

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 août 2006 (17.08.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/084993 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 8/22 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/000283

(22) Date de dépôt international : 8 février 2006 (08.02.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0501300 9 février 2005 (09.02.2005) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 4-8, cours Michelet,
F-92800 Puteaux (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : DUBOIS,
Jean-Luc [FR/FR]; 190, rue du Coteau, F-69390 Millery
(FR).

(74) Mandataire : LHOSTE, Catherine; Arkema, Départe-
ment Propriété Industrielle, 4-8, cours Michelet - La
Défense 10, F-92091 Paris La Defense (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,

CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- *relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii))*
- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

- *avec rapport de recherche internationale*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues*

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: FUEL CELLS CONTAINING A FUEL SOLUBLE IN AQUEOUS MEDIUM AND HAVING A BOILING POINT
HIGHER THAN 65 °C

(54) Titre : PILES A COMBUSTIBLE RENFERMANT UN CARBURANT SOLUBLE EN MILIEU AQUEUX ET AYANT UN
POINT D'EBULLITION SUPERIEUR A 65°C

(57) Abstract: The invention concerns a fuel cell comprising a sealed container (A) containing a catalytic anode (1) and a catalytic
cathode (2) contacting an electrolysable liquid medium (5), current collectors (9) connected respectively to the anode and the cathode
and to an electrical circuit (4). The invention is characterized in that the liquid medium is an aqueous medium containing a fuel at
least partly soluble in the aqueous medium, at the use temperature of the cell, said fuel having a boiling point higher than 65 °C.

(57) Abrégé : Pile à combustible comprenant un récipient étanche (A) renfermant une anode catalytique (1) et une cathode cataly-
tique (2) en contact avec un milieu liquide électrolysable (5), des collecteurs de courant (9) reliés respectivement d'une part à l'anode
et à la cathode et d'autre part à un circuit électrique (4), caractérisée en ce que le milieu liquide est un milieu aqueux contenant un
carburant soluble au moins en partie dans le milieu aqueux, à la température d'utilisation de la pile, le dit carburant présentant une
température d'ébullition supérieure à 65°C.

WO 2006/084993 A1

PILES A COMBUSTIBLE RENFERMANT UN CARBURANT SOLUBLE EN MILIEU AQUEUX ET AYANT UN POINT D'EBULLITION SUPERIEUR A 65 °C

Domaine de l'invention :

5

Les piles à combustibles sont des dispositifs permettant de convertir l'énergie d'une réaction chimique en électricité. A la différence des batteries, le carburant et le comburant sont stockés à l'extérieur de la pile. La pile à combustible peut donc produire de l'énergie tant que carburant et comburant sont fournis. La pile à combustible produit une force électromotrice en les mettant en contact avec deux électrodes catalytiques séparées par ou en contact avec un électrolyte, qui est le plus souvent sous la forme d'un polymère solide qui joue aussi le rôle de barrière au passage des réactifs gazeux. Le carburant est mis en contact avec l'anode où il est dissocié pour former des ions, généralement H^+ ou OH^- , et des électrons e^- . Les électrons passent dans la structure conductrice de l'électrode (anode) et circulent alors dans le circuit électrique extérieur du système avec production d'énergie. Les ions passent par l'intermédiaire de l'électrolyte à la cathode. Celle-ci est alimentée par un agent oxydant qui forme en surface, par réduction électrochimique, des types d'oxydes qui réagissent avec les ions chargés pour former de l'eau. La connexion des deux électrodes par le circuit électrique externe produit l'énergie électrique.

Art antérieur :

La majorité des travaux sur les piles à combustibles a porté sur l'utilisation de l'hydrogène comme carburant. Cependant, les délicats problèmes de stockage de l'hydrogène ont conduit à rechercher des solutions vers des carburants liquides peut être moins efficaces mais plus manipulables.

C'est ainsi que les travaux se sont orientés vers le méthanol qui est un des rares réactifs avec l'hydrogène qui ait des caractéristiques d'oxydation suffisamment intéressantes pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustibles fonctionnant à basse et moyenne température.

C'est ainsi que sont nées les piles à combustibles à combustion directe de méthanol de type DMFC (pour Direct Methanol Fuel Cell), qui occupent une place à

part dans l'ensemble des piles à combustibles connues aujourd'hui et utilisant l'hydrogène, telles PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell), PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Il est à noter que la pile à combustible dite SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) est susceptible de fonctionner avec des carburants liquides.

La pile à combustion directe de méthanol est une source d'énergie pour de nombreuses applications où une source énergétique transportable, avec autonomie élevée, est requise par exemple pour les ordinateurs portables, téléphones, outillage portable...

Ces piles à combustion directe fonctionnent selon deux modes. Le mode acide qui est le plus courant et le mécanisme réactionnel est alors le suivant :

A l'anode : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$,

et à la cathode : $6\text{e}^- + 6\text{H}^+ + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O}$, soit au bilan

$\text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Dans le mode basique des piles alcalines, le mécanisme réactionnel est le suivant :

A l'anode : $\text{CH}_3\text{OH} + 6 \text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$

et à la cathode : $6\text{e}^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{OH}^-$,

soit le même bilan.

Ce type de piles alcalines présente des avantages et des inconvénients par rapport à la pile acide. Bien que moins performantes, elles ne nécessitent pas formellement d'avoir du méthanol dilué dans de l'eau et elles permettent donc d'utiliser des carburants beaucoup plus concentrés que dans des piles à mode acide.

