la surface en CO et autres intermédiaires poisons, ii) les différents modes d'adsorption des anions et la couverture surfacique en oxydes, et iii) la densité de courant et début d'oxydation du méthanol accordés par l'augmentation de la température. Souvent, les droites de Tafel sont construites sur un intervalle de potentiel et pour une variété de températures et de pH. [28-36].

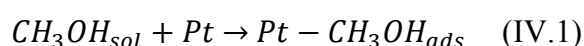
Comme introduit dans la revue statistique des piles à combustible du premier chapitre, l'équipe de Tripkovic a été l'une des pionnières de l'étude de l'électrooxydation du méthanol en milieu alcalin. Dans la publication intitulée 'Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(100) surface in alkaline media' ; [37]. Cette équipe étudia l'électrooxydation du méthanol dans différents milieux alcalins ($NaOH$, Na_2CO_3 et $NaHCO_3$) sur une électrode de platine ayant différents indices cristallographiques. Les résultats obtenus à la température ambiante ont montrés que l'électrooxydation du méthanol sur Pt(100) dépend de la couverture de la surface avec les espèces OH adsorbés. L'investigation de l'électrooxydation du méthanol sur Pt/C et Pt-Ru/C ; avec un rapport nominal Pt:Ru de 2:3, à deux différentes températures ; 22 et 60°C, en milieux acide et alcalin, effectuée par la même équipe ; [38] a révélé que

l'électrooxydation du méthanol est fortement dépendante du pH et de la température. En plus, l'activité catalytique de Pt et Pt₂Ru₃ à 60°C est supérieure d'un facteur de 5 à celle notée à 22°C.

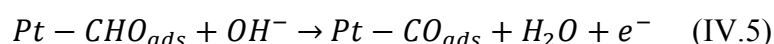
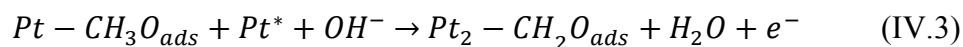
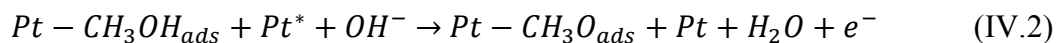
Dans un autre article ; [39], Tripkovic étudia l'effet de la température sur l'électrooxydation du méthanol sur Pt-Ru supportés, en milieu alcalin. Dans ce cas, la température a été variée de 22 à 60°C, avec la borne supérieure de la température se trouvant à quatre degrés en dessous de la température d'évaporation du méthanol. Ces auteurs ont trouvé qu'à température élevée, l'activité des OH_{ads} est augmentée d'où le décalage vers les potentiels plus négatifs du début d'oxydation du méthanol. Les auteurs ont trouvé également que le catalyseur à base de platine, Pt-Ru, donne une meilleure performance à haute température, en termes de pic de courant par rapport au platine.

Les auteurs de la référence [40], fournissent une étude détaillée de l'électrooxydation du méthanol en milieu alcalin (KOH 0,1 M) à différentes températures, variant de 20 à 55°C et en milieux acides (H₂SO₄ ; 0,1 M et HClO₄ ; 0,1 M) à des températures variant de 20 à 60°C. Les résultats obtenus mettent en lumière l'intérêt de bien préciser les paramètres auxquels l'énergie d'activation a été calculée, afin de permettre une comparaison adéquate avec la littérature. Dans ce travail bien qu'il soit assez complet, les auteurs ont suivi un mode opératoire quelque peu différent du notre. En somme, pour l'étude de l'effet de la température sur l'allure du voltampérogramme de l'électrooxydation du méthanol, ils ont d'abord recueilli les données concernant l'électrooxydation du méthanol à la température ambiante 25°C. Pour des températures plus hautes, l'électrode de travail a été retirée de la solution puis, la température de la solution contenant le méthanol a été élevée jusqu'à la valeur désirée. Ce mode opératoire comporte -selon nous- des erreurs car le méthanol étant volatile, la concentration préalablement introduite risque de changer au cours du processus, plus ou moins long, au cours duquel la température est modulée, particulièrement si la concentration au départ est assez faible : 0,1 ; 0,25 M, etc. Le mécanisme de la réaction d'électrooxydation du méthanol en milieu alcalin a été détaillé par les auteurs des références [40,41], il peut être résumé comme suit :

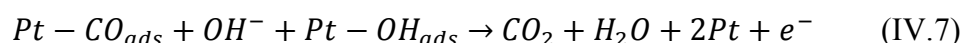
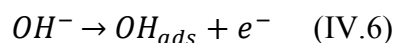
L'adsorption du méthanol sur des sites actifs à la surface du platine :



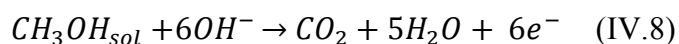
Les étapes successives de déshydrogénation du méthanol :



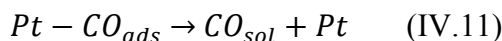
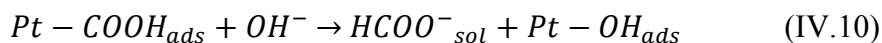
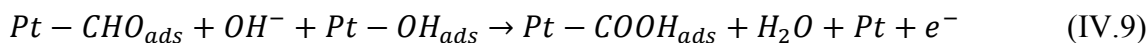
Ces étapes de deshydrogénation du méthanol mènent à la formation du monoxyde de carbone fortement adsorbé, qui constitue la principale espèce poison. L'élimination du CO_{ads} se fait à de grandes surtensions et nécessite la présence de OH_{ads} sur des sites adjacents, eux-mêmes résultant de l'adsorption des anions OH^- :



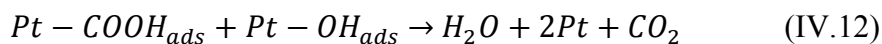
La combinaison des réactions de (IV.1) à (IV.7) constitue la réaction anodique d'électrooxydation du méthanol en milieu alcalin, équation (IV.8) :



L'électrooxydation complète du méthanol produit du CO_2 ; (IV.8), mais cette réaction donne, en réalité, d'autres intermédiaires mais également des sous-produits qui ont été détectés. Ces derniers sont issus de chemins réactionnels parallèles, donnant le formate, $HCOO^-$; équation (IV.10), ainsi que le monoxyde de carbone, CO (IV.11).



Le produit de la réaction (Pt-COOH_{ads}) peut donner également du CO₂ via une réaction parallèle :



Dans le mécanisme ci-dessus, Pt* représente les sites actifs nécessaires à la réaction et Pt sont les sites regagnés après que la réaction ait eu lieu.

L'effet de la température sur l'électrooxydation du méthanol dans 0,5 M de NaOH a également été exploré sur Pt et Pt-Pd électrodéposés ; [42]. Une amélioration significative vis-à-vis de l'électrooxydation du méthanol a été observée sur Pt-Pd/C comparativement à Pt/C.

Etant donné que la compréhension d'un mécanisme réactionnel passe d'abord par l'identification des différents produits de la réaction, les études menées par Vielstich et Drazik [43-44] sur l'analyse qualitative des produits de la réaction du méthanol et la détermination coulométrique des rendements électriques de la réaction ont montré que le formate est le principal produit de cette réaction. Ce résultat a été confirmé par des mesures in-situ d'infrarouge à transformée de Fourier [45]. Ces mesures ont montré que les ions formates sont produits au dessus de 0,52 V/ENH et oxydés à E > 0,82 V sur des électrodes de platine ayant un bas indice cristallin dans une solution de NaOH 0,1 M.

L'électrooxydation de 0,01 M éthanol sur les catalyseurs Pt/C et PtSn/C a été conduite en milieu alcalin (0,1 M NaOH) et acide (H₂SO₄ 0,5 M) à trois différentes températures : 22, 40 et 60°C ; [46]. Les résultats obtenus, montrent que, non seulement, la température affecte l'amplitude des pics de courants d'électrooxydation de l'éthanol mais en plus, il paraît que des

mécanismes différents sont impliqués à basse et haute température. De plus, l'ajout de l'étain au platine n'apporte que peu de changement dans les voltampérogrammes. L'électrooxydation de 1 M d'éthanol dans la solution alcaline 1 M KOH sur un catalyseur à base de platine préparé Pt-ZrO₂/C à 25°C a révélé que ce catalyseur est l'un des meilleurs élaborés. Car il a montré des performances assez élevées ; [47].

Dans l'étude conduite par Xu *et al.*, les auteurs ont élaboré un catalyseur à base de platine allié au Co et Mn. Bien que les proportions de ces métaux non nobles ne soient qu'à des traces, les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques, montrent une activité catalytique améliorée vis-à-vis de l'électrooxydation de 1 M méthanol et éthanol dans 1 M KOH. Donnant parfois, jusqu'à trois fois la performance atteinte sur le platine électrodéposé seul, [48].

La performance d'une pile à combustible à éthanol direct équipée d'une membrane échangeuse d'anions a été investiguée en variant plusieurs paramètres, parmi lesquels : la concentration de l'éthanol de 1 M à 17 M et celle de l'électrolyte KOH de 1 à 11 M ainsi que celle de la température de 30 à 60°C. Cette recherche a révélé que la performance de la pile augmentait avec la température. De plus, pour une concentration fixe de KOH, existerait une concentration maximale en éthanol ; 7 M donnant la meilleure performance. Aussi, il existe un optimum de concentration de KOH –en l'occurrence 5 M pour 1 M éthanol- qui donnerait la meilleure performance de la pile, [49].

L'effet de la concentration de 1 mM à 1 M d'éthanol dans HClO₄ ; 0,1 M sur Pt (111) a été exploré par les auteurs de la référence [50]. L'étude effectuée par voltampérométrie et infra rouge s'est focalisée sur l'importance de la concentration du combustible sur la nature des produits, en l'occurrence CO et CO₂. Les résultats montrent, que le taux de formation du CO₂, acétaldéhyde et acide acétique, qui sont les produits de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol en milieu acide, est fortement dépendant de la concentration de l'électrolyte.

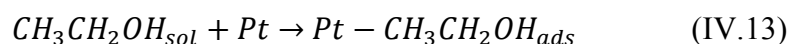
Dans la publication de Wang et ses co-auteurs [51], en rapport avec l'activité électrocatalytique de catalyseurs à base de platine et d'étain pour l'électrooxydation de l'éthanol, les auteurs ont trouvé que l'effet de la température sur l'électrooxydation de 1 M éthanol en milieu 0,5 M acide sulfurique dépend de la proportion d'étain dans le catalyseur. L'intervalle de température a été choisi entre 30 et 80°C. Plus précisément, à basse température ; les catalyseurs élaborés riche en étain montrent une meilleure électrooxydation de l'éthanol, alors que les catalyseurs pauvres en étain donne une meilleure performance à haute température.

Les auteurs de la référence [52], ont choisi d'entreprendre l'investigation des performances de l'éthanol directement sur une pile à combustible à membrane échangeuse d'anions avec une

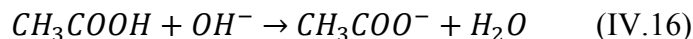
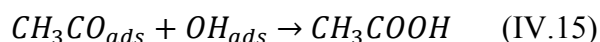
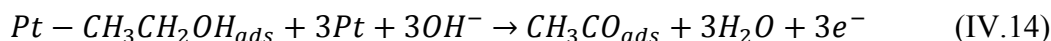
anode composée de Pd/C ou Pd₂Ni₃/C. la solution d'alimentation est composée d'éthanol 1 M et KOH 1 M. ils ont trouvé que le taux de formation du CO₂ augmente significativement entre 80 et 100°C. En même temps, la production de l'acétate, sous produit de la réaction qui diminue significativement le rendement faradique de la pile, est diminuée. D'un autre côté, les auteurs ont remarqué que la variation de la concentration de l'éthanol de 0,2 ; 0,5 et 1 M tout en maintenant la concentration de KOH fixe à 1 M, n'a pas d'influence sur la quantité de CO₂ produite. Au contraire, la variation de la concentration de KOH de 0,2 ; 0,5 et 1 M tout en maintenant la concentration de l'éthanol fixe à 1 M a une légère influence sur la quantité de CO₂ produite. De la même manière Xu et ses co-auteurs, [53] ont étudié l'électrooxydation de 1 M d'éthanol dans 1 M de KOH sur Pt/C et Pd/C ainsi que sur des oxydes alliés à ces deux catalyseurs. Les résultats relatifs au CeO₂ et NiO alliés aux deux métaux nobles, montrent qu'un rapport de 1:2 pour le premier et de 1:6 pour le second donnait la plus grande activité catalytique pour l'électrooxydation de l'éthanol. La même équipe a également testé et prouvé l'efficacité du MgO allié au Pt comme catalyseur pour l'éthanol en milieu alcalin ; [54].

Comme dans le cas du méthanol, quelques études se sont intéressées aux produits de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol, par HPLC, [55] et par étude conductimétrique, coulométrique ainsi que par spectroscopie infra rouge pour la détermination des produits de la réaction anodique d'une pile à combustible en continu [56]. Ces études ont révélé que, les produits de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol en milieu acide, produisait le dioxyde de carbone, l'acide acétique ainsi que l'acétaldéhyde. La même réaction en milieu alcalin donnait les deux premiers produits en plus de l'acétate.

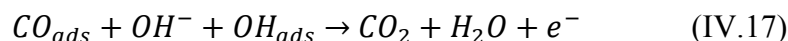
La réaction complète d'électrooxydation de l'éthanol passe par des étapes de déshydrogénation successives de la molécule, suivie/ou simultanément avec, la rupture de la liaison C-C. Le mécanisme de la réaction d'électrooxydation de l'éthanol a été rapporté par les auteurs des références [46] et [52], il peut être résumé dans les étapes suivantes :



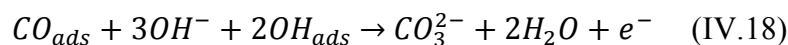
La réaction d'électrooxydation de l'éthanol nécessite la présence d'espèces OH_{ads} à la surface d'électrode, comme dans le cas du méthanol :



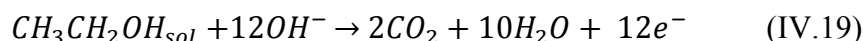
L'espèce poison, CO_{ads} , peut être éliminée suivant l'étape suivante :



Ou bien, elle pourra réagir avec les anions OH^- présents dans la solution alcaline pour donner les carbonates :

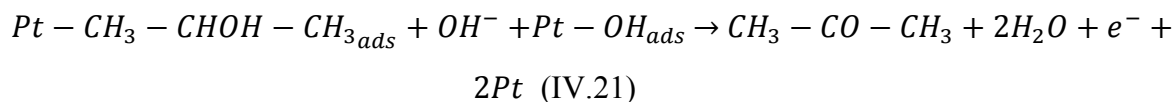
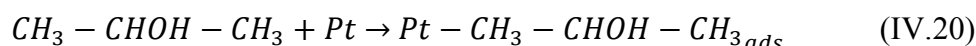


La réaction d'électrooxydation complète peut être résumée comme suit :



L'électrooxydation de 4 M de propan-2-ol dans 1 M NaOH a été conduite à 60°C sur des nanoparticules de platine et de platine-ruthenium électrodéposés ; [57]. L'acétone étant reconnu comme produit de la réaction à bas potentiel, son électrooxydation seule, sur chacun de ces catalyseurs, a été également conduite. Les résultats montrent qu'un effet coopératif entre le platine et ruthénium qui est à l'origine de la bonne performance du catalyseur en termes de potentiel de début d'oxydation et d'amplitude du pic de courant. La même équipe a entrepris d'étudier l'électrooxydation du propan-2-ol sur platine dans le milieu basique (NaOH). Ils ont trouvé que l'amplitude du courant augmente avec, soit l'augmentation de la concentration de l'alcool ou de celle de l'électrolyte. De plus, une plus grande concentration de NaOH décale le potentiel du pic d'oxydation vers les valeurs les moins négatives ; [58].

Un mécanisme réactionnel général peut résumer la réaction anodique d'une pile à combustible alimentée en propan-2-ol :



Cette réaction d'électrooxydation du propan-2-ol ne libère que deux électrons, alors que l'électrooxydation complète en CO₂ et H₂O fournit 18 électrons.

L'étude de l'électrooxydation du propan-2-ol en présence d'acétone (1 M chacun) a été entreprise en milieu 2 M KOH sur des électrodes de palladium préparée ; [59]. Cette étude a révélé que la présence d'acétone dans la solution affecte l'électrooxydation du propan-2-ol, en diminuant ses performances en termes de courant produit. Cette diminution est interprétée par une adsorption compétitive du propan-2-ol et de l'acétone. L'électrooxydation de 1 M propan-2-ol a également été conduite sur Pt, Pd et Au dans 1 M KOH et il paraît que le palladium affiche une meilleure performance que celles du platine et l'or ; [60]. D'autre part, l'électrooxydation du propan-2-ol sur Pt/Ru à 60°C alimenté seul (sans être mélangé avec l'eau) a montré une performance élevée même comparée à celle du méthanol ; [61].

Umeda et ses co-auteurs ; [62] ont utilisé une cellule électrochimique hermétique permettant l'étude de l'électrooxydation du méthanol et propan-2-ol à des températures variant entre 25 et 100°C sous pression, évitant ainsi l'évaporation de l'alcool. Cette étude est un exemple représentatif de l'augmentation de la température opératoire des DAFC. L'étude a été conduite en milieu acide HClO₄ ; 0,5 M avec 0,5 M alcool. Les auteurs ont conclu que le méthanol gagne en avantage lors de l'augmentation de la température alors que le propan-2-ol est plus avantageux à la température ambiante.

L'électrooxydation de 1 M méthanol, propan-1-ol et propan-2-ol dans 1 M KOH, sur électrode de palladium a été étudiée à la température ambiante et comparée au résultat obtenu sur Pt dans le travail mené par Liu et ses co-auteurs, [63]. Ils ont trouvé que l'ordre de l'activité d'oxydation des alcools sur Pt est méthanol > propan-1-ol > propan-2-ol. Cette même classification est inversée dans le cas où le catalyseur est le palladium.

L'électrooxydation de 1 M d'éthanol et de propan-2-ol sur Pd en milieu alcalin (1 M KOH) a été explorée à différentes températures allant de 10 à 50°C. Cette étude s'est surtout basée sur le calcul de la charge électrique libérée au cours de l'électrooxydation de l'alcool. Dans ce cas, le propan-2-ol paraît plus facile à oxyder électrochimiquement que l'éthanol. La température a également une influence positive sur l'électrooxydation des deux alcools ; [64]. Une étude comparative de l'électrooxydation de ces deux alcools à la même concentration a été conduite par Gupta et al. ; [65] sur des nanoparticules de platine supportées sur carbone en milieu acide sulfurique (1 M). Les résultats obtenus montrent, de manière globale, que la structure de l'alcool a une grande influence sur son électroactivité.

L'électrooxydation du méthanol et éthanol en plus du glycérol et de l'éthylène glycol sur différents oxydes (CeO_2 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 et NiO) déposés sur Pd/C en milieu alcalin, a montré que de tels électrocatalyseurs sont supérieurs à ceux à base de platine dans les mêmes conditions expérimentales, [66].

L'électrooxydation du méthanol, éthanol et le propan-2-ol ainsi que leurs produits respectifs, sur des électrodes de platine et palladium, dans une solution basique a été conduite en combinaison avec la technique de chromatographie liquide à haute performance HPLC ; [67]. Cette dernière permet de détecter les produits de réaction qui se trouvent sous forme liquide. Les produits gazeux, qui ne seront pas dissous dans la solution, ne seront pas, par conséquent, détectés. Néanmoins, cette étude a montré que les produits de la réaction du méthanol sont le formaldéhyde et le formate sur platine alors que le formaldéhyde n'est pas détecté sur palladium. L'acétaldéhyde et l'acétate sont produits par oxydation de l'éthanol, alors que l'acétate est le produit majoritaire dans le cas d'une électrode de palladium. Enfin l'acétone est le seul produit de la réaction du propan-2-ol. Hormis les produits des différentes réactions qui ont été détectés, les résultats de cette étude montrent que le platine a de loin, la meilleure activité électrocatalytique pour l'oxydation du méthanol, alors qu'il n'existe pas de réelles différences entre les courbes relatives à l'éthanol et propan-2-ol sur les deux électrodes.