Le méthanol présente toutefois des inconvénients importants pour une utilisation de masse, du fait de sa toxicité, mais aussi à cause de limitations technologiques avec les piles existantes.

On entend par produit toxique un produit entraînant par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en petite quantité, la mort d'individus ou nuisant à leur santé de manière aiguë ou chronique.

On citera notamment comme limitation technique le problème de « Cross-Over », dans lequel on observe au sein de la pile le passage du méthanol directement de la partie anode à la partie cathode, à travers la membrane. Ce phénomène lié à la perméabilité de la membrane au méthanol, est directement lié
5 aux technologies de membranes aujourd'hui disponibles, et semble difficile à limiter avec le méthanol. Il y a là une perte nette de carburant, puisque celui-ci traverse la membrane sans fournir d'électrons pour être brûlé dans le compartiment cathodique, sans compter les dysfonctionnements liés à cette réaction parasite. Par ailleurs, les caractéristiques physiques du méthanol peuvent limiter les conditions d'utilisation de
10 la pile.

Des travaux ont donc été conduits pour tenter de trouver des substituts au méthanol et d'ailleurs plusieurs projets européens ou autres sont en cours, pour développer une pile fonctionnant par exemple à l'éthanol ou au diméthyléther. On
15 peut citer à ce propos l'article de C. Lamy et E.M. Belgsir intitulé « Other direct-alcohol fuel cells » dans Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technologies and Applications – vol. 1 pages 323 –334 ; 2003 John Wiley & Sons Ltd, qui fait le tour d'horizon des solutions alternatives au méthanol.

20 Parmi ces travaux, on peut relever ceux de Y. Tsutsumi et al., relatés dans Electrochemistry, 70(12) (2002) 984 qui ont comparé plusieurs substituts potentiels du méthanol : le diméthyléther (DME), le méthylal (DMM pour diméthoxyméthane) et le triméthoxyméthane (TMM). Ils concluent leur étude en montrant que les performances des piles à combustion directe au DMM ou TMM sont presque
25 équivalentes à celles utilisant du méthanol. Cependant, selon leur étude une forte quantité de méthanol est générée en cours de réaction à l'anode avec les piles au DMM et au TMM. Le DME n'est pas un bon produit du point de vue des performances de la pile, mais pourrait être en pratique le meilleur en considérant le volet toxicité des produits de dégradation à l'anode. On peut aussi noter l'article de
30 Jens T. Müller et al. intitulé « Electro-oxidation of Dimethyl Ether in a Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cell » dans Journal of The Electrochemical Society ; 147 (11) 4058-4060 (2000) qui mentionne les problèmes de « fuel cross-over ».

Le brevet US N° 6,054,228 mentionne également à côté du méthanol la possibilité d'utiliser en tant que carburant de combustion directe, le DMM et le TMM comme solution alternative.

5 D'autre part, pour pallier le problème de stockage de l'hydrogène, se sont également développées des piles dans lesquelles l'hydrogène est produit au fur et à mesure par vaporéformage du méthanol. Les avantages du vaporéformage du méthanol en hydrogène sont :

- une basse température de conversion (environ 250 à 300°C),
- 10 - un ratio molaire hydrogène/carbone élevé (4 :1),
- pas de liaison C-C (contrairement aux hydrocarbures comme l'essence, le kérosène ou le gazole) donc moins de risque de suies ou de carbone,
- un procédé sélectif (moins de formation de CO par rapport aux hydrocarbures comme l'essence, le kérosène ou le gazole),
- 15 - une teneur élevée en hydrogène dans le méthanol (75%),
- pas de soufre dans le carburant (contrairement aux hydrocarbures comme l'essence, le kérosène, ou le gazole). Le soufre est en effet un poison connu des catalyseurs.

20 Toutefois, outre le problème de toxicité décrit précédemment, le méthanol présente l'inconvénient d'avoir une faible densité énergétique et le procédé de vaporéformage est lent.

Exposé de l'invention :

25 La demanderesse a découvert qu'il était possible d'utiliser de nouveaux carburants pour pile à combustible, fonctionnant selon le même principe que les DMFC mais ne présentant pas les inconvénients du méthanol. La demanderesse a également découvert que certains nouveaux carburants pour pile à combustible
30 pouvaient avantageusement remplacer le méthanol en tant que source d'hydrogène par vaporéformage dans les piles à combustible à hydrogène.

Ainsi, l'invention a pour objet une pile à combustible comprenant un récipient étanche renfermant une anode et une cathode en contact avec un milieu liquide

électrolysable, des collecteurs de courant reliés respectivement d'une part à l'anode et à la cathode et d'autre part à un circuit électrique ; le milieu liquide est un milieu aqueux contenant un carburant soluble au moins en partie dans le dit milieu, à la température d'utilisation de la pile, et le carburant présente une température d'ébullition supérieure à 65°C.

Par milieu aqueux, on entend, au sens de l'invention, un milieu contenant de l'eau et éventuellement un mono alcool en C₁ à C₄. Comme exemple de mono alcool, on peut citer le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le *n*-propanol, et leurs mélanges.

Ce carburant est en particulier au moins partiellement soluble dans l'eau, notamment pour son utilisation dans les piles de type DMFC acide.

Par soluble au moins en partie dans le milieu aqueux à la température d'utilisation de la pile, on entend, selon l'invention, une solubilité d'au moins 3% en volume dans l'eau ou le milieu hydroalcoolique. Cette solubilité est en particulier atteinte à 20°C, au besoin par chauffage. La solubilité dans l'eau à 20°C n'est cependant pas un problème critique, dans la mesure où l'utilisation d'un produit moins soluble peut être envisagée pour une application à plus haute température. (par exemple jusqu'à 40°C dans les pays chauds).