Pour des alcools ayant un nombre de carbone supérieur à trois, il est très rare de trouver des travaux en rapport avec leur utilisation, en tant que combustible, dans une pile à combustible à alcool direct. Les résultats affichés par l'exploration effectuée par le moteur de recherche de Science Direct, figure IV. 1, inclut forcément d'autres utilisations du butanol et pentanol, en tant que solvants par exemple dans l'élaboration d'un catalyseur déposé sur du Nafion, dans les piles à combustible à alcool direct. Néanmoins, nous allons revoir les quelques articles qui traitent de l'électrooxydation des alcools C4 et C5, pour application pile à combustible.

Takky et ses coauteurs ; [68] ont étudié l'électrooxydation des quatre isomères du butanol en milieu alcalin en variant la température de 5 à 85°C. La concentration des alcools a été varié de 10^{-3} à la limite de solubilité des isomères du butanol dans 0,1 M NaOH ainsi que la concentration de l'hydroxyde de sodium de 10^{-3} à 0,5 M. Les résultats obtenus montrent que les alcools primaires, en l'occurrence butan-1-ol et méthyl-1-propan-1-ol, ont un comportement similaire alors que l'alcool secondaire a un comportement complètement différent. L'alcool tertiaire du butanol est resté inactif, c'est pourquoi les auteurs n'ont pas envisagé une exploration plus poussée en ce qui concerne cet alcool.

L'équipe de Tripkovic ; [69] a exploré l'électrooxydation du méthanol, éthanol, propan-1-ol et butan-1-ol sur des électrodes de platine ayant différents indices cristallins de Miller ; en l'occurrence Pt(111), Pt(755), Pt(332). L'étude a été conduite par les techniques voltampérométriques. Les résultats, en concordance avec ceux obtenus préalablement par les mêmes auteurs, montrent que sur les trois types d'électrodes ; deux genres d'espèces contenant l'oxygène peuvent être générés en milieu NaOH 0,1 M : Pt-OH et PtO. De plus, la formation de ces espèces est influencée par la structure de surface. Deux types de PtOH peuvent être formés : réversible et irréversible, et c'est l'espèce réversiblement adsorbée qui joue le rôle d'intermédiaire dans l'oxydation des alcools. Parmi les alcools étudiés, l'éthanol a montré la plus grande activité vis à vis du Pt(111).

L'effet de la température sur l'électrooxydation du méthanol, éthanol, propan-2-ol et butan-2-ol sur des électrodes microporeuse de Pt/C et Pt-Ru/C a fait l'objet d'une étude par Lee et ses co-auteurs ; [70]. La température a été variée de 25 à 80°C pour des solutions 0,5 M alcool dans 0,5 M H₂SO₄. Les résultats de cette étude montrent que le courant d'oxydation du méthanol augmente beaucoup avec l'augmentation de la température quelque soit le matériau de l'électrode alors que les courbes courant-potentiel relatives aux alcools secondaire affichent des allures plus compliquées avec la température.

L'électrooxydation des alcools aliphatiques de C1 à C5 a été conduite en milieu alcalin (0,05 M NaOH) sur une électrode Pd-Au préparée, [71]. Les principaux résultats de cette étude montrent, que la cinétique impliquée dans l'électrooxydation des alcools est sensiblement supérieure à celle observée sur Pd et Au, utilisés isolément. De plus, les auteurs ont remarqué que lorsque le nombre de groupements méthylènes augmentait, la performance augmentait également.

D'après nos connaissances, on ne retrouve pas d'autres études impliquant le butanol ou le pentanol comme combustibles pour application DAFC.

Tableau IV.1 : Résumé des études les plus pertinentes relatives à l'électrooxydation des alcools en milieu alcalin pour application pile à combustible.

Alcool	Electrolyte	Température	Catalyseur	Référence
Méthanol ; 0,3 M	NaOH ; 0,1 M Na ₂ CO ₃ ; 0,1 M NaHCO ₃ ; 0,1 M	Ambiante	Pt monocristallins	[37]
Méthanol ; 0,5 M	NaOH; 0,1 M	22, 60°C	Pt/C, Pt ₂ Ru ₃ /C	[38]
Méthanol ; 0,5 M	NaOH; 0,1 M	22-60°C	Pt-Ru	[39]
Méthanol ; 0,5	KOH; 0,1 M	20-60°C	Pt	[40]
Ethanol ; 0,01 M	NaOH ; 0,1	22, 40, 60°C	Pt/C et PtSn/C	[46]
Ethanol ; 1 M	KOH; 1 M	25°C	Pt-ZrO ₂ /C	[47]
Méthanol ; 1 M	KOH; 1 M	25°C	Pt-Co et Pt-Mn	[48]
Ethanol ; 1 M				
Ethanol ; 1-17 M	KOH; 1-11 M	30-60°C	Pt-Ru	[49]
Ethanol ; 1 M	KOH; 1 M	80-100°C	Pd/C, Pd ₂ Ni ₃ /C	[52]
Ethanol ; 1 M	KOH; 1 M	Ambiante	Pt/C, Pd/C, Pt	[53]
Ethanol ; 1 M	KOH; 1 M	30°C	Pt/C, Pt-MgO	[54]
Propan-2-ol ; 4 M	NaOH ; 1 M	60°C	Pt, Pt-Ru	[56]
Propan-2-ol ; 1, 2, 3, 4 M	NaOH ; 0, 5 ; 1 ; 3 M	60°C	Pt	[57]
Propan-2-ol ; 1 M	KOH; 2 M	Ambiante	Pd	[59]
Propan-2-ol ; 1 M	KOH; 1 M	Ambiante	Pt, Pd, Au	[60]
Propan-2-ol ; 1 M	0 M	60°C	Pt/Ru	[61]
Méthanol ; 1M,	KOH; 1 M	25°C	Pt	[63]
Propan-1-ol ; 1M				
Propan-2-ol ; 1 M				
Ethanol; 1 M	KOH; 1 M	10-50°C	Pd	[64]
Propan-2-ol; 1 M				
Méthanol ; 0,5 M	KOH ; 1M	Ambiante	Oxydes déposés sur Pd/C	[66]
Ethanol ; 0,5 M				
Glycerol ; 0,5 M				
Ethylène glycole ; 0,5 M				
Butanol ; 4 M	NaOH ; 0,5 M	5-85°C	Pt	[68]
Méthanol ; 0,5 M	NaOH; 0,1 M	25°C	Pt monocristallins	[69]
Ethanol ; 0,5 M				
Propan-1-ol ; 0,5 M				
Butan-1-ol ; 0,1 M				
Méthanol ; 0,5 M	NaOH; 0,05 M	25°C	Pd-Au	[71]
Ethanol ; 0,5 M				
Propan-1-ol ; 0,5 M				
Butan-1-ol ; 0,5 M				
Pentan-1-ol ; 0,5 M				

D'après cette revue bibliographique et son résumé porté sur le tableau IV.1, on remarque qu'il n'existe pas d'étude apportant suffisamment de données élémentaires sur l'électrooxydation des alcools en milieu alcalin. L'électrooxydation du méthanol par exemple a été explorée sur une variété de catalyseurs à différentes températures, contrairement aux autres alcools. Les conditions expérimentales de l'électrooxydation des autres alcools ne peuvent pas être croisées avec ceux du méthanol car même si le matériau d'anode et la température opératoire coïncident, la concentration de l'alcool et/ou celle de l'électrolyte diffèrent. De ce fait, il est difficile de faire une comparaison concrète entre les alcools ayant un nombre de carbones variant de 1 à 5. Ce chapitre propose d'étudier l'électrooxydation des alcools C1 à C5 à trois différentes températures 25, 45 et 55°C pour des concentrations allant de 0,25 à 4 M. L'étude est faite sur une électrode de platine. Selon la disponibilité, uniquement le butan-1-ol et le pentan-1-ol ont été les seuls étudiés parmi leurs isomères.

2. Etude de la cinétique de réaction d'électrooxydation des alcools

A ce jour, les électrodes les plus performantes y compris l'anode de la pile à combustible à alcool direct sont en platine ou en matériaux à base de platine. Cette remarque inclue bien sûr [72-74]. C'est ainsi que l'étude cinétique a été entreprise dans le milieu basique par voltampérométrie cyclique sur platine. L'investigation des alcools disponibles parmi ceux concernés par l'étude thermodynamique dans le deuxième chapitre, concerne le méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol. Nous avons délibérément choisi de donner une limite supérieure à la température opératoire de 55°C pour rester suffisamment en dessous de la température d'évaporation du méthanol (65°C). De toute manière, les moyens techniques disponibles, ne nous auraient pas permis d'augmenter la température au delà de cette valeur sans perte en alcool.

2. 1. L'électrooxydation du méthanol

Le méthanol est un alcool de structure simple, il ne comporte qu'un seul carbone. Son électrooxydation a été beaucoup rapportée par la littérature et l'allure du voltampérogramme est maintenant bien connue.

2. 1. 1. Voltampérométrie de l'électrooxydation du méthanol

Le voltampérogramme de l'électrooxydation du méthanol en milieu alcalin comporte deux pics : un au balayage aller de potentiel et l'autre au balayage retour de potentiel, ce qui traduit une cinétique d'électrooxydation rapide suivie d'une désactivation aussi rapide de la surface

avec formation d'un courant maximum dont le potentiel se situe vers $-0,17$ V/ECS. Ce premier pic correspond à l'électrooxydation des espèces fraîchement adsorbées chimiquement qui proviennent de l'adsorption du méthanol. Au cours du balayage retour, un autre pic associé avec l'élimination des espèces carbonées, y compris le méthanol, qui ne se sont pas complètement oxydées au cours du balayage aller apparaît. Il est intéressant de noter que la densité de courant du pic démarre exactement au potentiel de début de réduction des oxydes de platine formés à la surface de l'électrode lors du balayage aller, [75-76], qu'on remarque aisément par superposition avec le voltampérogramme de l'électrolyte alcalin en présence et en absence de méthanol ; figure IV.2. On constate également que le méthanol s'adsorbe préférentiellement sur le platine ; [41-77], car l'amplitude des pics relatifs à l'hydrogène est réduite, encart de la figure IV.2.

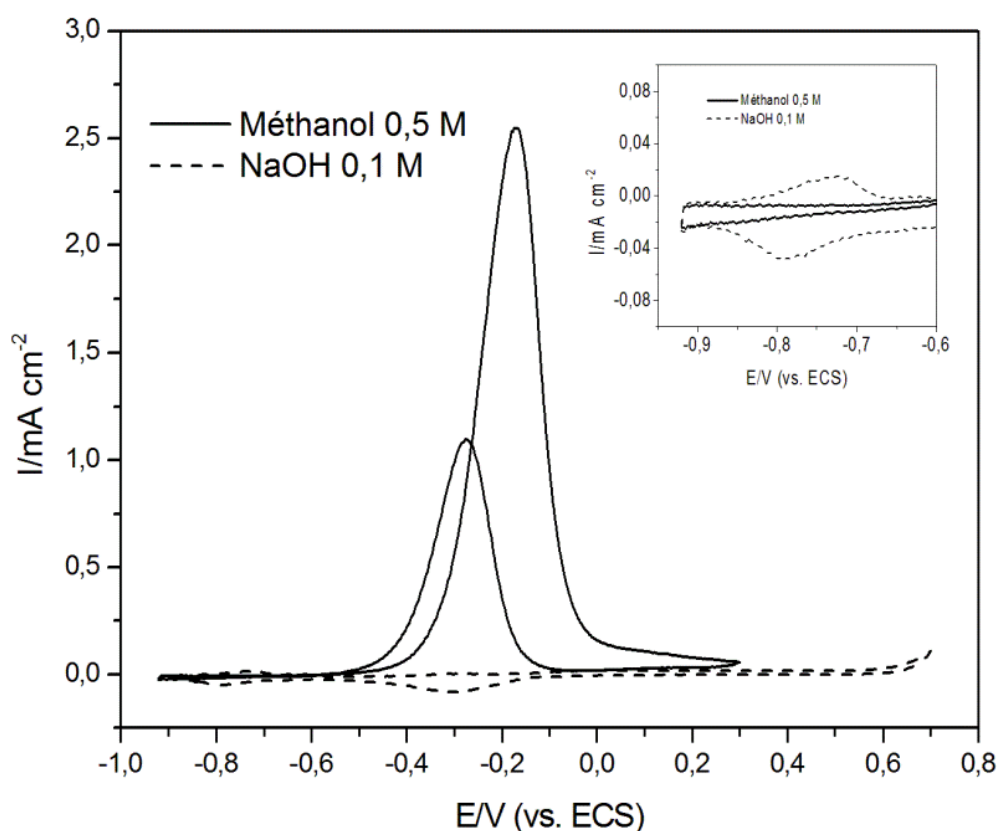


Figure IV.2. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans une solution de 0,1 M NaOH en présence (—) et en absence (---) 0,5 M méthanol. Vitesse de balayage : 50 mVs^{-1} . Température : 25°C .

2. 1. 2. Effet de la concentration de l'électrolyte

L'étude de Coutanceau *et al.* ; [76] a montré la nécessité d'ajouter l'hydroxyde de sodium à la solution aqueuse contenant le méthanol et alimentant le compartiment anodique car les performances obtenues pour une solution aqueuse de méthanol sont très faibles. Ainsi sans une quantité suffisante de OH^- dans la solution, la réaction d'oxydation du méthanol est impossible. D'une part car les OH_{ads} entrant dans cette réaction et provenant de l'eau ne seront pas suffisants,

d'autre part, la conductivité d'une solution exempte d'anions étant réduite, les réactions électrochimiques ne peuvent avoir lieu qu'à des taux très réduits. La figure IV.3 montre l'effet de la concentration de l'électrolyte sur la réaction d'électrooxydation de 0,25 M de méthanol sur platine.

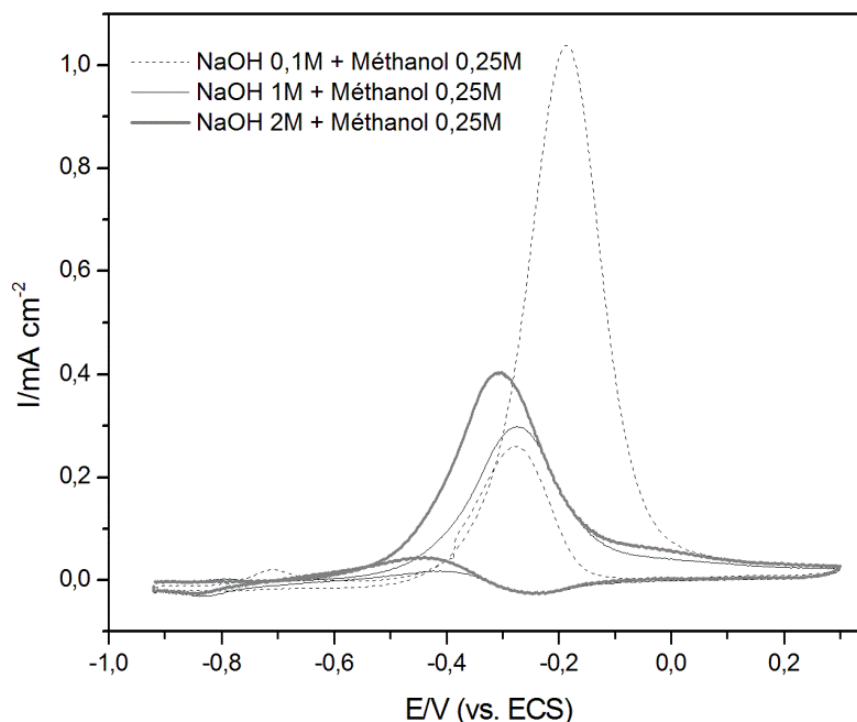


Figure IV.3. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine d'une solution à 0,25 M méthanol et à différentes concentrations de NaOH. Vitesse de balayage : 50 mVs⁻¹, température : 25°C.

Comme précisé précédemment, l'électrooxydation du méthanol dépend non seulement de la présence des OH_{ads} sur la surface du platine mais également d'un équilibre adéquat entre les espèces carbonées adsorbées et les OH_{ads}. L'électrooxydation du méthanol dans différentes concentrations d'hydroxyde de sodium montre l'importance de l'équilibre entre le taux des OH_{ads} et les espèces carbonées adsorbées sur la surface du catalyseur. Une grande concentration de NaOH permet de décaler le début d'oxydation du méthanol vers des valeurs plus négatives, figure IV.4., mais l'adsorption d'une grande quantité des OH⁻ à la surface de platine bloquerait les sites qui seraient plutôt alloués au méthanol pour son adsorption ainsi que pour son oxydation électrocatalytique, ce qui expliquerait la différence dans l'amplitude du pic de courant. Ainsi la formation d'oxydes à la surface cause une réduction du taux de réaction dû à une diminution de la couverture surfacique en méthanol [79, 80]. Le décalage du potentiel de pic de courant ainsi que la diminution de l'amplitude du pic lorsque la concentration de l'électrolyte est augmentée a

été observé par Camargo et ses co-auteurs lorsqu'ils ont étudié l'électrooxydation du méthanol dans différentes concentrations d'acide phosphorique ; [81].

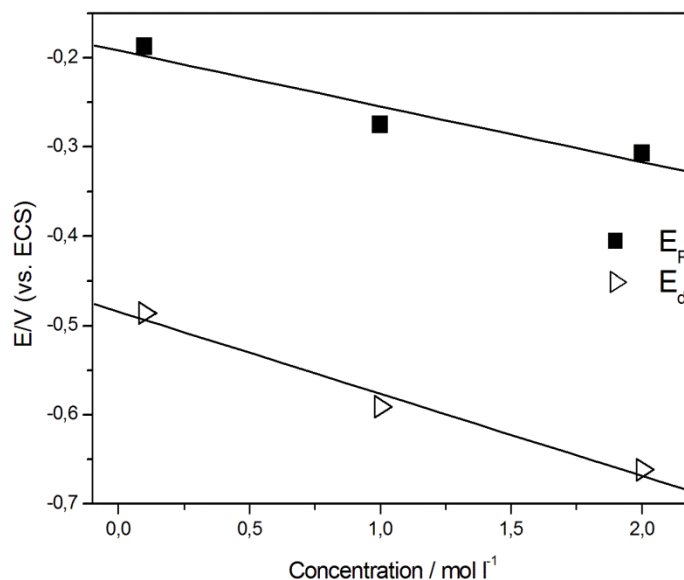


Figure IV.4. Variation du potentiel de début d'oxydation ; E_d et du potentiel du pic de courant ; E_p des voltampérogrammes d'électrooxydation du méthanol en fonction de la concentration de NaOH. Valeurs issues de la figure IV.3.

Il a été démontré ; [82-86] que le rapport entre le pic aller et le pic retour, que nous appellerons dans ce qui suit ; R_i , témoignait du taux d'empoisonnement du catalyseur par les produits d'oxydation de l'alcool lors du balayage aller, équation (IV.22). Plus cette valeur est grande, moins l'électrode est empoisonnée.

$$R_i = \frac{i_{pA}}{i_{pR}} \quad (\text{IV.22})$$

Une fois encore, les valeurs calculées correspondant à 4 ; 17,29 et 9,27 pour les solutions contenant 0,1 M ; 1 M et 2 M, respectivement, montrent qu'effectivement une petite proportion seulement de méthanol a pu s'adsorber à la surface de l'électrode. Néanmoins, cette proportion a eu suffisamment de OH_{ads} dans des sites adjacents pour que la réaction d'électrooxydation puisse aller jusqu'au CO_2 , équation (IV.8). En d'autres termes, dans les cas de solutions à 1 M et 2 M, l'électrode n'est presque pas empoisonnée. Car en fait, seulement une petite quantité de méthanol a pu s'adsorber à la surface de l'électrode. Le même phénomène est observé pour une

autre concentration de méthanol ; 0,5 M dans deux solutions de NaOH à 0,1 et 0,5 M, figure IV.5.