Avantageusement, le carburant présente un point éclair supérieur à 11°C, notamment supérieur ou égal à 18°C et par exemple supérieur ou égal à 55°C. Selon l'invention, ce point éclair est mesuré à pression atmosphérique (10⁵Pa).

Selon un mode de réalisation de l'invention, le carburant présente une viscosité telle que le milieu aqueux soit pompable par un système microfluidique.

Selon un autre mode de réalisation, le carburant présente une densité, mesurée à température ambiante (20°C) et pression atmosphérique, supérieure à 0,80, notamment supérieure à 0,83 et par exemple supérieure à 0,86, voire supérieure à 0,95.

En particulier, le carburant est liquide ou solide à température ambiante (20°C) et à pression atmosphérique.

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le carburant est un composé organique comportant des atomes de carbone, d'hydrogène, et au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, et leurs combinaisons.

5

Selon un mode de réalisation de l'invention, le milieu aqueux contient un mélange de carburants dont l'un au moins est le carburant tel que décrit précédemment.

10

Selon un mode de l'invention, l'anode est réalisée en un matériau métallique contenant du platine. Avantageusement, l'anode est réalisée en un matériau métallique contenant du platine et au moins un métal choisi parmi le ruthénium, l'étain, le nickel, le molybdène.

15

Selon un mode particulier de l'invention, l'anode est réalisée en un mélange de platine et ruthénium, le platine ayant une teneur allant de 50 à 90 % en poids.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la pile est une pile à combustion directe.

20

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la pile est une pile à combustion indirecte, notamment une pile à hydrogène.

Selon l'invention, la pile est une source d'énergie autonome et transportable.

25

La pile, selon l'invention, comprend, entre autre une membrane électrolytique séparant l'anode de la cathode. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, cette membrane est de nature polymérique.

Selon un autre mode, la membrane est de nature inorganique.

30

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une pile telle que décrite ci-dessus, dans un appareillage portatif fonctionnant à l'énergie électrique, en particulier dans un téléphone mobile, un micro ordinateur portatif, un outillage portatif.

L'invention vise également l'utilisation d'un carburant comme source d'énergie dans une pile à combustible, le carburant étant conforme à la description précédente.

Présentation détaillée de l'invention :

Selon un mode de réalisation de l'invention, la pile contient un ou plusieurs
5 carburants, du type composé organique comportant de 1 à 20 atomes de carbone,
choisi parmi les acétals éther, les polyacétals éther, les carbonates, les oxalates, les
urées, les amides et leurs mélanges. Avantageusement, le carburant est un
composé organique comportant au plus 4 liaisons carbone-carbone, notamment, de
0 à 3 liaisons carbone-carbone. Les liaisons C-C présentent l'inconvénient d'être
10 difficiles à rompre à basse température (température d'utilisation).

Les carburants selon l'invention présentent en particulier les propriétés
physico-chimiques suivantes :

- un point d'ébullition élevé et une tension de vapeur faible,
- 15 • un point éclair plus élevé que le méthanol,
- un "Cross-over" plus faible que le méthanol,
- une solubilité dans l'eau (au moins partielle) lorsque c'est un mélange eau-
carburant qui alimente l'anode,
- une densité énergétique supérieure à celle du méthanol. On entend par
20 densité énergétique le nombre d'électrons échangeables par ml de carburant,
- une viscosité faible, assurant leur pompage par un système microfluidique, et
par exemple allant de 0,3 à 4 cP, mesurée à 25°C.

Avantageusement, le carburant selon l'invention présente une toxicité faible.

25

Les polyacétals éthers

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le carburant liquide
pour pile à combustible présente la formule générale : $R^1 - (OCH_2)_n - OR^{1'}$
30 dans laquelle R^1 et $R^{1'}$, identiques ou différents, représentent un radical alkyle,
linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 5 atomes de carbone et n est un indice de
valeur comprise entre 1 et 8 (bornes incluses), étant précisé que n est égal ou
supérieur à 2 lorsque R^1 et $R^{1'}$, identiques, sont le radical méthyle.

Avantageusement, le carburant est un composé choisi parmi
 $\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_2\text{—OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_3\text{—OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_4\text{—OCH}_3$, $\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)\text{—OC}_2\text{H}_5$, leurs mélanges.

5 Ces carburants sont, en particulier, des polyoxyméthylènesdialkylethers qui seront ci-après dénommés par le sigle POM pour polyoxyméthylène auquel sera adjoint une ou deux lettres (POMXX) permettant d'identifier les radicaux alkyle(s) R^1 et $\text{R}^{1'}$, M pour méthyle, E pour éthyle, P ou i-P pour (iso)propyle. B pour butyle, Pe pour pentyle et H pour hexyle ainsi que par un indice correspondant au nombre n de
10 motifs (CH_2O) (POMXX_n).

Ces produits sont dénommés par exemple,

- POMM_n (polyoxyméthylènediméthyléther) quand l'alkyle est le groupement méthyle, $\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_n\text{—OCH}_3$,
- 15 • POME (polyoxyméthylènediéthyléther) quand l'alkyle est le groupement éthyle,
- POMP (polyoxyméthylènedipropyléther) quand l'alkyle est le groupement propyle,
- POMB (polyoxyméthylènedibutyléther) quand l'alkyle est le groupement
20 butyle.

On appellera POMM_n le composé avec n unité oxyméthylène. Ainsi le méthylal ($n=1$), non visé par la présente demande, serait appelé POMM_1 , et le Butylal sera appelé POMB_1 . Si on utilise un mélange de produits issus d'une même
25 synthèse, on l'appellera par exemple POMM_{3-8} , pour un mélange contenant des POMM de $n = 3$ à 8.

Ces POMXX sont dissymétriques dans le cas où $\text{R}^1 \neq \text{R}^{1'}$. On pourra par exemple avoir un POMME_2 qui désignera un polyoxyméthylèneméthyléthyléther avec
30 deux motifs (CH_2O) , soit $\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_2\text{—OC}_2\text{H}_5$.

Avantageusement, le carburant est un acétal ou polyacétal éther de structure chimique symétrique.

Si l'on peut envisager d'utiliser ce carburant pur, dans la pratique, en raison des modes de synthèse utilisés ainsi que pour des raisons économiques, on utilisera des mélanges de POMXX notamment différenciés par le nombre de motifs (CH₂O).

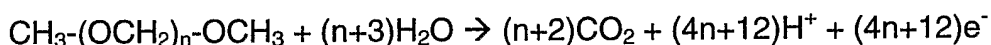
5

Les avantages que présentent les POMXX sont vraisemblablement liés à leur nature chimique. En effet par le mode de synthèse il est possible de contrôler la longueur de chaîne. D'une manière générale le point d'ébullition des POMXX augmente avec le nombre d'unités -(CH₂O) et avec la longueur de la chaîne alkyle. Par contre, la solubilité dans l'eau diminue avec la longueur de chaîne (-CH₂O-)_n et avec la longueur des chaînes alkyle. Une optimisation peut donc être réalisée en fonction de l'application finale recherchée pour la pile à combustible.

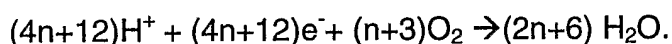
10

Concernant le mécanisme réactionnel au sein de la pile fonctionnant en milieu acide, on peut la résumer par les équations à la demi-pile suivantes pour un POMM_n, à savoir à l'anode dans le cas des piles acides :

15



et à la cathode :



20

Les POMXX peuvent être utilisés à des concentrations molaires plus faibles qu'avec le méthanol, ce qui permet de limiter les pertes par évaporation et par perméation. Par ailleurs, on fabrique deux fois plus d'eau à la cathode que ce qui est nécessaire à l'anode, ce qui peut permettre la mise en œuvre d'une pile alimentée par un carburant pur dilué par recyclage de l'eau produite à la cathode.

25

Par rapport à d'autres substituts du méthanol, les POMM présentent l'avantage d'être constitués d'unités à 1 atome de carbone (méthanol + formol). Il n'y a donc pas de liaison C-C qui sont difficiles à rompre à basse température. On se trouve, donc en présence de produits facilement hydrolysables en milieu acide (l'électrode et la membrane peuvent être constituées de polymères fonctionnalisés acides), et qui peuvent donc se décomposer en fragments d'un atome de carbone (oxyméthylène ou méthoxy), ainsi facilement dégradés par le catalyseur présent à l'anode. Dans la série de POME, POMP ou POMB, il reste néanmoins des liaisons

30

C-C dues aux groupements alkyle. Cependant, il est conforme au principe des mécanismes réactionnels que la molécule sous forme POM et non sous forme alcool, doit permettre, par activation des liaisons lors de l'hydrolyse, d'obtenir une réactivité plus forte.

5

D'autre part, les POMXX et tout particulièrement les POMM_n représentent une alternative intéressante en terme de stockage de l'hydrogène sous la forme de ce que l'on appelle communément un « hydrure liquide ».

Les réactions mises en jeu pour le vaporéformage des POMM_n sont :

10 $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2)_n\text{OCH}_3 + (n+3) \text{H}_2\text{O} \rightarrow (2+n)\text{CO}_2 + (6+2n)\text{H}_2$, soit $(12 + 4 n)$ g d' H_2 pour $(46+30n)$ g de POMM_n.

Les réactions mises en jeu pour le vaporéformage du méthanol sont quant à elles :

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$, soit 6 g d' H_2 pour 32 g de MeOH

15

La quantité d'équivalent hydrogène qui peut être stockée dans un volume donné dans une pile selon l'invention est donc nettement plus élevée que dans le cas d'une pile au méthanol. Les POMXX peuvent ainsi avantageusement être utilisés pour des piles à combustible à hydrogène.

20

La synthèse des POMXX est bien connue depuis de nombreuses années.

Notamment, le livre de J.F. Walker, « FORMALDEHYDE », Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, 3^e Edition de 1975 est un ouvrage de
25 référence en la matière. On peut en effet y trouver la description des modes de synthèse aux pages 167 et suivantes d'une part et 264 et suivantes d'autre part. Ces procédés de synthèse sont fondés sur une catalyse acide de la réaction d'un alcool, méthanol, éthanol ou d'un aldéhyde, méthylal ou éthylal, sur du formol ou un composé équivalent. Ce type de synthèse est également illustré dans de nombreux
30 documents brevets tels que US 2,449,469 ou JP 47-40772.

D'autres méthodes de synthèse fondées sur une catalyse de type Acides de Lewis ont été également décrites. On peut citer le document brevet UK N° 1120524

(Institut Khimicheskoi Fiziki) qui décrit la synthèse de polyoxyméthylènes diéthers stables avec des catalyseurs ioniques de type acides de Lewis.

Les POMXX mixtes c'est-à-dire ceux répondant à la formule générale avec R¹ différent de R^{1'} sont obtenus soit par synthèse directe selon les procédés visés ci-dessus, soit par transacétalisation de deux POMXX « symétriques » (R¹ = R^{1'}) différents.