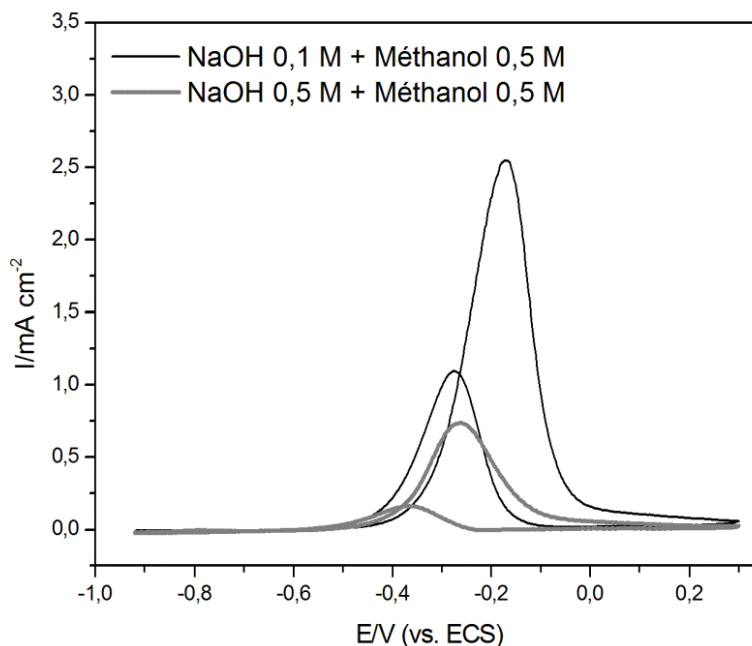


Figure IV.5. Voltampérométrie de l'électrooxydation du méthanol 0,5 M dans une solution de NaOH à 0,1 M et 0,5 M sur platine. Vitesse de balayage : 50 mVs^{-1} . Température : 25°C .

2. 2. L'électrooxydation des alcools de C2 à C5

Les figures, ci-dessous, montrent l'allure générale des voltampérométries relatives à l'électrooxydation de 0,5 M d'éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol dans 0,1 M NaOH. Ces voltampérométries ont été superposées avec celui de l'électrolyte seul. On remarque en premier lieu, que les courbes relatives à l'électrooxydation des alcools ont la même allure en général. Les voltampérométries présentent deux pics anodiques distincts : le premier apparaît au balayage aller et l'autre au balayage retour de potentiel. Le premier pic correspond à l'oxydation de l'alcool alors que le second pic est relatif à la réoxydation de l'alcool et/ou des espèces carbonnées formées au cours du balayage aller. Dans le cas de l'éthanol et propan-1-ol comme dans le cas du méthanol, le potentiel de début d'oxydation de ces alcools correspond à la complète désorption de l'hydrogène. De plus, on remarque que ces alcools s'adsorbent préférentiellement à la surface du platine d'où la réduction de l'amplitude des pics de désorption de l'hydrogène. Contrairement, le propan-2-ol ne s'adsorbe pas à la surface de l'électrode mais son électrooxydation débute à des valeurs de potentiel plus cathodiques. L'adsorption du butan-1-ol et pentan-1-ol dans la région de désorption de l'hydrogène paraît plus faible que dans le cas des trois premiers alcools aliphatiques.

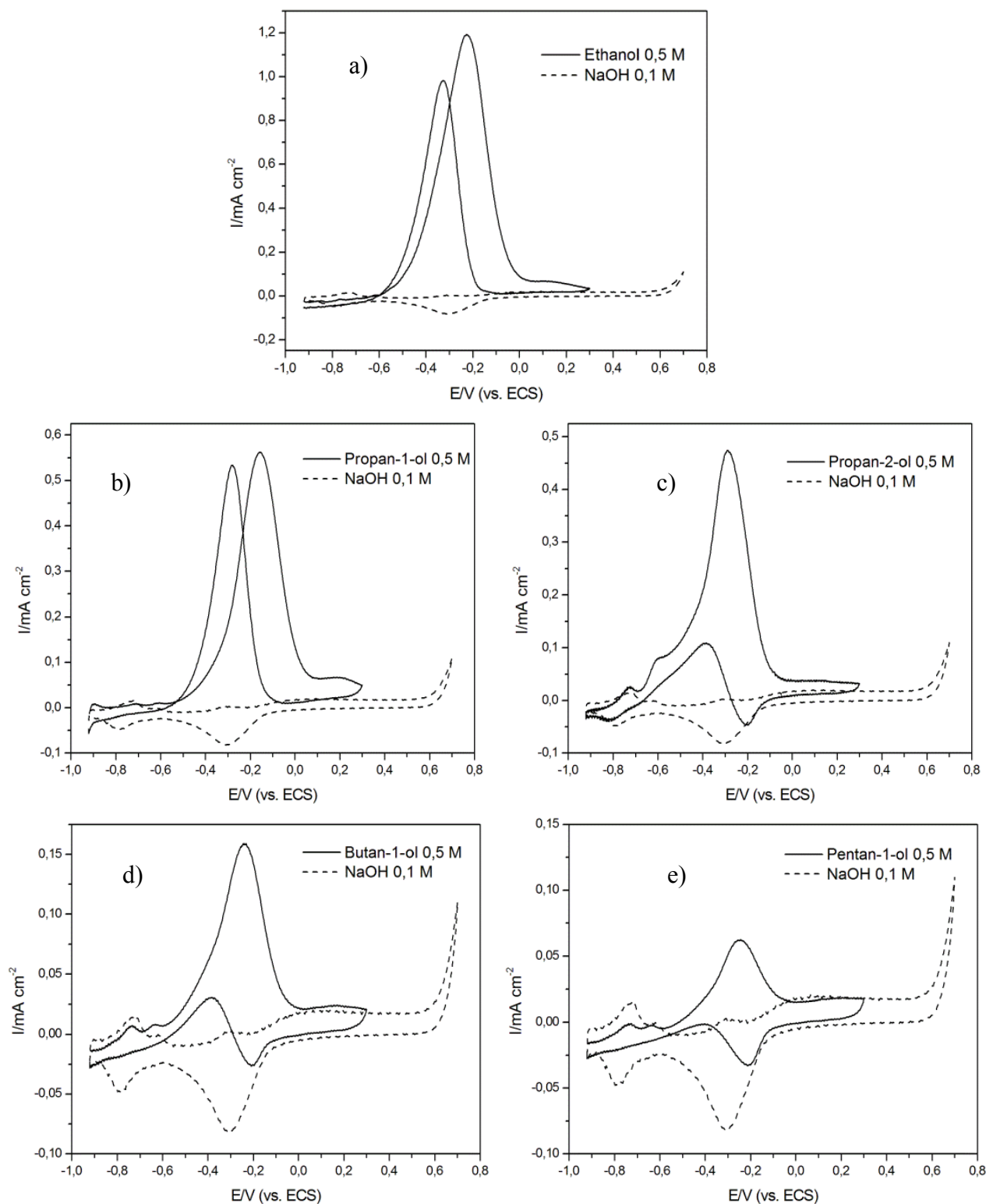


Figure IV.6. Voltampérométrie cyclique sur électrode de platine dans une solution à 0,1 M NaOH en présence (—) et en absence (---) de 0,5 M des alcools de C2 à C5 : a) éthanol, b) propan-1-ol, c) propan-2-ol, d) butan-1-ol et e) pentan-1-ol. Vitesse de balayage : $50\ mVs^{-1}$, température : $25^{\circ}C$.

Le processus d'électrooxydation dans le balayage aller est stoppé au potentiel de formation d'oxydes de platine. Le potentiel de début d'oxydation du second pic coïncide avec le début de réduction des oxydes de platine formés à la surface du catalyseur dans le balayage aller. Ce potentiel est décalé vers des valeurs moins positives dans le cas du propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol, car le processus de réduction des oxydes de platine est dominant dans ce petit intervalle de potentiel. Enfin, la réaction est stoppée au potentiel d'adsorption de l'hydrogène. Une remarque pertinente peut être faite concernant la densité de courant du pic retour comparativement à celle correspondant au pic aller. Le rapport R_i peut donner des indications dans ce cas là, figure IV.7.

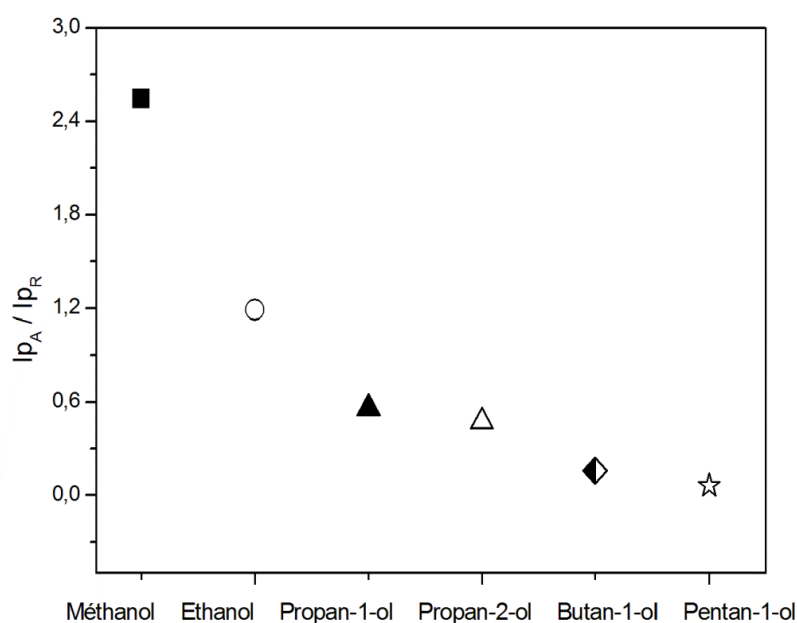


Figure IV.7. Le rapport R_i en fonction des alcools, valeurs issues des voltampérogrammes de la figure IV.6.

Il est à noter que ce rapport diminue de manière logarithmique lorsque le nombre de carbone augmente dans l'alcool. La multiplication du nombre de liaison C-C impliquerait un nombre plus grand d'intermédiaire de réaction et d'espèces poisons à la surface d'électrode qui sont réoxydées au cours du balayage retour de potentiel. L'investigation spectroscopique de l'électrooxydation du propan-1-ol en milieu acide a révélé que les produits de la réaction d'électrooxydation du propanol sont le propanal, acide propionique et dioxyde de carbone, [87]. Par analogie au cas de l'éthanol ces mêmes produits peuvent être rencontrés dans le cas du milieu alcalin. Cette théorie peut être validée moyennant des études plus poussées par HPLC ou de spectroscopie infra rouge in-situ. Bien qu'il n'y ait pas d'études préalables permettant l'élucidation des produits de l'oxydation électrochimique du butan-1-ol, d'après nos

connaissances, néanmoins, nous pouvons dire qu'au moins une oxydation jusqu'au butanal est possible.

2. 3. Effet de la concentration des alcools de C1 à C5 sur leur électrooxydation

L'électrooxydation des alcools de C1 à C5 à différentes concentrations allant de 0,25 M à 4 M a été effectuée dans une solution de NaOH 0,1 M, sur l'électrode de platine. Comme décrit précédemment (section 2 du chapitre III), après le traitement électrochimique de l'électrode de travail dans H₂SO₄ ; 0,5 M, nous avons d'abord effectué un balayage cyclique multiple dans le volume adéquat de la solution de NaOH ; 0,1 M, puis nous avons ajouté le volume préalablement calculé de l'alcool dans la solution aqueuse de soude. Le balayage voltampérométrique cyclique a immédiatement été lancé après un bref barbotage de la solution avec de l'azote, permettant d'homogénéiser la concentration au sein de la cellule électrochimique.

L'observation de près des différentes courbes de la figure IV.8 montre en premier lieu, que les pics d'électrooxydation des différents alcools se situent à des valeurs de potentiels inférieures ou égales à celui relatif à la formation d'oxyde de platine. Ce qui implique que la chute de courant est plus dépendante de la formation d'oxyde de platine à la surface de l'électrode – espèce inhibant la réaction d'électrooxydation- que de la concentration de l'alcool. Il est à noter qu'en général, le potentiel de début d'oxydation des différents alcools est décalé vers des valeurs plus négatives lorsque la concentration de l'alcool est augmentée. Ce qui traduirait l'oxydation d'une plus grande quantité d'alcool à bas potentiel, favorisée par l'adsorption locale d'un plus grand nombre de molécules d'alcools, jusqu'à l'atteinte d'une couverture optimale de la surface de platine par à la fois du méthanol adsorbé et OH_{ads}. L'électrooxydation des différentes concentrations de méthanol, éthanol et propan-1-ol permet de remarquer que la densité de courant atteint une valeur optimale à 1 M ; 0,5 M et 0,25 M, respectivement. La baisse de l'efficacité de la réaction à partir de cette valeur optimale serait probablement due à la perturbation de l'équilibre entre OH_{ads} et le méthanol adsorbé. En d'autres termes, l'adsorption préférentielle de l'alcool à la surface de l'électrode empêcherait l'adsorption des OH⁻ –espèces indispensables à l'oxydation du méthanol– ce qui a pour effet de diminuer le taux de réaction.

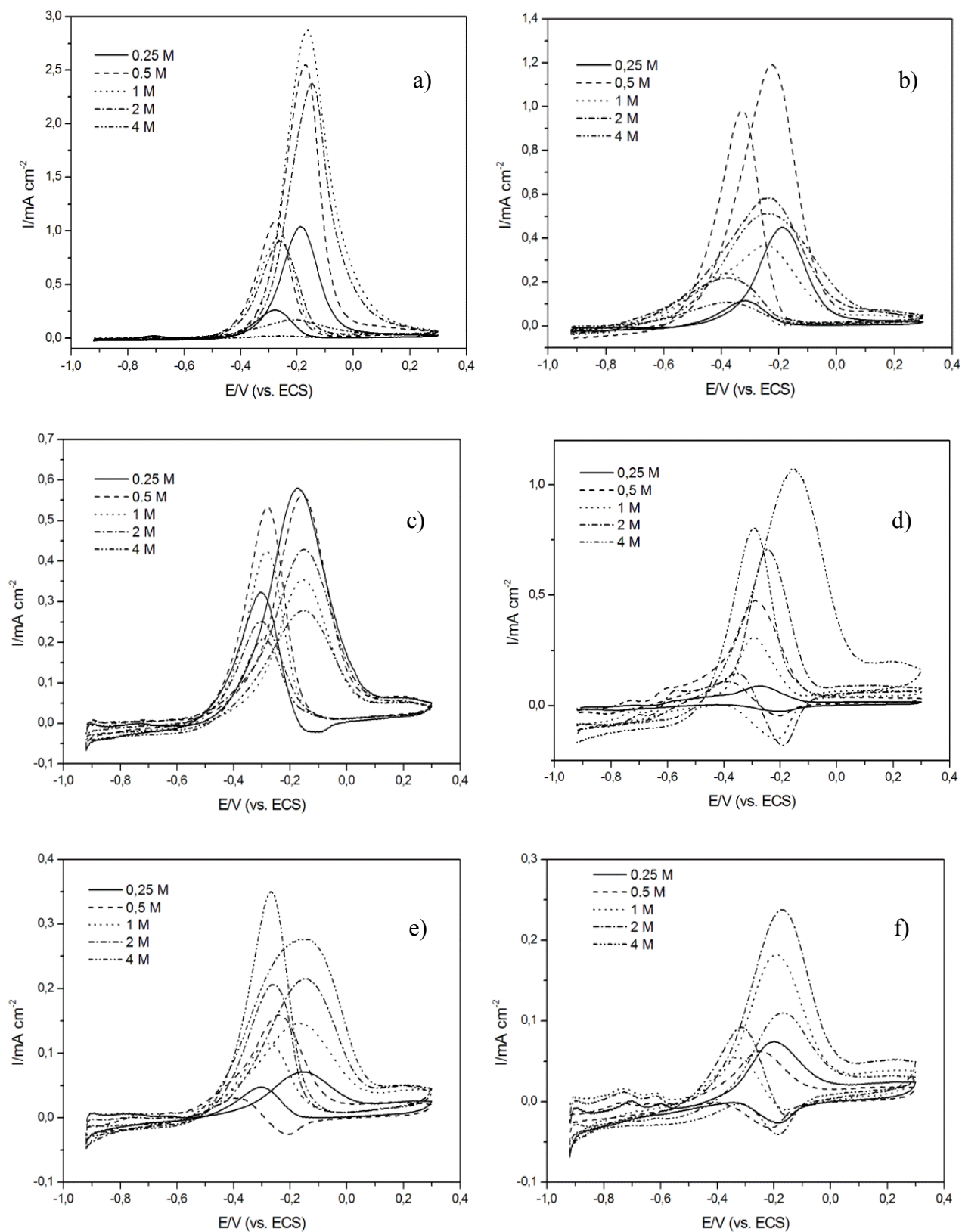


Figure IV.8. Voltampérommes de l'électrooxydation de différentes concentrations des alcools de C1 à C5 dans NaOH 0,1 M sur platine : a) méthanol, b) éthanol, c) propan-1-ol, d) propan-2-ol, e) butan-1-ol et f) pentan-1-ol. Vitesse de balayage : $50\ mVs^{-1}$. Température : $25^{\circ}C$.

Dans le cas du propan-2-ol, la densité de courant du pic d'électrooxydation augmente avec l'augmentation de la concentration atteignant une valeur maximale à 4 M. Il est possible que la structure même de cet alcool soit responsable de ce comportement inhabituel si on le compare avec les trois alcools primaires précédents. Il est à noter que la structure du propan-2-ol est plus ramassée car l'angle de la liaison C-C-C est égal à 110,01 contre 111,57 pour le propan-1-ol. La forme spatiale de la molécule du propan-2-ol permet à un plus grand nombre des OH^- de s'adsorber à la surface et ainsi aménager à cet alcool un nombre suffisant des OH_{ads} , figure IV.9.

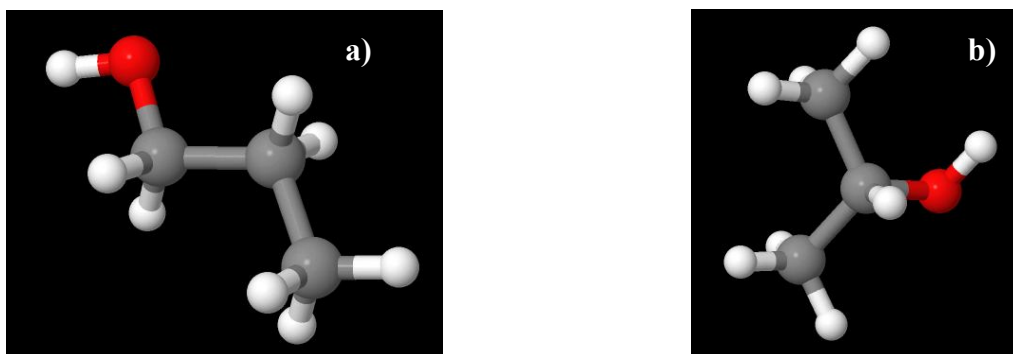


Figure IV.9. Structure spatiale du propan-1-ol ; a) et propan-2-ol ; b). Source : www.chemspider.com

La courbe d'électrooxydation de différentes concentrations de butan-1-ol, figure IV.8 e) montre que la densité de courant augmente avec la concentration atteignant une valeur maximale pour la concentration maximale étudiée (4 M).

Contrairement aux quatre premiers alcools précédents, qui sont solubles en toutes proportions, le butan-1-ol n'est que partiellement miscible avec l'eau. De ce fait, une plus grande concentration permettrait d'augmenter la proportion soluble dans la phase aqueuse de l'électrolyte où, il peut être alors en contact avec la surface du catalyseur. En effet, la solubilité du butanol dans l'eau étant de 77 g l^{-1} ; tableau II.2 du chapitre II, ce qui correspond à une solubilité maximale de 3,85 g dans 50 ml (c'est le volume usuellement choisi pour nos expériences). Le rapport massique entre la masse de butanol introduite et la masse de la solution aqueuse de NaOH permettrait classer les concentrations utilisées dans cette étude, de part et d'autre de la limite de la solubilité du butan-1-ol. L'augmentation de la densité du pic de courant de 0,25 à 4 M peut être expliquée par l'adsorption et oxydation du butan-1-ol dès les bas potentiels, améliorée par l'augmentation de la concentration. Preuve en est, le décalage du potentiel de début d'oxydation et le pic de densité de courant vers les valeurs les plus négatives. A 1 M déjà, la limite de la solubilité du butanol est atteinte, ce qui fait qu'une quantité équivalente à 0,5 M de butan-1-ol est présente dans la solution. Mais vu la taille de la molécule de butan-1-ol, ce dernier ne se diffuse pas bien dans la solution ce qui explique la position du pic

de courant et son amplitude. Curieusement, lorsque la concentration du butan-1-ol est augmentée à 2 M et 4 M, on remarque une augmentation de la densité de courant.

La molécule d'alcool peut être divisée en deux parties : la partie contenant le groupement fonctionnel, qui peut former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau et le groupement alkyle qui, par sa nature, ne peut former des liaisons de type hydrogène ou Van Der Waals avec l'eau. En particulier, lorsque ce groupement alkyle est constitué d'une longue chaîne carbonée ; $C > 3$. Cette propriété fait que le méthanol, éthanol, propan-1-ol et propan-2-ol sont solubles dans l'eau alors que le butan-1-ol est partiellement soluble et le pentan-1-ol a une solubilité très réduite dans l'eau. Cette immiscibilité, qualifiée aussi d'hydrophobie, ne résulte pas d'une répulsion entre les molécules d'eau et celles des alcools. Bien au contraire, ce sont les forces d'attraction qui sont mises en jeu : la tendance des molécules d'eau à s'attirer les unes les autres par des liaisons hydrogène est forte. D'un autre côté, la solvation d'un sel, NaOH en l'occurrence, par l'eau permet de scinder la chaîne infinie formée par les liaisons hydrogènes. Chaque anion OH^- étant entouré par un certain nombre de molécules d'eau. En résumé, la présence d'ions OH^- dans la solution permettrait la solubilisation d'un plus grand nombre de molécules de butan-1-ol. Ce qui explique l'augmentation de la densité de courant avec la concentration. La densité de courant du pic d'électrooxydation du pentan-1-ol est proportionnelle à la concentration jusqu'à 2 M. puis chute un peu à 4 M. Le même raisonnement avancé pour le cas du butan-1-ol peut être utilisé pour expliquer l'augmentation de la densité de courant d'électrooxydation du pentan-1-ol en fonction de la concentration. .

2. 3. Effet de la température sur l'électrooxydation des alcools de C1 à C5

Les voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation des alcools dans NaOH 0,1 M à trois différentes températures : 25, 45 et 55°C, sont représentés sur la figure IV.10. Il est intéressant de remarquer que la densité de courant augmente de la température ambiante jusqu'à 45°C puis diminue à 55°C. D'un autre côté, le potentiel de début d'oxydation est décalé vers des valeurs plus négatives avec l'augmentation de la température. Les calculs présentés au chapitre II ont prévu une augmentation du taux de réaction avec la température, du moins dans cet intervalle de température. Ce qui est tout à fait en accord avec le phénomène observé aux potentiels bas. L'inhibition de la réaction d'électrooxydation serait due, à priori, à une grande concentration surfacique en oxydes de platine formés à des potentiels plus négatifs à mesure que la température augmente. Ce qui résulte en un équilibre adéquat entre les sites occupés par l'alcool adsorbé et les OH_{ads} vers 45°C, alors que cet équilibre est rompu à 55°C. L'encart de la figure IV.10 a) donnant la dépendance du rapport (R_i) entre les amplitudes des pics aller et retour, dans le cas du méthanol, à chaque température, montre que la surface de l'électrode est progressivement

empoisonnée par les produits de la réaction dans le balayage aller à mesure que la température augmente. La cinétique de formation d'oxydes de platine à des potentiels plus bas étant accélérée lorsque la température est à 55°C, diminue la disponibilité de Pt-OH_{ads} sur les sites adjacents aux sites d'adsorption de l'alcool. L'électrooxydation complète de l'alcool nécessitant à chaque fois des OH_{ads}, leur indisponibilité favorise la production d'espèces poisons.

La particularité observée dans ce travail en rapport avec l'existence d'une température optimale pour laquelle la densité de courant d'électrooxydation est maximale peut être en rapport avec le mode opératoire suivi. Car les résultats rapportés par la littérature, montrent une relation proportionnelle entre la densité de courant et la température. Bien qu'il ne soit pas explicitement mentionné dans les différents travaux inhérents à l'influence de la température sur l'amplitude du courant d'oxydation des alcools, sauf dans le cas de la publication de Cohen et ses co-auteurs ; [40], l'utilisation d'une même solution, composée d'un mélange d'alcool et de l'électrolyte, qui sera successivement portée à des températures différentes avant l'exécution des voltampérogrammes, permettrait d'avoir une couverture surfacique d'alcool renouvelée, qui sera ensuite oxydée à la prochaine température. Dans le cas de notre étude, la température de l'électrolyte alcalin a d'abord été portée à la température désirée, puis l'alcool a été ajouté et la solution brièvement homogénéisée avant l'exécution du voltampérogramme. Ce qui implique que les espèces OH_{ads} occupent, d'ores et déjà, beaucoup de sites actifs du platine, lorsque l'alcool arrive en solution. Ce qui permet d'expliquer la divergence entre les résultats de la littérature et les nôtres. De plus amples investigations, permettront certainement d'élucider ce comportement particulier des alcools en fonction de la température.

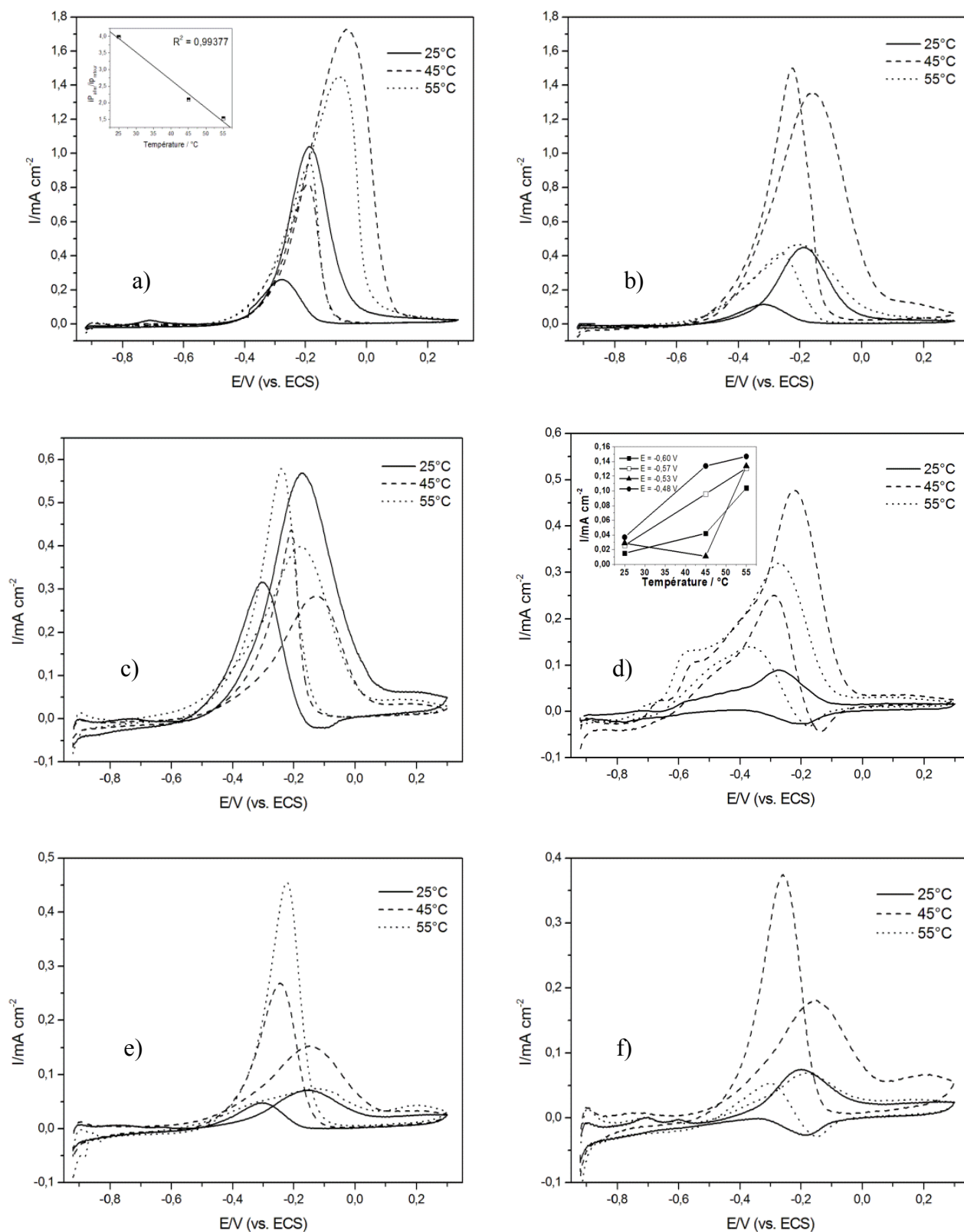


Figure IV.10. Voltampérométries de l'électrooxydation de 0,25 M d'alcool de C1 à C5 dans 0,1 M NaOH sur platine : a) méthanol, b) éthanol, c) propan-1-ol, d) propan-2-ol, e) butan-1-ol et f) pentan-1-ol. Vitesse de balayage : 50 mVs^{-1} . Température : 25°C . L'encart de a) représente la variation le rapport R_x en fonction de la température. L'encart de d) représente la variation de la densité de courant en fonction de la température à bas potentiel.

Le propan-1-ol se distingue par une cinétique d'électrooxydation qui diminue avec la température. On observe dans le cas de cet alcool une densité de courant maximale dès 25°C. La comparaison entre l'amplitude du pic aller et retour à 45 et 55°C avec ceux du voltampérogramme de l'électrooxydation de l'alcool à 25°C montre qu'un empoisonnement excessif de l'électrocatalyseur se produit avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la température permet d'améliorer la cinétique de la réaction qui fournit plus d'espèces poisons qui viennent s'adsorber à la surface de l'électrode.

Il est intéressant de noter que le propan-2-ol est le seul alcool à montrer une cinétique d'électrooxydation proportionnelle avec la température à bas potentiel, encart de la figure.IV.10 d). Cette tendance pourrait étayer l'hypothèse que nous avons émise précédemment qui dit que la diminution de la densité de courant à température plus élevée serait imputable à l'adsorption et oxydation des OH⁻ à des potentiels plus bas à mesure que la température s'élève.

3. Discussion

Avant de tirer des conclusions, Il serait intéressant de comparer d'abord, le comportement électrochimique des différents alcools. La figure IV.11 représente une superposition des voltampérogrammes de l'électrooxydation des alcools à 0,5 M dans 0,1 M NaOH à 25°C.

Il est important de noter que, contrairement à ce qui a été observé ultérieurement ; [69], le potentiel des pics ne se situe pas, tout à fait, aux mêmes valeurs, comme indiqué sur l'encart de la figure IV.11 mais peut être décalé de près de 100 mV. Bien que la décélération de l'électrooxydation de l'alcool, correspondant à la chute de courant soit concomitante avec la formation d'oxydes à la surface de l'électrode, d'autres facteurs peuvent entrer en ligne de compte lorsqu'il s'agit des différents alcools. Ainsi, la nature de l'alcool ; la longueur de la chaîne carbonée, la structure, etc., influencent également la position du pic de courant.

Il est intéressant de remarquer à partir de la figure IV. 12, partie a) et b), montrant la variation de la densité du pic de courant en fonction de la température et de la concentration, respectivement, que pour les trois premiers alcools ; méthanol, éthanol et propan-1-ol, la densité de pic maximale est atteinte à 1 M, 0,5 M et 0,25 M, respectivement. Ce qui renforce l'idée que plus la chaîne carbonée est longue, moins de molécules sont adsorbées et oxydées à la surface de l'électrode, en plus de la difficulté à scinder la liaison C-C pour l'éthanol et le propan-1-ol comparativement au méthanol.

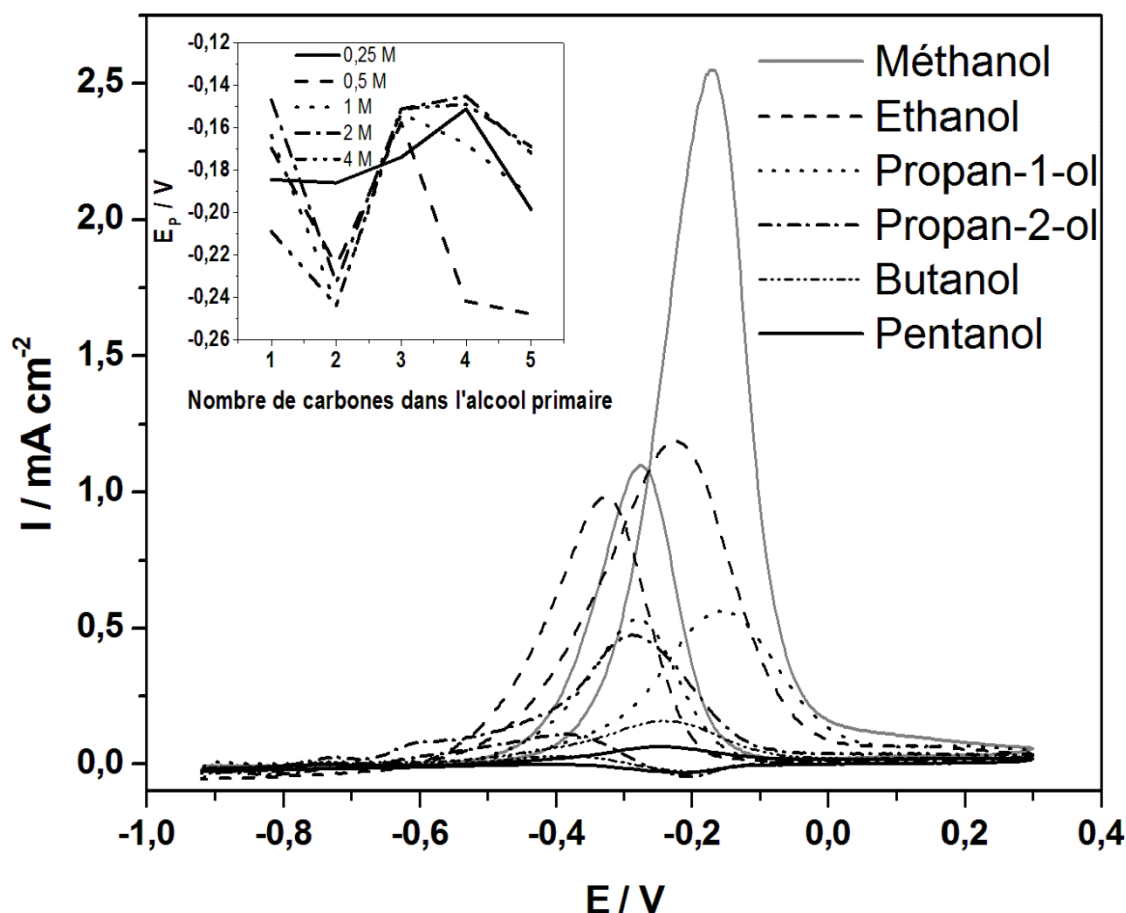


Figure IV.11. Voltampérométrie de l'électrooxydation de 0,5 M méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol dans 0,1 M NaOH sur platine pur. Vitesse de balayage : 50 mVs^{-1} , température : 25°C . L'encart représente le potentiel du pic aller en fonction du nombre de carbones dans les alcools primaires.

A l'exception du cas du propan-1-ol, un pic d'oxydation maximal est observé à 45°C pour les autres alcools ; traduisant un équilibre adéquat entre les sites aloués à l'adsorption des molécules d'alcool et pour les OH. La particularité observée pour le propan-1-ol, ne peut être clairement expliquée au stade de cette étude. Cependant, nous pouvons, dès à présent, avancer que l'inhibition globale de la réaction à 55°C n'a pas de relation directe avec l'alcool, mais plutôt avec la désactivation du catalyseur par oxydation excessive du platine.

Le potentiel de début d'oxydation des alcools : E_d ; figure IV.12, parties c) et d), est un paramètre important car, plus il est décalé vers des potentiels cathodiques, meilleure sera l'activité catalytique de l'électrode pour l'alcool. Ainsi l'éthanol, propan-1-ol et propan-2-ol s'oxydent à des potentiels très bas et particulièrement pour une concentration à 0,5 M. le début d'oxydation du méthanol est inférieur à ces derniers. La température a pour effet de diminuer la valeur du début d'oxydation des alcools de C1 à C3. La valeur E_d pour le butan-1-ol et pentan-1-ol augmente lorsque la température passe de 45 à 55°C .

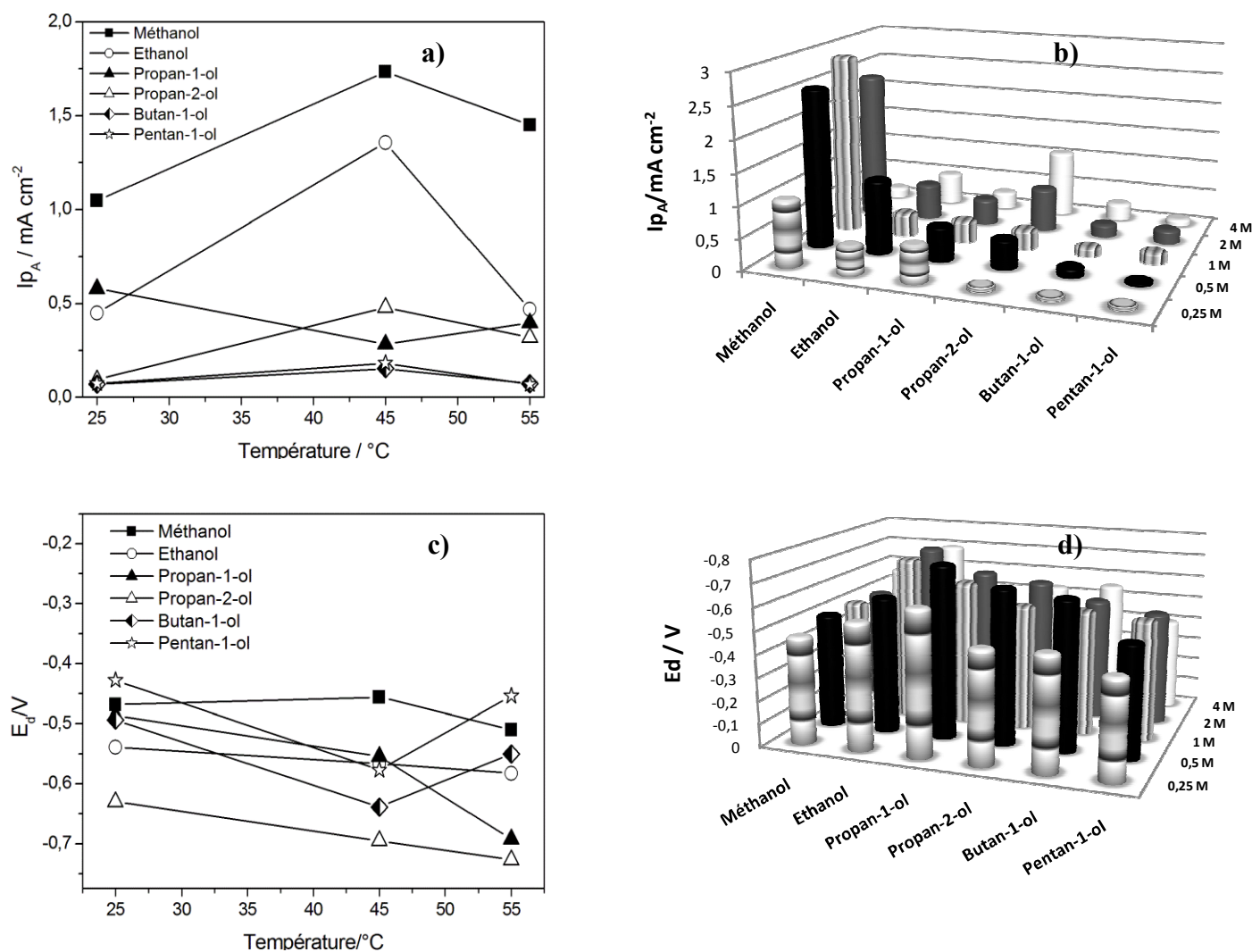


Figure IV.12. Densité de courant du pic aller de l'électrooxydation des alcools ; a) et début d'oxydation des alcools ; b) en fonction de la concentration. Densité de courant du pic aller de l'électrooxydation des alcools ; c) et début d'oxydation des alcools ; d) en fonction de la température.

Le calcul du rapport entre la densité de courant du pic aller et celle du pic retour ; R_i , nous donne plus de renseignements sur l'efficacité du platine à oxyder ces alcools, figure IV.13.