Les urées et amides :

10

L'invention vise également les carburants amide ou urée de formule (2) R²—CO—N(R^{2'})R^{2''}, où R², R^{2'} et R^{2''} représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, comprenant en particulier de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple de 1 à 3 atomes de carbone.

15

A titre d'exemple, on peut citer l'urée, la méthylurée, la N, N'-diméthylurée, le N-éthylacétamide, le N,N-diméthylacétamide, leur mélange.

Les oxalates et carbonates :

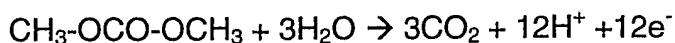
20

L'invention vise aussi les carburants oxalates ou carbonates de formule (3) R³—(CO)_n—OR^{3'}, où R³ et R^{3'} représentent indépendamment un radical alkyle, comprenant en particulier de 1 à 8 atomes de carbone, par exemple de 1 à 3 atomes de carbone, et où n est un entier allant de 1 à 4 par exemple de 1 à 2.

25

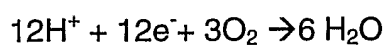
A titre d'exemple, on peut citer dans cette classe de carburants, le diméthyl carbonate (DMC) et le diéthyl oxalate (DEO).

Si on écrit la réaction à la demi-pile pour le DMC, on a à l'anode :



30

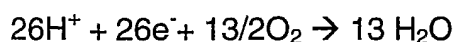
Et à la cathode :



de même pour le DEO:



Et à la cathode :



5

On fabrique donc environ deux fois plus d'eau à la cathode que ce qui est nécessaire à l'anode. De plus, le DMC peut être utilisé à des concentrations molaires plus faibles que le méthanol, ce qui permet de limiter les pertes par évaporation et par perméation.

10

Les avantages que présentent le DMC et le DEO sont liés à leur nature chimique.

15

Ces produits présentent l'avantage d'être déjà commerciaux. De plus, ils présentent une toxicité bien moins importante que celle du méthanol.

Par rapport à d'autres substituts du méthanol, le DMC présente aussi l'avantage d'être constitué d'unités à 1 atome de carbone (méthanol + O-CO-). Il n'y a donc pas de liaison C-C, qui sont difficiles à rompre à basse température.

20

Dans le DEO, il reste des liaisons C-C dues aux groupements alkyle et à l'acide oxalique. Toutefois, il est connu que l'acide oxalique et l'éthanol peuvent s'oxyder en pile à combustible.

25

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre illustratif et non limitatif en référence aux figures annexées dans lesquelles :

- La figure 1 est une vue schématique en coupe longitudinale d'une pile à combustible selon l'invention, selon un premier mode de réalisation ;

30

- La figure 2 est une vue schématique en coupe longitudinale d'une pile à combustible selon l'invention, selon un second mode de réalisation ;

- Les figures 3 à 12 sont des courbes de tension en pile (E en volt) et de puissance (P en mW.cm²) en fonction de la densité de courant (mA.cm⁻²) et cela dans les conditions spécifiques de mises en œuvre, carburant, électrodes, températures, et pression.

En référence à la figure 1, la pile à combustible selon l'invention comprend un récipient étanche (A) renfermant une anode catalytique (1) et une cathode catalytique (2) en contact avec un milieu liquide électrolysable (5) et séparées d'une part par une membrane électrolytique (3) et d'autre part par le compartiment à circulation (10). Des collecteurs de courant (9) sont reliés respectivement à l'anode(1) et à la cathode (2) d'une part et à un circuit électrique externe (4) d'autre part, pour permettre la circulation du courant par le circuit (4). Le milieu électrolysable (5) est un carburant liquide en milieu aqueux, acide ou basique ; il est introduit par la ligne (5a) et le gaz carbonique produit dans la pile est extrait du compartiment à circulation par la ligne (6). L'oxygène est introduit par la ligne (7) et l'eau produite est extraite par la ligne (8). Des calandres (11) assurent le maintien en position de l'ensemble dans le récipient (A).

La cathode est par exemple de type C-Pt. L'anode est à base de Pt et par exemple, soit de type C-PtRu, soit de type C-Pt. La membrane est selon les cas, le Nafion 117 de la cellule d'origine (Nafion H TEC), un Nafion 117 commercial, l'un et l'autre soutenu ou non par une grille de nickel, ou enfin une membrane de type Dabco® telle que décrite par E. Agel, J. Bouet et J.F. Fauvarque dans « Journal of Power Sources, 101 (2001) 267-274».

La pile à combustible de type DMFC, illustrée en figure 2, comporte, dans un récipient étanche (A) :

- une anode catalytique (1) commerciale E-TEK, constituée, soit de Pt/C, 40 % en masse de Pt et 2 mg.cm⁻² de Pt, soit de PtRu (50 :50), 60 % en masse de Pt et 2 mg.cm⁻² de PtRu avec un ratio atomique 1 :1 (surface géométrique 5 cm²),
- une cathode catalytique (2) commerciale E-TEK, constituée de Pt/C à 40 % en poids et 2 mg.cm⁻² de catalyseur platine (surface géométrique 5 cm²),
- une membrane électrolytique (3), polymère conducteur solide de type Nafion® 117,
- un circuit électrique (4) relié aux collecteurs de courant (9) permettant de mesurer les caractéristiques du courant (intensité, voltage),

- des conduites d'alimentation (5) de l'anode (1) en carburants et en eau, conduites munies de moyens permettant de mesurer les débits et d'adapter la température et la pression des réactifs,
- de conduites d'extraction (6) du gaz carbonique produit à l'anode,
- 5 - une conduite d'alimentation (7) de la cathode (2) en oxygène munie de moyens permettant de mesurer le débits et d'adapter la température et la pression, et enfin
- une conduite d'extraction (8) de l'eau produite à la cathode,
- des calandres (11) maintenant en position l'ensemble.

10

EXEMPLES :

Les polyoxyméthylènesdialkylethers

15

Des exemples de polyoxyméthylènesdialkylethers entrant dans la composition des carburants selon l'invention sont donnés dans le tableau I ci-dessous avec leurs caractéristiques physiques. Ce tableau inclut également, à titre comparatif, des molécules identifiées par une astérisque * qui sortent de l'invention.

15
Tableau I

Molécule	Point ébullition °C	Densité	Point éclair °C	Solubilité dans l'eau % à 20°C	Masse Molaire g.mol ⁻¹	Viscosité dynamique (cP)
$\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_2\text{—OCH}_3$ Dioxyméthylènediméthyléther	105	0,9597	14	31	106	
$\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_3\text{—OCH}_3$ Trioxyméthylènediméthyléther	156	1,0242		28	136	
$\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)_4\text{—OCH}_3$ Tétraoxyméthylènediméthyléther	202	1,0671			166	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}(\text{OCH}_2)\text{—O C}_2\text{H}_5$ Oxyméthylènediéthylether	88	0,83	-5	6,33	104	0,42 à 25°C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}(\text{OCH}_2)_2\text{—O C}_2\text{H}_5$ Dioxyméthylènediéthyléther	140	0,91	33	4	134	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—}(\text{OCH}_2)_3\text{—O C}_2\text{H}_5$ Trioxyméthylènediéthyléther	185	0,97		4,5	164	
$\text{i-C}_3\text{H}_7\text{—}(\text{OCH}_2)\text{—O i-C}_3\text{H}_7$ Oxyméthylènediisopropyléther	117-119	0,8156		1,48	132	
$\text{n-C}_4\text{H}_9\text{—}(\text{OCH}_2)\text{—O n-C}_4\text{H}_9$ Oxyméthylènedibutyléther	180	0,8354	60	Non soluble	160	
CH_3OH^* Méthanol	65	0,791	12	totale	32	0,54 à 25°C
$\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)\text{—OCH}_3^*$ Méthylal, DMM ou Oxyméthylènediméthyléther	42	0,86	- 18	32,3	76	0,34 à 25°C
$\text{CH—}(\text{OCH}_3)_3^*$ Trioxyméthylèneméthane	114,5	1,1765			90	
$\text{CH}_3\text{—}(\text{OCH}_2)\text{—O C}_2\text{H}_5$	67	0,83			90	0,42 à 25°C
Mélange POMM 3-8	153-268	1.068	64-84	9,3	155,8	1,30 à 40°C

Exemples 1 et 2

Deux carburants selon l'invention sont mis en œuvre dans les exemples 1 et 2. Le premier est un POMM₂ de point d'ébullition 105 °C, de masse molaire 106 g/mole et de masse volumique 0,9597 g/ml. Le second est un POMM₃₋₈ d'intervalle de distillation 153 à 268°C, de masse molaire 155,8 g/mole et de masse volumique 1,064 g/ml.

Ces deux carburants sont obtenus par réaction du méthylal sur le trioxane en présence d'une résine acide, du type Amberlist® 15. Le milieu réactionnel est soumis à des étapes de séparation dont sont issus à la fois le POMM₂ et le POMM₃₋₈.

Ces carburants ont été testés dans des piles à combustible à combustion directe de méthanol. Deux séries de tests ont été menées. Dans la première était utilisée une pile à combustible de démonstration de type «H-TEC» adaptée à l'enseignement universitaire. Les mesures d'évolution des tensions et intensité, densité de courant, ont été effectuées de manière ponctuelle, c'est-à-dire sans variation des conditions opératoires. La deuxième série de tests a été conduite avec une pile à combustible de type DMFC fonctionnant en régime stationnaire selon le processus décrit ci-après.

La pile utilisée est de type H-TEC dans laquelle a été inséré un compartiment à circulation entre l'anode et la membrane selon le schéma illustré en figure 1.

Les expériences ont été toutes conduites à température ambiante, 25 °C, une partie d'entre elles en milieu acide (exemple 1) et l'autre en milieu alcalin exemple 2 (pile alcaline). Le montage expérimental utilisé a été conçu pour fonctionner en milieu alcalin où il est nécessaire d'éliminer les carbonates synthétisés en cours de réaction grâce au compartiment de circulation d'une épaisseur de 1 cm. La taille de ce compartiment ainsi que le milieu qui y circule diminue considérablement la conductivité de l'ensemble et donc les densités de courant.

Les solutions testées ont été préparées à iso-volume de carburant, à savoir pour le méthanol ou POMM₂ une solution à 10 % vol. de méthanol ou POMM₂ dans l'eau (H₂SO₄ 0,1 M pour le milieu acide, KOH 0,1 M pour le milieu alcalin).

- 5 Les mesures prises ont été la tension à courant nul et la densité de courant à tension nulle.