On observe une tendance quasi constante pour le rapport R_i avec la température. A la température standard cette valeur est supérieure à celles relatives à 45 et 55 $^{\circ}\text{C}$. Ceci implique qu'indépendamment de l'alcool, l'oxydation des alcools à basse température se fait avec un empoisonnement moindre qu'à 45 ou 55 $^{\circ}\text{C}$. Le manque de sites réactifs pour l'adsorption des OH^- (espèces indispensables à l'oxydation de l'alcool), favoriserait la formation d'espèces poisons à la surface de l'électrode.

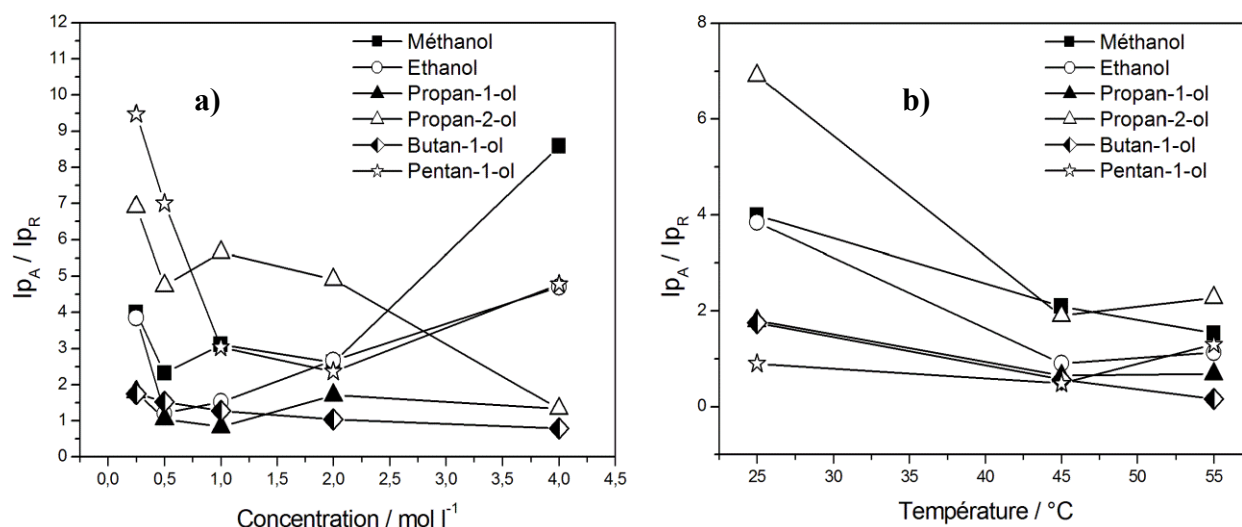


Figure IV.13. Rapport des densités des pics aller et retour de l'électrooxydation des alcools à 25°C dans 0,1 M NaOH en fonction de la concentration ; a). Rapport des densités des pics aller et retour de l'électrooxydation de 0,25 M d'alcool dans 0,1 M NaOH en fonction de la température ; b).

Afin de mesurer l'activité de l'électrooxydation de l'alcool, on peut également utiliser la méthode coulométrique. Cette technique est bien appropriée étant donné que le processus d'électrooxydation est un phénomène de transfert d'électrons. Ici, nous calculons la quantité de coulombs libérés pendant l'électrooxydation des alcools afin de comparer leurs activités catalytiques.

Cette méthode a déjà été utilisée dans le chapitre précédent. La quantité de coulombs ou la charge libérée Q peut être calculée par intégration selon l'équation suivante,

$$Q = \int_{E_0}^E \frac{i}{v} dE \quad (\text{IV.23})$$

Où,

E : le potentiel (mV /ECS)

i : la densité de courant (mA cm^{-2})

v : la vitesse de balayage (mV s^{-1})

La résolution de cette intégrale consiste en la mesure de l'aire sous la courbe. Pour ce faire, une méthode analytique de calcul, dite la méthode des trapèzes a été utilisée. Les résultats sont regroupés. Les valeurs illustrées dans la figure IV.14 sont calculées à partir des voltampérogrammes d'électrooxydation des alcools à 0,25 M à 25, 45 et 55°C, dans 0,1 M NaOH. Les voltampérogrammes ont été réalisés avec une vitesse de balayage de 50 mVs^{-1} .

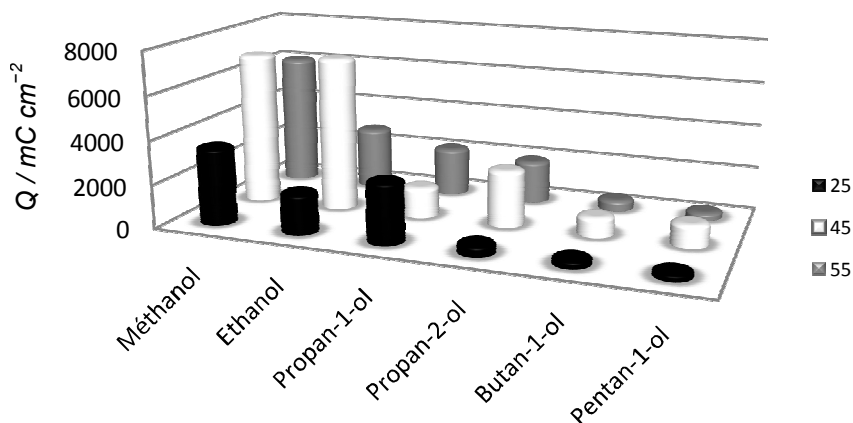


Figure IV.14. Charge libérée pour l'électrooxydation des alcools en fonction de la température.

Tableau IV.2. Calcul de la charge maximale libérée lors de l'électrooxydation des alcools (-0,6 V < E < 0,0 V) en fonction de la température.

Alcool	Q / mC cm ⁻²	T / °C
Méthanol	7010,15	45
Ethanol	7103,85	45
Propan-1-ol	2804,55	25
Propan-2-ol	2603,34	45
Butan-1-ol	912,08	45
Pentan-1-ol	1055,62	45

Les valeurs du tableau ci-dessus sont extraites de la figure IV.15, elles représentent la charge maximale transférée lors de l'électrooxydation de 0,25 M d'alcool dans 0,1 M NaOH. Il est remarquable de noter que ces valeurs sont étroitement liées au nombre de carbone dans l'alcool. Elle diminue dans l'ordre suivant méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, pentan-1-ol et butan-1-ol. De plus, une charge maximale est transférée à 45°C pour tous les alcools sauf le propan-1-ol. La comparaison entre les charges relatives aux deux isomères du propanol avec les autres alcools montre qu'une petite différence sépare le propan-1-ol et propan-2-ol.

A la lumière des résultats obtenus, il paraît que la densité de courant obtenue lors de l'électrooxydation des alcools est dépendante de la concentration de l'alcool et de la température. Elle est maximale pour : méthanol ; 1 M, éthanol ; 0,5 M, propan-1-ol ; 0,25 M, propan-2-ol ; 2 M, butan-1-ol ; 4 M et pentan-1-ol 2 M. La diminution de la concentration optimale avec l'augmentation du nombre de carbones dans les alcools primaires peut être expliquée par la difficulté de rompre liaison C-C à la surface de l'électrode lorsque le nombre de carbones dans

l'alcool augmente. L'augmentation de la densité de courant pour l'alcool secondaire du propanol en comparaison avec son homologue primaire peut être expliquée par la facilité d'adsorption et oxydation d'un plus grand nombre de la molécule de propan-2-ol dû à la structure même de cet alcool. La molécule étant de configuration plus ramassée implique une couverture du catalyseur plus dense que dans le cas du propan-1-ol. L'augmentation de la densité de courant dans le cas du butan-1-ol et pentan-1-ol avec la concentration serait en rapport avec l'amélioration de la solubilisation de ces alcools avec la concentration, favorisée par la présence des ions OH⁻. L'accroissement de la densité de courant de l'électrooxydation des alcools avec la température est favorisé par l'agitation thermique. Cependant la diminution de la densité de courant à 55°C pour tous les alcools étudiés –à l'exception du propan-1-ol- est à priori en relation avec la formation d'oxydes de platine à un taux assez élevé qui ne permette pas de maintenir l'équilibre adéquat entre les sites d'adsorption de l'alcools et des OH⁻. De plus, calcul de la charge totale libérée lors de l'électrooxydation des alcools donne un classement des alcools en accord avec les résultats du chapitre II. En l'occurrence méthanol>éthanol>propan-1-ol>propan-2-ol>butan-1-ol>pentan-1-ol.

4. Conclusion

L'étude de l'électrooxydation du méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol sur platine à différentes concentration de l'alcool (de 0,25 à 4M) est à différentes températures a été conduite dans cette partie de thèse. L'investigation a été suivie par voltampérométrie cyclique. Les résultats obtenus montrent qu'il existe une relation proportionnelle entre le nombre de carbones dans l'alcool et la performance obtenue en termes de densité de courant et de nombre de coulombs transférés. Il s'est avéré également, qu'une température optimale de 45°C permettrait d'obtenir un taux d'électrooxydation des alcools optimal, sauf pour le cas du propan-1-ol où ; une cinétique d'électrooxydation optimale est atteinte dès 25°C. A partir des différents résultats présentés dans cette partie de thèse, il en ressort que le méthanol, éthanol, propan-2-ol dans cet ordre exhibent les meilleures performances à 45°C. L'augmentation de la température, cependant, n'a pas d'effet notable sur le propan-1-ol. Vu les performances, plutôt moyennes, du butan-1-ol et pentan-1-ol si on les compare avec les premiers alcools, il serait opportun d'explorer leur électrooxydation sur d'autres électrodes. Les résultats obtenus dans ce chapitre sont en agrément avec ceux obtenus dans le chapitre II.

5. Références du chapitre IV

- [1] Hansan L, Zhang J, *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells. From Fundamentals to Applications*, Chapitre 1: Aricò AS, Baglio V, Antonucci V, *Direct Methanol Fuel Cells: History, Status and Perspectives*, 1. Edition - September 2009, ISBN-13: 978-3-527-32377-7 - Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] Madden TH, Stuve EM, II. Mechanisms of Elevated Temperature Methanol Electro-oxidation and Poisoning on Pt/C-Nafion Catalyst Layers, *J. Electrochem. Soc.* 2003;150(11):E571-E577.
- [3] Okada T, Suzuki Y, Hirose T, Todad T, Ozawa T, Electro-oxidation of methanol on platinum–organic metal complex mixed catalysts in acidic media *Chem.Comm.* 2001; 23: 2492–2493.
- [4] Deivaraj TC, Chen W, Lee JY, Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol, *J. Mater. Chem.* 2003;13:2555–2560.
- [5] Guo Z, Zhu H, Zhang X, Wang F, Guo Y, Wei Y, Microwave-assisted synthesis of high-loading, highly dispersed Pt/carbon aerogel catalyst for direct methanol fuel cell *Bull. Mater. Sci.* 2011; 34(3):577–581.
- [6] Koponen U, Kumpulainen H, Bergelin M, Keskinen J, Peltonen T, Valkiainen M, Wasberg M, Characterization of Pt-based catalyst materials by voltammetric techniques, *J. Power Sources* 2003; 118(1–2):325-333.
- [7] Fei Y, Shengzhou C, Xinfu D, Weiming L, Carbon nanotubes supported Pt-Ru-Ni as methanol electro-oxidation catalyst for direct methanol fuel cells, *J. Nat. Gas Chem.* 2007;16:162–166.
- [8] Sriramulu S, Jarvi TD, Stuve EM, A kinetic analysis of distinct reaction pathways in methanol electrocatalysis on Pt(111), *Electrochim. Acta* 1998;44(6-7):1127-1134.
- [9] Volkovich YM, Vassiliev YB, Bagotzky VS, *Investiya Akademii Nauk USSR, Seriya Khimicheskaya*, 1969, 9, 1898–1905.
- [10] Drazic DM, Drazic V, Nature of the rest potential of platinum electrodes in alkaline alcohol solutions, *Electrochim. Acta*, 1966, 11, 1235–1241.
- [11] Gasteiger HA, Markovic NM, Ross PN, Cairns E, Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1994;141:1795–1803.
- [12] Madden TH, Stuve EM, II. Mechanisms of elevated temperature methanol electro-oxidation and poisoning on Pt/C-Nafion catalyst layers. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150, E571–E577.
- [13] Chu D, Gilman S, Methanol electro-oxidation on unsupported Pt-Ru alloys at different temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 1996; 143:1685–1690.
- [14] Madden TH, Arvandan N, Stuve EM, Development of an electrochemical flow-cell technique for studying methanol electro-oxidation at elevated temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 2003; 150:E1–E10.
- [15] Hibbert DB, Yon-Hin FYY, Kinetic parameters of the electro-oxidation of adsorbed methanolic fragments on platinum in acid solutions. *J. Electrochem. Soc.* 1986;132:1387–1389.
- [16] Khazova OA, Mikhailova AA, Skundin AM, Tuseeva EK, Havranek A, Wiperman K, kinetics of methanol oxidation on supported and unsupported Pt/Ru catalysts bonded to PEM, fuel cells, 2003 2(2):99–108.
- [17] Wakabayashi N, Uchida H, Watanabe M, temperature-dependence of methanol oxidation rates at PtRu and Pt electrodes, *Solid-State Lett.* 2002;5(11):E62–E65.
- [18] Vidakovic TR, Christov M, Sundmacher K, Rate expression for electrochemical oxidation of methanol on a direct methanol fuel cell anode, *J. Electroanal. Chem.* 2005;580(1):105–121.
- [19] Kauranen PS, Skou E, Munk J, Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt + Ru catalysts. *J. Electroanal. Chem.* 1996;404(1):1–13.
- [20] Raicheva SN, Christov MV, Sokolova EI, Effect of the temperature on the electrochemical behaviour of aliphatic alcohols. *Electrochim. Acta* 1981; 26(11):1669–1676.

- [21] Aramata A, Kodera T, Masuda M, Electrooxidation of methanol on platinum bonded to the solid polymer electrolyte, Nafion. *J. Appl. Electrochem.* 1988;18(4):577–582.
- [22] Kardash D, Huang J, Korzeniewski C, Surface Electrochemistry of CO and Methanol at 25–75 °C Probed in Situ by Infrared Spectroscopy. *Langmuir* 2000;16(4):2019–2023.
- [23] Vijayaraghavan G, Gao L, Korzeniewski C, Methanol Electrochemistry at Carbon-Supported Pt and PtRu Fuel Cell Catalysts: □ Voltammetric and in Situ Infrared Spectroscopic Measurements at 23 and 60 °C. *Langmuir* 2003;19(6):2333–2337.
- [24] Nordlund J, Lindbergh G, Temperature-dependent kinetics of the anode in the DMFC. *J. Electrochem. Soc.* 2004;151:A1357–A1362.
- [25] Tremiliosi-Filho G, Kim H, Chrzanowski W, Wieckowski A, Grzybowska B, Kulesza P, Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes 'decorated' by ruthenium adlayers. *J. Electroanal. Chem.* 1999;467(1-2):143–156.
- [26] Tripkovic AV, Strbac S, Popovic KD, Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution. *Electrochem. Commun.* 2003; 5(6):484–490.
- [27] Arico AS, Baglio V, Blasi AD, Modica E, Monforte G, Antonucci V, Electrochemical analysis of high temperature methanol electro-oxidation at Pt-decorated Ru catalysts. *J. Electroanal. Chem.* 2005;576(1):161–169.
- [28] Petry OA, Podlovchenko BI, Frumkin AN, Lal H, The behaviour of platinized-platinum and platinum-ruthenium electrodes in methanol solutions. *J. Electroanal. Chem.* 1965;10(4):253–269.
- [29] Tripkovic AV, Popovic KD, Momcilovic JD, Drazic DM, Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(110) surface in alkaline media. *Electrochim. Acta* 1998;44(6-7):1135–1145.
- [30] Tripkovic AV, Popovic KD, Momcilovic JD, Drazic DM, Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(111) surface in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* 1996; 418(1-2), 9–20.
- [31] S. Gojkovic, T. R. Vidakovic and D. R. Durovic, Kinetic study of methanol oxidation on carbon-supported PtRu electrocatalyst *Electrochim. Acta*, 2003, 48(24):3607–3614.
- [32] Lebedeva NP, Koper MTM, Feliu JM, Santen RAV, Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111). *J. Electroanal. Chem.* 2002; 524–525, 242–251.
- [33] Madden TH, Arvindan N, Stuve EM, Development of an electrochemical flow-cell technique for studying methanol electro-oxidation at elevated temperatures. *J. Electrochem. Soc.* 2003;150, E1–E10.
- [34] Wieckowski A, Sobkowski J, Comparative study of adsorption and oxidation of formic acid and methanol on platinized electrodes in acidic solution. *J. Electroanal. Chem.* 1975;63(3):365–377.
- [35] Vidakovic TR, Christov M, Sundmacher K, Rate expression for electrochemical oxidation of methanol on a direct methanol fuel cell anode. *J. Electroanal. Chem.* 2005;580:105–121.
- [36] W. J. Long, R. M. Stroud, K. E. Swider-Lyons and D. R. Rolison, how to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation avoid PtRu bimetallic alloys!. *J. Phys. Chem. B* 2000; 104(42):9772–9776.
- [37] Tripkovic AV, Popovic KD, Momcilovic JD, Drazic DM, Kinetic and mechanistic study of methanol oxidation on a Pt(100) surface in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* 1998;448(2):173–181.
- [38] Tripkovic AV, Popovic KD, Grgur BN, Blizanac B, Ross PN, Markovic NM, Methanol electrooxidation on supported Pt and PtRu catalysts in acid and alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 2002;47(22-23):3707-3714.
- [39] Tripkovic AV, Strbac S, Popovic KD, Effect of temperature on the methanol oxidation at supported Pt and PtRu catalysts in alkaline solution, *Electrochem. comm.* 2003;5(6):484-490.
- [40] Cohen JL, Volpe DJ, Abruna HD, Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007;9(1):49-77.