Exemple 1

- 10 Les résultats obtenus dans l'exemple 1 pour les tests en milieu acide sont résumés dans le tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Electrodes	Membrane	Milieu	E (mV) à I=0	I (mA.cm ⁻²) à E = 0
cathode : C-Pt anode : C-Pt	Nafion H TEC avec grille Ni	MeOH 10% H ₂ SO ₄ 0,1 M	455	4,0
cathode : C-Pt anode : C-Pt	Nafion H TEC avec grille Ni	POMM ₂ 10% H ₂ SO ₄ 0,1 M	525	5,3
cathode : C-Pt anode : C-Pt/Ru	Nafion 117 avec grille Ni	MeOH 10% H ₂ SO ₄ 0,1 M	595	2,5
cathode : C-Pt anode : C-Pt/Ru	Nafion H TEC avec grille Ni	POMM ₂ 10% H ₂ SO ₄ 0,1 M	760	3,7

15

Exemple 2

Les résultats obtenus dans l'exemple 2 pour les tests en milieu basique sont résumés dans le tableau 3 ci-après.

20

Tableau 3

Electrodes	Membrane	Milieu	E (mV) à I=0	I (mA.cm ⁻²) à E = 0
cathode : C-Pt anode : C-PtRu	Nafion 117 avec grille Ni	MeOH 10% KOH 0,1 M	960	1,4
cathode : C-Pt anode : C-PtRu	Nafion 117 avec grille Ni	POMM ₂ 10% KOH 0,1 M	967	2,05
cathode : C-Pt anode : C-Pt/Ru	CNAM-20t90-20	POMM ₂ 10% KOH 0,1 M	578	1,95
cathode : C-Pt anode : C-Pt/Ru	CNAM-20t90-30	POMM ₂ 10% KOH 0,1 M	845	1,65
cathode : C-Pt anode : C-Pt/Ru	CNAM-20t90-5 sur Nylon	MeOH 10% KOH 0,1 M	469	2,1
cathode : C-Pt anode : C-Pt/Ru	CNAM-20t90-5 sur Nylon	POMM ₂ 10% KOH 0,1 M	650	2,0

5 L'objectif de ces expérimentations qui était de faire une première comparaison entre les carburants de l'invention et le méthanol, montre que le carburant POMM₂, permet d'obtenir, indépendamment du niveau, des performances supérieures à celles du méthanol.

10 Exemples 3 à 10

Pour chaque carburant testé, le protocole ci-après est appliqué ; la pile utilisée est conforme au mode de réalisation de la figure 2.

15 La pile est soumise à une heure d'hydratation, puis à une montée progressive en température à 30, 50, 70, 90 °C (pression 1 bar) qui est suivie d'une augmentation des pressions en réactifs, carburant et oxygène, qui passent à respectivement à 2 et 3 bars concomitamment avec la température qui passe à 100 puis 110 °C. Chaque étape (palier) dure environ 30 min. La pile est ensuite soumise
20 à une descente en température par palier avec à chacun d'eux une alimentation en

réactifs soit à la pression atmosphérique, soit sous pression. Les mesures (tension, densité et puissance) sont prises lors d'une variation, croissante ou décroissante, de température ou de pression.

- 5 Les conditions de mise en œuvre de ce protocole sont résumées dans le Tableau 4.

Tableau 4

Palier	T _{pile} (°C)	T _{carb} (°C)	T O ₂ (°C)	P _{carb} (bar)	P O ₂ (bar)	Débit _{carb} ml.min ⁻¹	Débit O ₂ ml.min ⁻¹
1	30	20	35	1	1	2	120
2	50	20	55	1	1	2	120
3	70	20	75	1	1	2	120
4	90	20	95	1	1	2	120
5	90	20	95	2	3	2	120
6	100	20	95	2	3	2	120
7	110	20	95	2	3	2	120
8	100	20	95	2	3	2	120
9	90	20	95	2	3	2	120
10	90	20	95	1	1	2	120
11	70	20	75	1	1	2	120
12	70	20	55	2	3	2	120
13	50	20	55	2	3	2	120
14	50	20	55	1	1	2	120
15	30	20	35	1	1	2	120
16	30	20	35	2	3	2	120

- 10 La pile est alimentée soit par le mélange de réactifs, carburants selon l'invention ou méthanol les uns et les autres en solution dans l'eau à la concentration 1 mole/l pour POMM₂, 1 mole/l pour méthanol, 2 moles/l pour POMM₃₋₈, 0,5 mole/l pour POM-E₁, 0,39 mole/l pour POM-E₂, 0,27 mole/l pour POM-E₃. Pour le POM-ME₁, la solution testée a été préparée en complétant avec de l'eau à 500 ml 57 ml
- 15 de POM-ME₁.

Les carburants POM-Mx sont obtenus par réaction du méthylal sur le trioxane en présence d'une résine acide, du type Amberlist® 15. Le milieu réactionnel est soumis à des étapes de séparation.

Le carburant POM-E₁ est commercial. Les autres carburants POM-Ex sont
5 obtenus par réaction de l'éthylal sur le trioxane en présence d'une résine acide, du type Amberlist® 15. Le milieu réactionnel est soumis à des étapes de séparation.

Le carburant POM-ME₁ est obtenu par réaction de transacétalisation entre le méthylal et l'éthylal en présence d'une résine acide, du type Amberlist® 15. Le milieu réactionnel est soumis à des étapes de séparation

10 Les résultats obtenus (mesures effectuées) ont permis d'établir les courbes de tension en pile (E en volt) et de puissance (P en mW.cm⁻²) en fonction de la densité de courant (mA.cm⁻²) et cela dans les conditions spécifiques de mise en œuvre, carburant, électrodes, température et pression.