- [41] Eileen HY, Keith S, Reeve RW, A study of the anodic oxidation of methanol on Pt in alkaline Solutions. *J. Electroanal. Chem.* 2003;547(2):17-24.
- [42] Mahapatra SS, Dutta A, Datta J, Temperature dependence on methanol oxidation and product formation on Pt and Pd modified Pt electrodes in alkaline medium. *Inter. J. Hydrogen Energy* 2011;36(22):14873-14883.
- [43] Vielstich W, Zum Mechanismus der elektrochemischen Oxydation von Methlalkohol, *Chem. Ing. Tech.* 1963;35:362.
- [44] V.J. Drazic, PhD Thesis, University of Belgrade, Belgrade, 1973.
- [45] Morallon E, Rodes A, Vasquez JL, Perez JM, Voltammetric and in-situ FTIR spectroscopic study of the oxidation of methanol on Pt(hkl) in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.* 1995;391(1-2):149-157.
- [46] Jiang L, Hsu A, Chu D, Chen R, Ethanol electro-oxidation on Pt/C and PtSn/C catalysts in alkaline and acid solutions. *Inter. J. Hydrogen Energy* 2010;35(1):365-372.
- [47] Bai Y, Wu J, Xi J, Wang J, Zhu W, Chen L, Qiu X, Electrochemical oxidation of ethanol on Pt–ZrO₂/C catalyst, *electrochem. Commun.* 2005;7(11):1087-1090.
- [48] Xu C, Su Y, Tan L, Liu Z, Zhang J, Chen S, Jiang SP, Electrodeposited PtCo and PtMn electrocatalysts for methanol and ethanol electrooxidation of direct alcohol fuel cells. *Electrochim. Acta* 2009;54(26):6322-6326.
- [49] Li YS, Zhao TS, Liang ZX, Performance of alkaline electrolyte-membrane-based direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, 2009;187(2):387-392.
- [50] Giz MJ, Camara GA, The ethanol electrooxidation reaction at Pt (111): The effect of ethanol concentration. *J. electroanal. Chem.* 2009;625(2):117-122.
- [51] Wang Y, Song S, Andreadis G, Liu H, Tsiakaras P, Understanding the electrocatalytic activity of Pt_xSn_y in direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, 2011;196(11):4980-4986.
- [52] S.Y. Shen, T.S. Zhao, , J.B. Xu, Y.S. Li, Synthesis of PdNi catalysts for the oxidation of ethanol in alkaline direct ethanol fuel cells. *J. Power Sources*, 2010;195(4):1001-1006.
- [53] Xu C, Shen PK, Liu Y, Ethanol electrooxidation on Pt/C and Pd/C catalysts promoted with oxide. *J. Power Sources*, 2007 164(2):527-531.
- [54] Xu C, Shen PK, Ji X, Zeng R, Liu Y, Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt–MgO/C catalysts. *Electrochem. Commun.* 2005;7(12):1305–1308.
- [55] Shen SY, Zhao TS, Wu QX Product analysis of the ethanol oxidation reaction on palladium-based catalysts in an anion-exchange membrane fuel cell environment *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012 37(1):575-582.
- [56] James DD, Bennett DV, Li G, Ghumman A, Helleur RJ, Pickup PG, Online analysis of products from a direct ethanol fuel cell. *Electrochem. Commun.* 2009;11(10):1877–1880.
- [57] Markiewicz MEP, Bergens SH. Electro-oxidation of 2-propanol and acetone over platinum, platinum–ruthenium, and ruthenium nanoparticles in alkaline electrolytes. *J. Power Sources* 2008;185(1):222-225.
- [58]. Markiewicz MEP, Hebert DM, Bergens SH, Electro-oxidation of 2-propanol on platinum in alkaline electrolytes. *J. Power Sources* 2006;161(2):761–767.
- [59] Cheng Y, Liu Y, Cao D, Wang G, Gao Y, Effects of acetone on electrooxidation of 2-propanol in alkaline medium on the Pd/Ni-foam electrode. *J. power sources* 2011;196(6):3124-3128.
- [60] Ye J, Liu J, Xu C, Jiang SP, Tong Y, Electrooxidation of 2-propanol on Pt, Pd and Au in alkaline medium. *Electrochem. Commun.* 2007;9 (12):2760–2763
- [61] Qi Z, Kaufman A, Liquid-feed direct oxidation fuel cells using neat 2-propanol as fuel. *J. Power Sources* 2003;118(1-2):54–60

- [62] Umeda M, Sugii H, Uchida I, Alcohol electrooxidation at Pt and Pt–Ru sputtered electrodes under elevated temperature and pressurized conditions. 2008 *J. Power Sources* 179(2):489-496.
- [63] Liu J, Ye J, Xu C, Jiang SP, Tong Y, Electro-oxidation of methanol, 1-propanol and 2-propanol on Pt and Pd in alkaline medium. *J. Power Sources* 2008;177(1): 67-70.
- [64] Su Y, Xu C, Liu J, Liu Z, Electrooxidation of 2-propanol compared ethanol on Pd electrode in alkaline medium. *J. Power Sources*,2009;194(1):295-297.
- [65] Gupta SS, Datta Y, An investigation into the electro-oxidation of ethanol and 2-propanol for application in direct alcohol fuel cells (DAFC's). *J. Chem. Sci* 2005;117 (4):337-344.
- [66] Shen PK, Xu C, Alcohol oxidation on nanocrystalline oxide Pd/C promoted electrocatalysts. *Electrochem. Commun.* 2006;8(1):184-188.
- [67] Santasalo-Aarnio A, Kwon Y, Ahlberg E, Kontturi K, Kallio T, Koper MTM, Comparison of methanol, ethanol and iso-propanol oxidation on Pt and Pd electrodes in alkaline media studied by HPLC, *Electrochem. Commun.*2011;13(5): 466-469.
- [68] Takky D, Beden B, Léger J-M, Lamy C. Evidence of the effect of molecular structure on the electrochemical reactivity of alcohols: Part II. Electrocatalytic oxidation of the butanol isomers on platinum in alkaline medium. *J. Electroanal. Chem.* 1985;193(1-2):159-173.
- [69] Tripkovic AV, Popovic KD, Lovic JD, The influence of the oxygen-containing species on the electrooxidation of the C1-C4 alcohols at some platinum single crystal surfaces in alkaline solution. *Electrochim. Acta.* 2001 46(20-21)3163-3173.
- [70] Lee C-G; Umeda M ; Uchida I, Cyclic voltammetric analysis of C₁-C₄ alcohol electrooxidations with Pt/C and Pt-Ru/C microporous electrodes. *J. power sources* 2006;160 (1) 78-89.
- [71] Casella IG, Electrooxidation of aliphatic alcohols on palladium oxide catalyst prepared by pulsed electrodeposition technique. 2009; *Electrochim.acta.* 54 (15):3866-3871.
- [72] Beden B, Kadirgan F, Lamy C, Leger JM, Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum-based binary electrodes *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 1981;127(1-3):75-85.
- [73] Janssen MMP, Moolhuysen J, Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, 1976; 21(11):869-878.
- [74] Hoster H, Iwasita T, Baumgartner H, Vielstich W Pt–Ru model catalysts for anodic methanol oxidation: Influence of structure and composition on the reactivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001 3:337-346.
- [75] Morin MC, Lamy C, Léger JM, Vasquez JL, Aldaz A, Structural effects in electrocatalysis: Oxidation of ethanol on platinum single crystal electrodes. Effect of pH. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, 1990;283(1-2):287-302.
- [76] Coutanceau C, Demarconnay L, Lamy L, Léger JM, Development of electrocatalysts for solid alkaline fuel cell (SAFC). 2006; *J. Power Sources* 156 (1) 14–19.
- [77] Huang J, Liu Z, He C, Gan LM, Synthesis of PtRu Nanoparticles from the Hydrosilylation Reaction and Application as Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B*, 2005;109 (35):16644–16649.
- [79] Bagotzky VS, Vassiliev YB, Absorption of organic substances on platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, 1966; 11(10):1439-1461.
- [80] Drazic DM, Drazic VJ, Nature of the rest potential of platinum electrodes in alkaline alcohol solutions. *Electrochim. Acta*, 1966; 11(9):1235-1241.
- [81] Camargo APM; Previdello BAF; Varela H; Gonzalez ER, Effect of temperature on the electro-oxidation of ethanol on platinum. *Quím. Nova* 2010;33(10):2143-2147.
- [82] Xu C, Su Y, Tan L, Liu Z, Zhang J, Chen S, Jiang SP, Electrodeposited PtCo and PtMn electrocatalysts for methanol and ethanol electrooxidation of direct alcohol fuel cells. *Electrochim. Acta* 2009;54(26) 6322–6326.

- [83] Su Y, Xu C, Liu J, Liu Z, Electrooxidation of 2-propanol compared ethanol on Pd electrode in alkaline medium. *J. Power Sources* 2009;194 (1): 295–297.
- [84] Xu C, Shen PK, Ji X, Zeng R, Liu Y, Enhanced activity for ethanol electrooxidation on Pt–MgO/C catalysts. *Electrochem. Commun.* 2005;7(12):1305–1308.
- [85] Bagchi J, Bhattacharya SK, The effect of composition of Ni-supported Pt-Ru binary anode catalysts on ethanol oxidation for fuel cells. *J. Power Sources* 2007;163 (2) 661–670.
- [86] Wei YC, Liu CW, Kang WD, Lai, Tsai LD, Wang KW, Electro-catalytic activity enhancement of Pd–Ni electrocatalysts for the ethanol electro-oxidation in alkaline medium: The promotional effect of CeO₂ addition. *J. Electroanal. Chem.* 2011;660 (1) 64–70.
- [87] Pastor E, Wasmus S, Iwasita T, Arévalo MC, González S, Arvia AJ, Spectroscopic investigations of C3 primary alcohols on platinum electrodes in acid solutions.: Part I. n-propanol. *J. Electroanal. Chem.*, 1993; 350 (1–2): 97-116.

CHAPITRE V

ÉTUDE DE L'ÉLECTROOXYDATION DE QUELQUES MÉLANGES D'ALCOOLS

Dans ce chapitre quelques mélanges d'alcools ont été testés en vue de leur utilisation en tant que combustible dans la DAFC. Comme pour les cas des alcools seuls revus dans le chapitre précédent, une étude cinétique a été entreprise avec une recherche sur l'influence de la concentration des alcools et la température du milieu. Les alcools concernés par cette partie sont : méthanol, éthanol et propan-2-ol.

1. Revue bibliographique des mélanges de combustibles dans les piles à combustible

Il n'existe que très peu d'articles traitant de l'influence de mélanges de combustible sur la performance de la cinétique de la réaction anodique. Néanmoins, l'importance d'une pareille étude peut être justifiée par (i) un intérêt économique où les alcools comme le méthanol et éthanol et leurs mélanges sont largement disponibles et il n'y a donc pas d'effort supplémentaire à les fournir, (ii) l'un des problèmes récurrents de la pile à combustible à méthanol direct est le passage du combustible du compartiment anodique vers le compartiment cathodique causant, à la fois, une perte du combustible à l'anode mais également une diminution de potentiel à la cathode par réduction du méthanol, ce problème est amoindri lorsque le combustible alcool est de plus grande taille, (iii) des alcools à plus longues chaînes carbonées sont immiscibles dans l'eau ce qui réduit l'apport en alcool à l'anode. Ces mêmes alcools sont souvent complètement miscibles dans d'autres alcools à petite chaîne carbonée tel que le méthanol ou l'éthanol. Un prémélange des alcools permettrait donc de pourvoir le compartiment anodique en un combustible miscible avec l'eau.

Une recherche par des méthodes volampérométriques a été effectuée pour tenter d'élucider l'intérêt de mélanger le méthanol et propan-2-ol dans le cadre de leur utilisation pour pile à combustible.

L'électrooxydation des mélanges de méthanol ; 0,1 M avec le propan-2-ol ; 0,01 et 0,1 M dans 0,1 M d'acide sulfurique sur Pt/C a été réalisée à la température ambiante, [1]. Les auteurs de cet article ont trouvé que lorsque les deux alcools sont présents dans la solution, le méthanol annule légèrement l'oxydation du propan-2-ol mais uniquement quand ce dernier se trouve en petite concentration. D'un autre côté, une grande concentration de propan-2-ol dans le mélange retarde l'adsorption des OH^- et décale l'oxydation du méthanol vers des valeurs plus positives. Les auteurs ont conclu que malgré que l'électrooxydation de chaque alcool est inhibée par l'autre lorsqu'ils sont mélangés ensemble, ce mélange permettait, cependant, d'étendre le domaine opérationnel de la pile à méthanol direct.

Une étude plus étendue que la première s'est focalisée sur l'électrooxydation de mélanges des mêmes alcools que dans le premier article, (méthanol ; 0,5 M et propan-2-ol ; 0,5 M). Cette fois-ci le milieu électrolytique a été varié (HClO_4 ; 0,1 M, H_2SO_4 ; 0,5 M, NaOH ; 0,5 M). De plus, des électrodes de platine monocristallins avec de bas indices de Miller ont été utilisées afin d'apporter des éclaircissements sur l'effet de la surface sur la cinétique électrochimique, [2]. Il a été trouvé que parmi les trois monocristaux étudiés, seulement le Pt (111) a donné une claire

amélioration du processus d'électrooxydation en comparaison avec l'électrooxydation de l'alcool pur. De plus cette amélioration est observée à la fois dans le milieu alcalin et acide.

Le mélange méthanol et éthanol (1 M pour chaque alcool) a été utilisé pour alimenter le compartiment anodique d'une pile à combustible composé de PtRu-PtSn/C et PtRu/C par Wongyao et ses coauteurs, [3]. La concentration a été variée par modification des volumes des deux alcools alimentant l'anode et les mesures ont été prises à 80°C. Il a été trouvé que la performance de la pile diminue de manière drastique même si la quantité d'éthanol ajoutée est minimale. Ces résultats montrent que la compétition de l'adsorption du méthanol et éthanol à la surface de l'anode pourraient être à l'origine de la baisse de performance de la pile.

D'après nos connaissances, aucune autre étude relative à l'électrooxydation de mélanges d'alcools pour application pile à combustible à alcool direct n'existe. De ce fait, nous avons essayé de réunir dans ce qui suit, les autres travaux ayant été entrepris sur les mélanges de combustibles en général.

Dans la référence [4], l'électrooxydation du mélange propan-2-ol et d'acétone (produit de l'oxydation anodique du propan-2-ol en milieu alcalin) a été entreprise sur une électrode de platine afin de quantifier l'effet inhibiteur de la présence d'acétone sur l'électrooxydation de cet alcool. Cette étude a révélé que l'adsorption compétitive de l'acétone et propan-2-ol serait à l'origine d'une baisse de performance de la pile en termes de courant produit.

Une étude théorique cette fois-ci concernant la probable utilisation du mélange méthanol-éthanol pour alimentation d'une pile à combustible à alcool direct a été réalisée par calcul exergétique. Un modèle mathématique simple a été proposé afin de décrire la performance des combustibles, [5]. Les auteurs ont trouvé qu'un mélange optimum méthanol/éthanol proche de 30/70% donnerait une puissance maximale avec une efficacité exergétique maximale.

D'après la recherche bibliographique effectuée, nous n'avons pas trouvé d'autres travaux qui traiteraient du mélange d'alcools comme éventuel combustible pour les DAFC. Cet axe de recherche nous paraît alors, d'abord comme étant très prometteur, mais également pas bien exploré. La carence essentielle, comme dans le cas des études effectuées sur les alcools non mélangés, est en rapport avec l'absence de mesures de références, qui constitueraient une base de recherche pour les futurs travaux.

Dans ce chapitre nous proposons d'étudier l'électrooxydation des mélanges binaires de méthanol, éthanol et propan-2-ol sur électrode platine en milieu alcalin. Ces alcools ont été choisis car ils ont montré de bonnes performances lorsqu'ils ont été utilisés seuls. Cette étude projette de rattraper les baisses d'activité des alcools seuls en les mélangeant ensemble. L'effet

de la température ainsi que celui de la concentration des alcools sur l'efficacité des mélanges d'alcools seront mis en lumière.

2. Procédure expérimentale

Afin d'étudier l'influence d'un mélange d'alcools sur l'efficacité de l'électrooxydation, la même procédure expérimentale décrite au chapitre III a été suivie dans cette partie, particulièrement un nettoyage rigoureux de la surface de l'électrode de travail. Cependant, les volumes adéquats de chaque alcool ont été mélangés puis injectés directement dans l'électrolyte porté à la température souhaitée.

3. Etude de l'électrooxydation des mélanges d'alcools

Les combinaisons possibles pour obtenir un mélange binaire équimolaire sont nombreuses si l'on devait utiliser tous les alcools étudiés au chapitre précédent, équation (V.1).

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!} \quad (\text{V.1})$$

Avec ;

C_n^k : le nombre de combinaisons possibles

n : le nombre total d'alcools étudiés

k : le type de mélange (binaire : k=2, ternaire : k=3, etc.)

En effet, en appliquant cette équation on obtient un nombre de combinaisons égal à 15, si la température opératoire est égale à 25 °C. Si nous étudions ces différents systèmes à une autre température, le nombre de manipulations sera multiplié par deux. Ainsi, nous avons entrepris d'étudier les mélanges méthanol-éthanol, méthanol-propan-2-ol, méthanol-propan-1-ol en se basant sur les résultats du chapitre précédent.

3. 1. Influence de la température sur l'électrooxydation des mélanges d'alcools

Bien que les résultats obtenus au chapitre précédent, montrent qu'une performance maximale est atteinte à 45°C, nous avons entrepris l'étude de l'électrooxydation des mélanges binaires d'alcools à 25 et 55°C afin de s'approcher de la température de fonctionnement réel d'une pile à combustible à alcool direct.

3. 1. 1. Mélange méthanol-éthanol

La courbe d'électrooxydation du mélange méthanol-éthanol présentée sur la figure V.1 montre que l'allure générale du voltampérogramme est très similaire à celle de l'alcool seul. Le pic de densité de courant est compris entre celui du méthanol et de l'éthanol. Cependant le début d'oxydation est décalé vers les valeurs négatives de potentiel par rapport à celui du méthanol, Tableau V.1. Cependant à 55°C, la densité de courant du mélange est très supérieure à celles des alcools seuls 6,32 et 2,05 fois celles de l'éthanol et du méthanol seuls. Le calcul de la charge transférée lors de l'électrooxydation des alcools seuls et mélangés montre, qu'à potentiel élevé, elle est supérieure dans le cas du mélange d'alcool par rapport au méthanol et à l'éthanol seuls, lorsque la température est de 55°C. Comme énoncé dans la section 3, du chapitre précédent, le calcul de la charge transférée convient mieux pour décrire l'efficacité du combustible, que les renseignements concernant le pic d'oxydation ou le début d'oxydation car le phénomène impliqué dans l'électrooxydation est en rapport avec un transfert d'électrons.

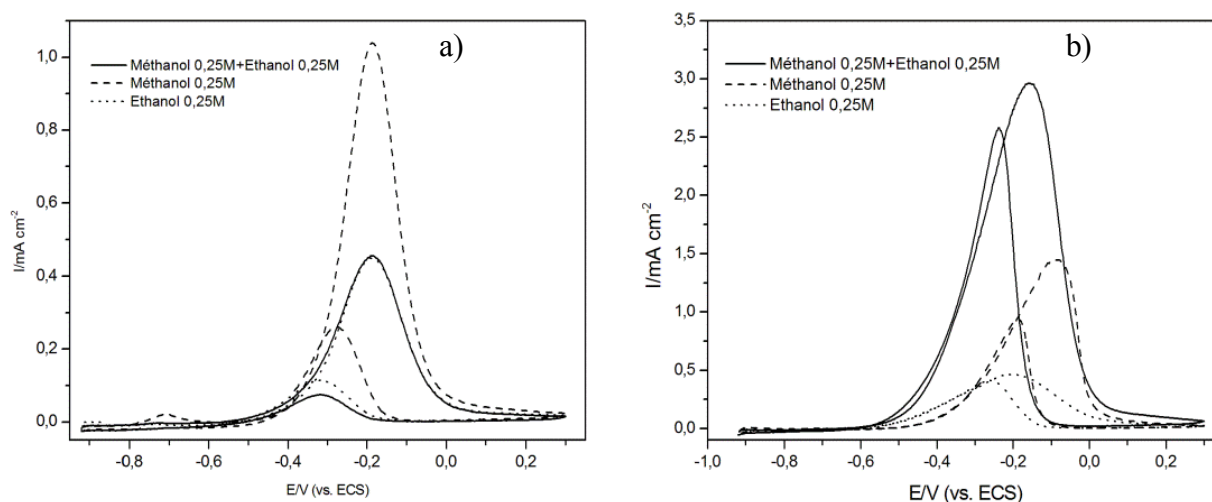


Figure V.1. Voltampérométrie cyclique de l'électrooxydation du méthanol, éthanol et méthanol+éthanol sur électrode de platine : a) à 25°C, b) à 55°C. Vitesse de balayage 50 mVs⁻¹.

Tableau V.1. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation du méthanol, éthanol et méthanol+éthanol à 25 et 55°C.

Température (°C)	Alcools	I_{pA} (mA cm ⁻²)	I_{pR} (mA cm ⁻²)	I_{pA}/I_{pR}	E_d (V/ECS)	Q (mC cm ⁻²)
25	Méthanol	1,04	0,26	4	-0,414	3568,17
	Ethanol	0,45	0,12	3,75	-0,529	1876,74
	Méthanol+éthanol	0,45	0,07	6,43	-0,546	1959,71
55	Méthanol	1,45	0,94	1,54	-0,477	6136,38
	Ethanol	0,47	0,42	1,12	-0,613	2859,88

Méthanol+éthanol	2,97	2,59	1,14	-0,562	14764,57
------------------	------	------	------	--------	----------

3. 1. 2. Mélange méthanol-propan-2-ol

Comme dans le cas du mélange précédent, 0,25 M méthanol et 0,25 M propan-2-ol ont été mélangés et l'étude de leur cinétique d'électrooxydation a été conduite par voltampérométrie cyclique.

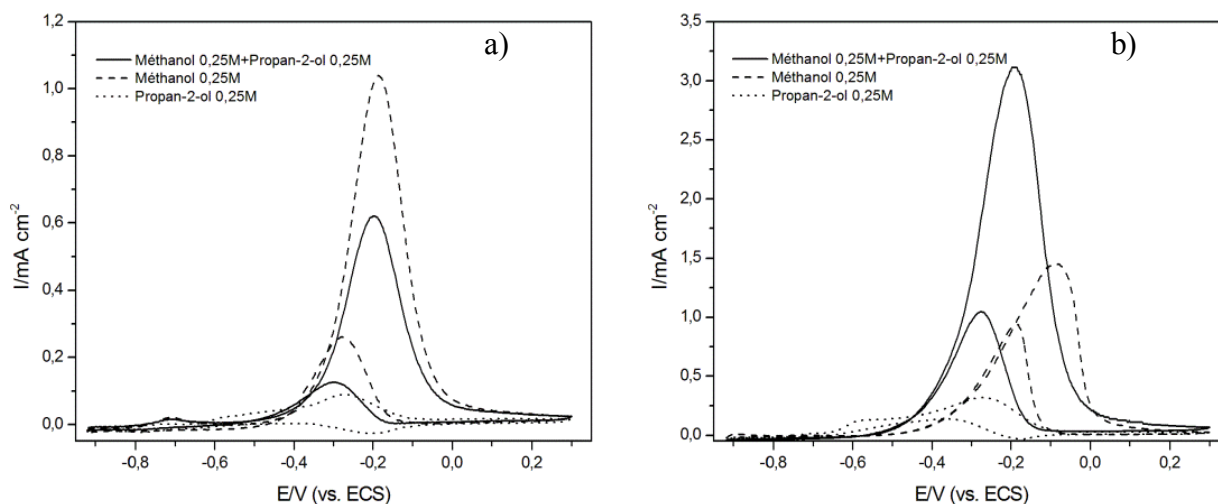


Figure V.2. Voltampérométrie cyclique de l'électrooxydation du méthanol, propan-2-ol et méthanol+propan-2-ol sur électrode de platine : a) à 25°C, b) à 55°C. Vitesse de balayage 50 mVs⁻¹.

La figure V.2 et le tableau V.2 qui résume les données de cette figure, montrent que le potentiel du pic de courant est décalé vers des valeurs moins positives et qu'il est situé entre les potentiels des pics de courant des deux alcools. L'amplitude du pic de la densité de courant dans le cas du mélange se situe entre ceux des deux alcools à 25°C, alors qu'il est plus de deux fois et quatre fois supérieur à celui du méthanol et éthanol, respectivement.

Tableau V.2. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation du méthanol, propan-2-ol et méthanol+propan-2-ol à 25 et 55°C.

Température (°C)	Alcool	I_{pA} (mA cm ⁻²)	I_{pR} (mA cm ⁻²)	I_{pA}/I_{pR}	E_d (V/ECS)	Q (mC cm ⁻²)
25	Méthanol	1,04	0,26	4	-0,4145	3568,17
	Propan-2-ol	0,09	0,004	22,5	-0,643	520,03
	Méthanol+Propan-2-ol	0,62	0,12	5,17	-0,575	2328,86
55	Méthanol	1,45	0,94	1,54	-0,477	6136,38
	Propan-2-ol	0,32	0,13	2,46	-0,735	1984,65

Méthanol+Propan-2-ol	3,12	1,04	3	-0,567	12465,64
----------------------	------	------	---	--------	----------

Il est remarquable de noter que le début d'oxydation du mélange apparaît à des potentiels très négatifs lorsque la température opératoire est de 55°C. Il paraît que l'adsorption précoce (en termes de potentiel) du propan-2-ol permettrait l'électrooxydation de celui-ci et/ou du méthanol à des potentiels bas. D'après les résultats obtenus au chapitre précédent, le rapport entre l'amplitude du pic aller et celle du pic retour, diminue lorsque le nombre de carbones, et ainsi le nombre de liaison C-C, augmente dans l'alcool, traduisant un plus grand empoisonnement du catalyseur. Ce rapport est supérieur à celui du méthanol et propan-1-ol à 55°C, ce qui implique que l'efficacité de l'électrode de platine est améliorée lorsque ces deux alcools sont mélangés. L'oxydation catalytique du mélange d'alcool dès les bas potentiels favoriserait une oxydation, à priori complète, sinon se faisant avec moins d'espèces poisons.

3. 1. 3. Mélange éthanol-propan-2-ol

La figure V.3 montre l'électrooxydation d'un mélange éthanol+propan-2-ol (0,25/0,25 M) dans une solution 0,1 M NaOH sur platine à deux différentes températures ; 25 et 55°C.

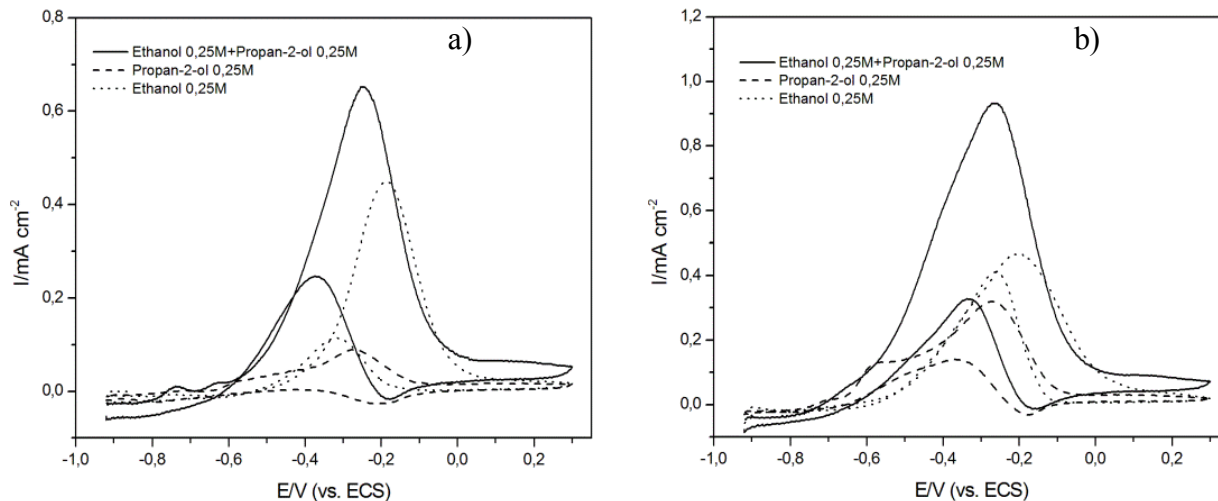


Figure V.3. Voltampérométrie cyclique de l'électrooxydation de l'éthanol, propan-2-ol et éthanol+propan-2-ol sur électrode de platine à : a) 25°C, b) 55°C. Vitesse de balayage 50 mVs⁻¹.

Les densités de courant du pic d'électrooxydation du mélange éthanol+propan-2-ol sont supérieures à celles obtenues pour les deux alcools seuls. Le potentiel de début d'oxydation du mélange est décalé vers des valeurs très négatives, si on le compare avec celui de l'éthanol. Comme le début d'oxydation du mélange d'alcool commence à des potentiels très bas, les alcools peuvent avoir suffisamment de sites actifs pour leur électrooxydation avant

l'empoisonnement de la surface d'électrode avec les oxydes de platine qui inhibent la réaction. C'est ainsi que la charge libérée lors de l'électrooxydation du mélange éthanol+propan-2-ol est très supérieure à celles des deux alcools seuls, tableau IV.3.

Tableau V.3. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation de l'éthanol, propan-2-ol et éthanol+propan-2-ol à 25 et 55°C.

Température (°C)	Alcool	I_{pA} (mA cm ⁻²)	I_{pR} (mA cm ⁻²)	I_{pA}/I_{pR}	E_d (V/ECS)	Q (mC cm ⁻²)
25	Ethanol	2,0666	0,5323	3,88	-0,529	1876,74
	Propan-2-ol	0,09	0,004	22,5	-0,643	520,03
	Ethanol+Propan-2-ol	0,65	0,24	2,71	-0,675	3433,15
55	Ethanol	0,47	0,42	1,12	-0,613	2859,88
	Propan-2-ol	0,32	0,13	2,46	-0,735	1984,65
	Ethanol+Propan-2-ol	0,93	0,33	2,82	-0,740	5797,60

Le rapport du pic aller et retour dans le cas du mélange d'alcool est supérieur à celui de l'éthanol à 25 et 55°C, ce qui implique que l'électrooxydation du mélange éthanol+propan-2-ol se fait avec une production amoindrie d'espèces poisons.

3. 2. Influence des proportions du méthanol et éthanol sur l'électrooxydation du mélange

En se basant sur les résultats obtenus ci-dessus et afin de compléter cette étude, l'électrooxydation de différentes concentrations des deux alcools (méthanol+éthanol) avec une concentration totale des alcools dans la solution toujours fixée à 0,5 M à été suivie, Figure V.4. Pour plus de clarté, la figure ne représente que le balayage aller. Il est intéressant de noter qu'il existe une relation entre la hauteur du pic de courant et la concentration du méthanol Ce qui laisse penser que c'est le méthanol qui est responsable de l'amplitude élevée de la densité de courant de pic. Parmi les différents mélanges étudiés, celui à 0,35 M méthanol paraît comme étant le plus efficace d'un point de vue densité de courant ainsi qu'en termes de nombre de coulombs libérés, tableau V.4. L'association des avantages des deux alcools paraît atteindre un optimum à ce mélange bien précis qui est très proche des résultats obtenus avec le méthanol seul.

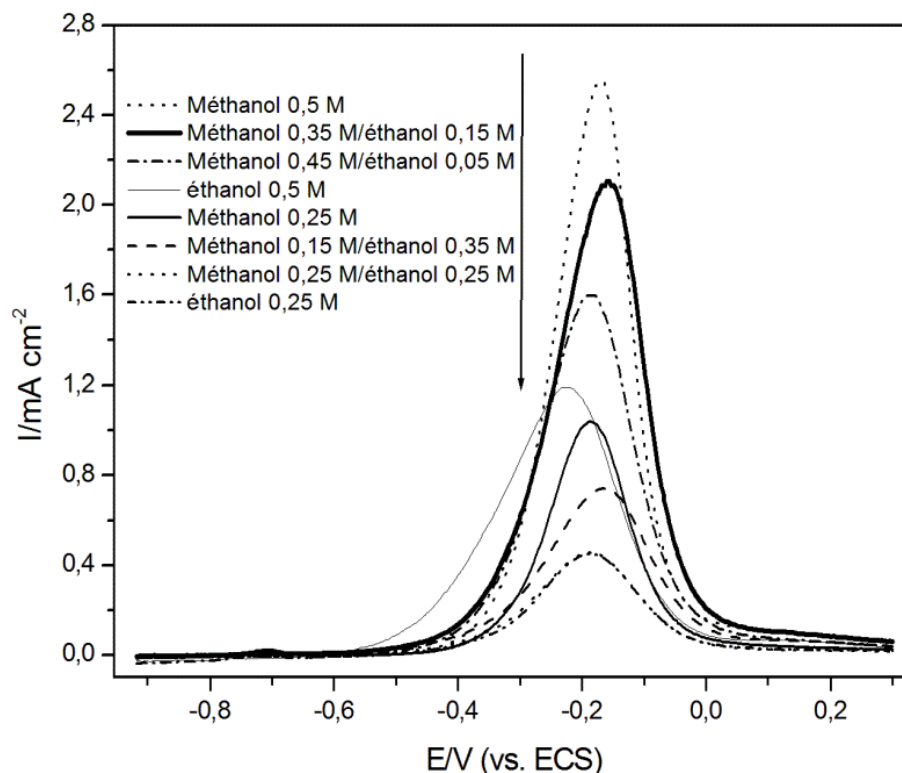


Figure V.4. Voltampérométrie cyclique de différents mélanges méthanol+éthanol sur électrode de platine à 25°C. Vitesse de balayage 50 mVs⁻¹. La concentration totale en alcools est 0,5 M.

Bien que l'amplitude de la densité de courant obtenue pour le méthanol seul est supérieure à celle du mélange optimal (0,35 M en méthanol), le rapport entre la densité de courant du pic aller et la densité de courant d pic retour de ce même mélange, est supérieur à celui du mélange.

Tableau V.4. Paramètres décrivant les voltampérogrammes d'électrooxydation de différents mélanges méthanol+éthanol à 25.

Mélange méthanol+éthanol	I_{pA}	I_{pC}	I_{pA}/I_{pC}	E_d	Q (mC cm ⁻²)
0,0 M+0,5 M	1,19	0,98	1,21	-0,653	5797,27
0,15 M+0,35 M	0,74	0,46	1,61	-0,5269	3280,11
0,25 M+0,25 M	0,45	0,09	5	-0,546	1959,71
0,35 M+0,15 M	2,10	1,09	1,92	-0,592	8101,22
0,45 M+0,05 M	1,59	0,32	4,97	-0,5516	6228,15
0,5 M+0,0 M	2,55	1,10	2,32	-0,423	8207,91

Dans la perspective d'un développement durable, l'ajout de l'éthanol au méthanol permettrait de remplacer un combustible issu en grande partie de sources d'origine fossile par un autre issu de procédés de production renouvelable. L'autre avantage réside dans le fait de la possibilité de réduction de phénomène de crossover (observé pour le méthanol) par mixture avec un alcool de plus grande taille moins sujet à ce phénomène.

4. Discussion

Dans tous les cas de mélanges étudiés, nous avons remarqué que l'allure générale du voltampérogramme n'est pas très différente de celle des alcools seuls. Ce implique que ces mélanges se comportent comme un seul alcool. L'explication de l'absence d'un dédoublement de pics, phénomène observé dans la référence [1], peut être expliquée par la quasi même position des pics des alcools pris tous seuls. La densité de courant de pic d'oxydation du mélange d'alcool est toujours supérieure à celle des alcools seuls à 55°C. L'agitation thermique ainsi que l'effet synergétique des deux alcools, donneraient de meilleures performances à cette température. A 25°C, la densité de courant obtenue pour le mélange éthanol+propan-2-ol est plus élevée que celle des deux alcools seuls, alors que les densités de courant obtenues pour les mélanges binaires impliquant, le méthanol sont inférieures à celle du méthanol. La structure des différents alcools peut constituer dans ce cas un atout clé quant à l'utilisation adéquate de la surface du catalyseur. La polarité intrinsèque du méthanol fait que celui-ci s'adsorbe préférentiellement selon le groupement méthyl ou via l'oxygène du groupement fonctionnel, alcool [6,7]. Cette adsorption se fait selon une certaine organisation qui permettrait une utilisation optimale des sites actifs du catalyseur. La présence d'un deuxième alcool permettrait une réorganisation locale des molécules qui pourrait induire une utilisation optimale de la surface d'électrode. L'amélioration des paramètres d'électrooxydation des mélanges d'alcools à 55°C tels que le début d'oxydation, la densité de courant du pic d'oxydation de l'alcool ainsi que la charge libérée, serait dû à un phénomène synergétique des deux alcools. Le début d'oxydation de l'éthanol et propan-2-ol se fait à des potentiels bas par rapport à celui du méthanol, le décalage du début d'oxydation vers des valeurs plus négatives du mélange binaire impliquant le méthanol serait probablement dû, à la présence de l'éthanol ou propan-2-ol dans la solution. L'amplitude de la densité de courant atteint une valeur maximale pour le mélange méthanol+éthanol à 0,35 M +0,15 M. Cette valeur est très proche de celle du méthanol seul, ayant une concentration à 0,5 M. Le potentiel de début d'oxydation et la charge libérée lors de l'électrooxydation de ce mélange suit la même tendance par rapport au méthanol seul. De plus, le rapport entre la densité de courant du pic aller et du pic retour, est supérieur à celui relatif au méthanol seul. Ce dernier

paramètre traduit un empoisonnement amoindrie dans le cas du mélange optimal méthanol+éthanol à 0,35 M +0,15 M par rapport au méthanol.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de l'électrooxydation de différents mélanges d'alcools incluant le méthanol, éthanol et propan-2-ol a été réalisée à 25 et 55°C. En plus des avantages qui découlent de l'utilisation d'une mixture d'alcools cités en introduction de ce chapitre, les résultats obtenus montrent, que l'ajout du propan-2-ol et éthanol au méthanol, permettrait d'étendre le potentiel d'utilisation de ce dernier. De plus, il existe une proportion optimale dans le cas du mélange méthanol+éthanol qui permettrait d'atteindre un transfert de charge maximal. Comme dans le cas de l'alcool seul, l'augmentation de la température améliore la cinétique d'électrooxydation en termes de charge transférée, amplitude du courant de pic, et début d'oxydation. C'est ainsi que les mélanges d'alcools ont tous montrés sans exception des performances supérieures à celles des alcools seuls.

6. References du chapitre V

- [1] Gojkovic SLJ, Tripkovic AV, Stevanovic RM, Mixtures of methanol and 2-propanol as a potential fuel for direct alcohol fuel cells, *J. Serb. Chem. Soc.* 2007;72 (12):1419-1425.
- [2] Santasalo A, Vidal-Iglesias FJ, Solla-Gullón J, Berná A, Kallio T, Feliu, Electrooxidation of methanol and 2-propanol mixtures at platinum single crystal electrodes, *Electrochim. Acta* 2009;54(26):6576-6583.
- [3] Wongyao N, Therdthianwong A, Therdthianwong S, Performance of direct alcohol fuel cells fed with mixed methanol/ethanol solutions, *Energy Convers. Manage* 2011;52 (7): 2676-2681.
- [4] Cheng Y, Liu Y, Cao D, Wang G, Gao Y, Effects of acetone on electrooxidation of 2-propanol in alkaline medium on the Pd/Ni-foam electrode, *J Power Sources* 2011;196 (6): 3124-3128.
- [5] Leo TJ, Raso MA, Navarro E, Sanchez-de-la-BlancaE, Comparative exergy analysis of direct alcohol fuel cells using fuel mixtures, *J Power Sources* 2011;196 (3):1178–1183.
- [6] Hartnig C, Spohr E, The role of water in the initial steps of methanol oxidation on Pt(111), *J chem phys* 2005; 319(1-3):185-191.
- [7] Hartnig C, Grimminger J, Spohr E, The role of water in the initial steps of methanol oxidation on Pt(2 1 1), *Electrochim. Acta* 2007;52(6):2236-2243.

CONCLUSION GENERALE

L'épuisement des combustibles fossiles et la dégradation de l'environnement sont des enjeux clés dans la société moderne. Un besoin urgent se fait sentir pour remplacer les combustibles fossiles par des combustibles renouvelables et en même temps trouver de nouvelles méthodes de conversion d'énergie qui préservent l'environnement, en particulier dans les agglomérations urbaines à forte densité de population.

Les piles à combustibles à membrane échangeuses de protons PEMFCs ont été intensivement développées ces dernières années comme source d'énergie alternative pour des applications automobile et stationnaire. Ce type de piles est alimenté en hydrogène. Par ailleurs, les PEMFCs peuvent opérer par oxydation de combustible liquide tel que le méthanol, donnant lieu à un autre type de piles à combustible DMFCs ou plus largement désignés DAFCs en référence aux autres alcools qui peuvent alimenter la PEMFC.

Cette étude est constituée de deux parties complémentaires une étude thermodynamique théorique des paramètres des piles à combustible à alcools direct et de la pile à hydrogène en fonction de la température. Puis une étude électrochimique de l'électrooxydation des alcools ainsi que quelques mélanges d'alcools par voltampérométrie cyclique en fonction des paramètres opératoires en l'occurrence ; que la température, la concentration de l'électrolyte et la concentration de l'alcool.

L'étude thermodynamique a montré que l'énergie spécifique, la densité d'énergie et la force électromotrice diminuent alors que le rendement réversible théorique augmente avec l'augmentation du nombre de carbone dans l'alcool. Le rendement réversible théorique inhérent à l'hydrogène est inférieur à celui des alcools aux conditions standards. De plus, la même tendance est observée jusqu'à 600 K. Le rendement réversible inhérent aux alcools est élevé en particulier à la température d'ébullition de l'eau et au dessus de ce point. La force électromotrice des piles à combustible alimentées en méthanol se détache de celles des autres alcools. D'autres alcools tel que l'éthanol, les isomères du propanol, butan-2-ol and 2-methylpropan-2-ol montrent également de bonnes valeurs de la force électromotrice lorsque la température augmente. La force électromotrice relative à l'utilisation de l'hydrogène est supérieure à celle des alcools uniquement à des températures voisines de la température standard. L'énergie spécifique de l'hydrogène est jusqu'à trois fois supérieure à celle des alcools tout au long de l'intervalle de température.

Les résultats obtenus en rapport avec le calcul des paramètres des piles à combustible à alcool et à hydrogène soutenus par les caractéristiques propres à chaque combustible telles que le mode de production, la facilité de son stockage et distribution ainsi que l'impact sur la

santé humaine représenté par la valeur limite d'exposition, montrent que le méthanol éthanol et hydrogène sont bien adaptés à basse température alors que le méthanol, éthanol et les isomères du propanol sont suggérés pour les températures entre 373,15 et 600 K. Cependant, le méthanol, éthanol, les isomères du propanol, 2-methylpropan-2-ol et le butan-2-ol, dans l'ordre dans lequel ils sont cités, paraissent plus performants si la température est incluse dans l'intervalle [600 ;1300] K.

L'étude cinétique de l'électrooxydation des alcools par voltampérométrie cyclique sur platine dans le milieu alcalin a été conduite par comparaison de plusieurs paramètres en l'occurrence ; le potentiel de début d'oxydation, la densité de courant du pic aller et son potentiel, le rapport entre les densités de courant des pics aller et retour ainsi que la charge libérée lors de l'électrooxydation. L'étude a montré que pour chaque alcool il existe une concentration optimale pour laquelle une performance maximale est obtenue. Cette concentration diminue avec l'augmentation du nombre de carbone de C1 à C3 pour les alcools primaires. La difficulté de la rupture de la liaison C-C pourrait expliquer cette baisse de performance en fonction du nombre de carbones dans les trois premiers alcools aliphatiques. L'électrooxydation du butan-1-ol et pentan-1-ol donne des valeurs de densité de courant de pic maximales pour les concentrations suivantes ; 4 M et 2 M, respectivement. C'est la solubilité partielle du butan-1-ol et pentan-1-ol, augmentant grâce à la présence des anions NaOH, qui serait responsable de l'amélioration du processus d'électrooxydation proportionnellement avec le nombre de moles effectivement présents dans la phase aqueuse.

Une température plus élevée a pour effet d'améliorer l'efficacité d'électrooxydation des alcools, notamment aux basses valeurs de surtension. La densité de courant de pic atteint une valeur maximale à 45°C. La lenteur de la cinétique de réaction observée à 55°C serait due à l'entrave du processus par un phénomène commun à l'électrooxydation des alcools exception faite du propan-1-ol. L'inhibition de la réaction d'électrooxydation serait dû, à priori, à une grande concentration surfacique en oxydes de platine qui se forment à des potentiels plus cathodiques à mesure que la température augmente. Ce qui résulte en un équilibre adéquat entre les sites occupés par l'alcool adsorbé et les OH adsorbés vers 45°C, alors que cet équilibre est rompu à 55°C.

L'électrooxydation de différents mélanges d'alcools incluant le méthanol, éthanol et propan-2-ol a été réalisée à 25 et 55°C. Les résultats obtenus montrent essentiellement que l'ajout du propan-2-ol au méthanol et à l'éthanol permettrait d'étendre le potentiel d'utilisation de ces derniers. Dans le cas du mélange méthanol+éthanol, il existe une

proportion optimale qui donnerait un taux d'électrooxydation maximal en termes de charge transférée, amplitude du courant de pic, et début d'oxydation. Les résultats obtenus sont très encourageants et ouvrent la porte vers une investigation approfondie et pourquoi pas, incluant les autres alcools impliqués aux deux chapitres précédents.

Le croisement des résultats théoriques et expérimentaux, bien que cette dernière ait été restreinte à une température ne dépassant pas les 55°C, montre qu'à 45°C, le méthanol et l'éthanol sont les alcools les plus adaptés. En perspective, il serait très intéressant de poursuivre l'étude expérimentale à des températures au dessus de 55°C, en exploitant l'étude théorique, afin de faire une meilleure sélection des alcools à utiliser comme combustible dans le domaine de températures élevées.

ANNEXES

TableauA1: Les coefficients *a*, *b*, *c* et *d* de la chaleur spécifique, équation (II.40) pour les réactifs et produits utilisés.

Composé	a	b	c	d
Hydrogène	28,136	0,00345	-3,847E-6	2,439E-9
Méthanol	9,631	0,12467	-5,265E-5	7,920E-9
Ethanol	-1,411	0,26427	-1,597E-4	3,952E-8
Propan-1-ol	-6,284	0,36553	-2,206E-4	5,433E-8
Propan-2-ol	-5,862	0,38978	-2,648E-4	7,175E-8
Butan-1-ol	-13,427	0,49202	-3,142E-4	8,148E-8
2-methylpropan-1-ol	-155,250	1,44944	-0,0024	1,568E-6
Butan-2-ol	4,050	0,43333	-2,498E-4	5,780E-8
2-methylpropan-2-ol	-0,931	0,46312	-2,853E-4	7,044E-8
Penta-1-ol	-369,282	2,8496	-0,005	3,402E-6
Eau	31,444	0,00357	9,634E-6	-3,383E-9
Oxygène	22,822	0,0267	-2.242E-5	7,350E-9
Dioxyde de carbone	20,472	0,06947	-4.92888E-5	1.361E-8

Annexes A2 : Variation de l'enthalpie et de l'entropie avec la température (cas où $T_{eb_{alcohol}} < T_{eb_{eau}}$) :

A n'importe quelle température T , au dessus du point d'ébullition de l'alcool et au dessous du point d'ébullition de l'eau l'intégration des équations (II.37) et (II.38) donne:

$$\begin{aligned} \Delta H_r = \Delta H_{298.15}^0 &+ \left[\sum_j \xi_j a_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i a_i(\text{reactifs}) \right] (T_{eb_{alcohol}} - 298.15) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \sum_j \xi_j b_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i b_i(\text{reactifs}) \right] (T_{eb_{alcohol}}^2 - 298.15^2) \\ &+ \left[\frac{1}{3} \sum_j \xi_j c_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i c_i(\text{reactifs}) \right] (T_{eb_{alcohol}}^3 - 298.15^3) + L_{V_{alcohol}} \\ &+ \left[\sum_j \xi_j a_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i a_i(\text{reactifs}) \right] (T - T_{eb_{alcohol}}) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \sum_j \xi_j b_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i b_i(\text{reactifs}) \right] (T^2 - T_{eb_{alcohol}}^2) \\ &+ \left[\frac{1}{3} \sum_j \xi_j c_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i c_i(\text{reactifs}) \right] (T^3 - T_{eb_{alcohol}}^3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r = \Delta S_{298.15}^0 &+ \left[\sum_j \xi_j a_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i a_i(\text{reactifs}) \right] \ln \frac{T_{eb_{alcohol}}}{298.15} \\ &+ \left[\sum_j \xi_j b_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i b_i(\text{reactifs}) \right] (T_{eb_{alcohol}} - 298.15) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \sum_j \xi_j c_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i c_i(\text{reactifs}) \right] (T_{eb_{alcohol}}^2 - 298.15^2) + \frac{L_{V_{alcohol}}}{T_{eb_{alcohol}}} \\ &+ \left[\sum_j \xi_j a_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i a_i(\text{reactifs}) \right] \ln \frac{T}{T_{eb_{alcohol}}} \\ &+ \left[\sum_j \xi_j b_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i b_i(\text{reactifs}) \right] (T - T_{eb_{alcohol}}) \\ &+ \left[\frac{1}{2} \sum_j \xi_j c_j(\text{produits}) - \sum_i \xi_i c_i(\text{reactifs}) \right] (T^2 - T_{eb_{alcohol}}^2) \end{aligned}$$

Tableau A2: Points d'ébullition, masses molaire, densités et le nombre d'électron s échangés dans la réaction globale dans une pile à combustible.

Combustible	Teb (K)	Mw (g/mol)	d (kg m⁻³)	n_e
Hydrogène	20,35	2,02	0,0899	2
Méthanol	337,8	32,042	796,64	6
Ethanol	351,5	46,07	789,0	12
Propan-1-ol	370,0	60,01	803,40	18
Propan-2-ol	355,5	60,01	785,0	18
Butan-1-ol	390,6	74,12	809,5	24
2-methylpropan-1-ol	380,8	74,12	798,0	24
Butan-2-ol	372,0	74,12	810,0	24
2-methylpropan-2-ol	355,5	74,12	781,2	24
Pentan-1-ol	411,0	88,15	816,0	30
Hexan-1-ol	430,0	102,17	814,0	36

Tableau A3. Valeur limite d'exposition (VLE), pour les combustibles: légèrement toxique, 400 ppm; modérément toxique, 200 ppm; hautement toxique, 50 ppm. Dans tableau II. 3. Notes pour les combustibles avec une valeur limite d'exposition inférieure à 100 - 0, VLE = 100 - 1, 200 - 2, 500 - 3 et 1000 - 4.

Combustible	VLE (ppm)^a	Notation
Hydrogène	50	0
Méthanol	200	2
Ethanol	1000	4
Propan-1-ol	200	2
Propan-2-ol	200	2
Butan-1-ol	20	0
2-méthylpropan-1-ol	50	0
Butan-2-ol	100	1
2-méthylpropan-2-ol	100	1
Pentan-1-ol	100	1

a: from <http://www.inrs.fr/>

ملخص

من بين أنواع خلايا الوقود المتواجدة النوعين المسميين PEMFC و DMCF استفادا من أبحاث كثيرة في العشريتين الأخيرتين . الأول يستعمل الهيدروجين و الثاني الميثانول . السليبات التابعة لاستعمال هذه الآخرة أدت بالمجتمع العلمي بالبحث في إمكانية استعمال أوقدة أخرى في حالة سائلة من بينها الكحولات.

هذا العمل يتكون من جزئين: دراسة ترمو ديناميكية نظرية لتغير الإنتاجية ، القوة المحركة الكهربائية و كذلك كثافة الطاقة مع درجة الحرارة من الدرجة النظامية إلى 1000 كلفين وهذا خلية مزودة بالهيدروجين و الكحولات الذين يحتون على كربون إلى خمسة كربونات .

الجزء الثاني لهذا العمل له علاقة مع الدراسات الالكتروكيميائية لأكسدة الكحولات التي درست في الجزء النظري . الدراسة قد أنجزت باستعمال القياسات الفولط أمبيرية الدورية في محلول أساسي.

لقد قمنا كذلك بدراسة الأكسدة المرجعية لبعض المحاليل التي تحتوي على خلاط من الكحولات.

الدراسات الترموديناميكية مكملة بالخصائص الذاتية لكل كحول مثل طريقة الإنتاج سهولة التخزين و التوزيع ، و كذلك التأثير على صحة الإنسان ، أسفرت على أن الميثانول ، ايثانول و الهيدروجين ملائمين في درجة الحرارة المنخفضة . بينما الميثانول ايثانول كحولات البروبانول مقترحة لدرجات الحرارة المحتوات في المجال ما بين 15،375 و 600 كلفين . الميثانول ، ايثانول كحولات البروبانول ، البيوتانول الثنائي و الثلاثي، بهذا الترتيب تبدو أكثر كثافة إذا درجت الحرارة تكون بين 600 و 1300 كلفين.

إن فحص المنحنيات الفولط أمبيرية للميثانول ، ايثانول ، بربانول ، بيوتانول و بنتانول معمقة باستنتاج العوامل الحركية مثل كمون بداية الأكسدة ، كثافة قمة التيار و كمونه، النسبة بين كثافة التيار في مسح الذهاب و الإياب و كذلك الشحنة المسرحة في أكسدة الكحول تظهر أن هناك تركيز أعلى يؤدي إلى حركية الأكسدة مثلى.

هذا التركيز يتغير بتغير الكحول و هو يساوي 1، 0,5، 0,25، 4 ، و 2 مولار للميثانول، ايثانول ، بروبانول-1، بروبانول-2 ، بيوتانول و بنتانول على التوالي.

إن صعوبة كسر الرابطة بين كربونين مسؤلة عن المسلك الملاحظ عند الكحولات الأخرى بفضل الأيونات OH⁻ أدى إلى الأكسدة ت المرجعية لعدد أكبر من جزيئات الكحول عندما يكبر التركيز.

إن دراسة تأثير الحرارة على الأكسدة المرجعية للكحولات بينت أن 45°م تؤدي إلى كفاءة أكثر من 25°م و 55°م . و هذا لكل الكحولات عدا البروبانول -1 الأكسدة المرجعية لخلائط الكحولات بينت أن المزيج 0,35 مولار ميثانول و 0,15 مولار إيثانول أدى إلى حركة كبيرة في درجة الحرارة 55°م.

خلاصة النتائج المحصل عليها في الدراسات النظرية و التطبيقية أجمعت على استعمال الميثانول ، إيثانول و بروبانول -2 في درجة الحرارة تساوي 45°م .

استكمال الدراسة التطبيقية في درجات حرارة أكبر من 55°م مثير للاهتمام حيث يمكن استغلال نتائج الدراسات الترموديناميكية للحسم بين هذه الكحولات للاستعمالها في خلايا الوقود.

الكلمات المفتاحية: DAFC، الانتاجية النظرية ، القوة المحركة الكهربائية ، كثافة الطاقة، الكحولات، الأكسدة المرجعية و القياسات الفولط أمبيرية .

Abstract

Among different types of fuel cells, PEMFC and DMFC have been investigated extensively. The former uses hydrogen as fuel, the latter uses methanol. The disadvantages related with the use of these fuels have driven to the exploration of other liquid fuels such as alcohols.

This work is composed of two parts, a thermodynamic study of the theoretical reversible efficiency, the electromotive force, the specific energy variation when varying temperature from standard temperature to 1000 K for a fuel cell supplied with hydrogen and C1-C5 alcohols. The second part of this work is an experimental one. We studied the electrochemical oxidation of the alcohols studied in the thermodynamic study. The investigation was conducted using cyclic voltammetry on platinum in alkaline solution. Some alcohol mixtures electrooxidation was also studied.

Thermodynamic results, supported by fuels' characteristics, such as: the production mode, storage and distribution ease and also the impact on human health determined from the threshold limit values, showed that methanol, ethanol, and hydrogen are suitable at low temperature while, methanol, ethanol, propanol isomers, 2-methylpropan-2-ol and the butan-2-ol seems to be more performant if the temperature is included in [600 ;1300] K.

The examination of the voltammograms related to methanol, ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol and pentan-1-ol, through the kinetic parameters, such as the onset potential, peak current density and peak potential, the ratio between the current density in the forward scan and current density in the backward scan and the released charge, shows that there is an optimal concentration allowing the maximum of the electrooxidation kinetic. The optimal concentration varies with the alcohol. It is equal to 1 M, 0.5 M, 0.25 M, 4 M and 2 M for methanol, ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butanol and pentanol, respectively. The C-C bond breaking difficulty for aliphatic alcohols having from 1 to 3 carbons, seems to be responsible of the observed behavior. Solubility improvement for butan-1-ol et pentan-1-ol in aqueous solution thanks to the OH⁻ anions, would allow the electrooxidation of a greater number of alcohol molecules, when the concentration increases.

The study of temperature influence on the electrooxidation of alcohols was conducted at 25, 45 and 55°C. The maximum of the peak current is observed at 45°C, associated with a maximum of released charge for the alcohols studied, except for the case of propan-1-ol. Alcohols electrooxidation kinetic decreases in the following order: methanol, ethanol, propan-2-ol, propan-1-ol, pentan-1-ol and butan-1-ol.

Alcohol mixtures study at 25 and 55°C shows that a solution with methanol 0.35 M and ethanol 0.15 M gives the best electrooxidation kinetic at 55°C. While the addition of propan-2-ol

to the alkaline solution of methanol or ethanol would extend the potential range of fuel cell operation.

The combination of the obtained results in the two parts of this thesis is in agreement with the use of methanol, ethanol and propan-2-ol at 45°C. Alcohols mixtures are also promising, especially; methanol + ethanol (0.35 M + 0.15 M).

It would be interesting to study alcohols electrooxidation at temperatures above 55°C, using the obtained thermodynamic results to make a best selection between the alcohols; for their use in direct fuel cells at elevated temperatures.

Key words : DAFC, reversible efficiency, electromotive force, energy density, specific energy, alcohols, electrooxidation, cyclic voltammetry.

Résumé

Parmi les différents types de piles à combustible existantes, la PEMFCs et DMFCs ont bénéficié de beaucoup de recherches durant les deux dernières décades. La première utilise l'hydrogène comme combustible et la seconde le méthanol. Les inconvénients relatifs à l'utilisation de ces deux combustibles ont poussé la communauté scientifique à l'exploration de la possibilité d'utilisation d'autres combustibles liquides, en l'occurrence les alcools.

Ce travail comporte deux parties, une étude thermodynamique théorique de la variation du rendement réversible, la force électromotrice ainsi que la densité d'énergie et l'énergie spécifique de la température standard à 1000 K, d'une pile à combustible alimentée en hydrogène et avec des alcools ayant un nombre de carbone de un à cinq. Le second volet de ce travail est en rapport avec l'étude électrochimique de l'oxydation des alcools étudiés dans la partie thermodynamique. Cette exploration a été conduite par voltampérométrie cyclique sur platine en milieu basique. L'étude de l'électrooxydation de quelques mélanges d'alcools a également été entreprise dans la partie expérimentale de cette thèse.

Les résultats de l'investigation thermodynamique soutenus par les caractéristiques propres à chaque combustible telles que le mode de production, l'aisance quant à son stockage et distribution ainsi que l'impact sur la santé humaine représenté par la valeur limite d'exposition, montrent que le méthanol, éthanol et hydrogène sont bien adaptés à basse température alors que le méthanol, éthanol et les isomères du propanol sont suggérés pour les températures entre 373,15 et 600 K. Le méthanol, éthanol, les isomères du propanol, 2-méthylpropan-2-ol et le butan-2-ol, dans l'ordre dans lequel ils sont cités, paraissent plus performants si la température est incluse dans l'intervalle [600 ;1300] K.

L'examen des voltampérogrammes relatifs à l'électrooxydation du méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol approfondit par la déduction des paramètres cinétiques en l'occurrence le potentiel de début d'oxydation, la densité de courant du pic et son potentiel, le rapport entre les densités de courant des pics ; aller et retour, ainsi que la charge libérée lors de l'électrooxydation de l'alcool, révèle l'existence d'une concentration optimale permettant une cinétique d'électrooxydation maximale. Cette concentration optimale est variable selon l'alcool. Elle est égale à 1 M, 0,5 M, 0,25 M, 4 M, et 2 M pour le méthanol, éthanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol et pentan-1-ol, respectivement. La difficulté quant à la rupture de la liaison C-C serait responsable du comportement observé chez les alcools aliphatiques ayant de 1 à 3 carbones. L'amélioration de la solubilité du butan-1-ol et pentan-1-ol dans la phase aqueuse grâce à la présence des anions OH⁻ permettrait l'électrooxydation d'un nombre croissant de molécules d'alcool à mesure que la concentration augmente.

L'étude de l'influence de la température sur l'électrooxydation des alcools a été conduite à 25, 45 et 55°C. Il en résulte qu'à 45°C, un pic de courant maximal est observé associé avec une charge maximale libérée pour les alcools étudiés, sauf pour le cas du propan-1-ol. La cinétique d'électrooxydation des alcools diminue dans l'ordre suivant : méthanol, éthanol, propan-2-ol, propan-1-ol, pentan-1-ol et butan-1-ol.

L'exploration de l'électrooxydation des mélanges d'alcools à 25 et 55°C a montré qu'une solution à 0,35 M méthanol + 0,15 M éthanol donnait une cinétique d'électrooxydation maximale à 55°C alors que l'ajout du propan-2-ol à la solution alcaline de méthanol ou éthanol permettait d'étendre le domaine de potentiel d'opération d'une pile à combustible.

La combinaison des résultats obtenus dans les deux parties de cette thèse convergent vers l'utilisation du méthanol, éthanol et propan-2-ol à 45°C. Le mélange d'alcool est lui aussi prometteur, notamment le mélange méthanol + éthanol (0,35 M/0,15 M). En raison de leur faible miscibilité avec l'électrolyte alcalin en plus de la taille de leur molécule, l'électrooxydation du butan-1-ol et pentan-1-ol n'a pas été concluante en comparaison avec les autres alcools. Une investigation plus poussée serait nécessaire pour conclure définitivement sur la possibilité ou pas de leur utilisation dans l'alimentation des piles à combustible à alcool direct. Il serait très intéressant de poursuivre l'étude expérimentale à des températures au dessus de 55°C, en exploitant l'étude théorique, afin de faire une meilleure sélection des alcools à utiliser comme combustible dans le domaine de températures élevées.

Mots clés : DAFC, rendement réversible théorique, force électromotrice, densité d'énergie, énergie spécifique, alcools, électrooxydation et voltampérométrie cyclique.