15 Exemple 3

Dans cet exemple ont été comparées les performances de la pile fonctionnant à 30 °C avec les carburants POMM₂ et POMM₃₋₈ en utilisant différentes anodes, Pt ou PtRu, et différentes pressions, soit pression atmosphérique, soit sous pression à
20 savoir : O₂ = 3 bars et carburant = 2 bars. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 3.

La figure 3 montre que le carburant POMM₂ permet d'obtenir des performances significatives à basse température (inférieure à 100°C). Il apparaît que la pression a un effet favorable et que la nature du catalyseur ait une influence
25 sensible ; les performances avec une anode en Pt/Ru sont supérieures à celles obtenues avec une anode en Pt.

Exemple 4

30 Dans cet exemple ont été comparées les performances de la pile fonctionnant à 90 °C avec les carburants POMM₂ et POMM₃₋₈ en utilisant différentes anodes, Pt ou PtRu, et sous pression : pour O₂ : 3 bars et pour le carburant : 2 bars. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 4.

La figure 4 montre que le carburant POMM₂ permet d'obtenir des performances intéressantes à haute température ainsi que le carburant POMM₃₋₈ mais à un degré moindre. On peut noter l'effet favorable de la nature du catalyseur. Les performances avec une anode en Pt/Ru sont supérieures à celles obtenues avec
5 une anode en Pt.

Exemple 5

Dans cet exemple ont été comparées les performances de la pile fonctionnant
10 à 30 °C avec les carburants POMM₂ et méthanol en utilisant l'anode PtRu et la pression atmosphérique. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 5.

La figure 5 montre que dans ces conditions, dédiées au méthanol, ce dernier présente une performance légèrement supérieure à celle du carburant POMM₂. Aussi, en adaptant les conditions d'utilisation de la pile à celle du POMM₂, on
15 obtiendra une pile à combustible présentant de bonnes propriétés électriques et ne présentant pas les inconvénients des piles à méthanol classiques.

Exemple 6

20 Dans cet exemple ont été comparées les performances de la pile fonctionnant à 90 °C avec les carburants POMM₂, POMM₃₋₈ et méthanol avec une anode PtRu et sous pression : pour O₂ : 3 bars et pour le carburant : 2 bars. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 6.

La figure 6 montre dans ces conditions la supériorité du carburant POMM₂ par rapport au méthanol, le carburant POMM₃₋₈ étant quant à lui à un niveau inférieur même si ses performances restent intéressantes.
25

Exemple 7

30 Dans cet exemple ont été comparées les performances de la pile fonctionnant à 110 °C avec les carburants POM-E₁, POM-E₂, POM-E₃ avec une anode PtRu et sous pression : pour O₂ : 3 bars et pour le carburant : 2 bars. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 7. De ces courbes, on en déduit que les composés POM-E₁, POM-E₂, POM-E₃ peuvent fonctionner comme carburant dans ces conditions.

Exemple 8

Dans cet exemple ont été testées les performances de la pile fonctionnant
5 avec le carburant POM-ME₁ avec une anode PtRu et sous pression : pour O₂ : 3 bars
et pour le carburant : 2 bars à 50, 70 et 90°C. Les résultats sont illustrés par la figure
8. Le composé POM-ME₁ peut donc fonctionner comme carburant dans une large
gamme de température.

10 Exemple 9

Dans cet exemple ont été testées les performances de la pile fonctionnant
avec le carburant POM-ME₁ avec une anode PtRu à 90°C sous pression
atmosphérique (90°1) et sous pression : pour O₂ : 3 bars et pour le carburant : 2 bars
15 (90°2). Les résultats sont illustrés par la figure 9. On peut constater, à la lecture des
courbes de la figure 9, que la pile avec le carburant sous pression donne de
meilleurs résultats.

Exemple 10

20

Dans cet exemple ont été testées les performances de la pile fonctionnant
avec le carburant POM-ME₁ avec une anode PtRu sous pression : pour O₂ : 3 bars et
pour le carburant : 2 bars, à 90, 100 et 110°C. Les résultats sont illustrés par la figure
10. De ces courbes, on en déduit que le composé POM-ME₁ peut fonctionner comme
25 carburant dans une large gamme de température.

Les oxalates et carbonates :

Exemples 11 et 12

30

Des exemples d'oxalates et carbonates entrant dans la composition des
carburants selon l'invention sont donnés dans le tableau 5 ci-dessous avec leurs
caractéristiques physiques.

23
Tableau 5

Molécule	Point ébullition °C	Densité	Point éclair °C	Solubilité dans l'eau % à 20°C	Masse Molaire g.mol ⁻¹	Viscosité dynamique (cP à 20°C)
CH ₃ O—(CO)—OCH ₃ Diméthylcarbonate (DMC)	90	1,069	18	13,9	90,08	0,625
C ₂ H ₅ O—(CO) ₂ —OC ₂ H ₅ Diéthylxalate (DEO)	185	1,079	75	3	146,14	2,17

La pile à combustible utilisée dans ces exemples 11 et 12 est conforme à celle
5 décrite dans les exemples 3 à 10 (figure 2).

Exemple 11

Dans cet exemple ont été testées les performances de la pile fonctionnant
10 avec le carburant DMC avec une anode Pt sous pression : pour O₂ : 3 bars et pour le
carburant : 2 bars, à 90, 100 et 110°C. La solution utilisée a une concentration égale
à 1mole/l. Les résultats sont illustrés par la figure 11. On déduit de la figure 11 qu'on
peut utiliser une telle pile à différentes températures comme source d'énergie.

15 Exemple 12

Dans cet exemple ont été testées les performances de la pile fonctionnant
avec le carburant DEO avec une anode Pt/Ru sous pression : pour O₂ : 3 bars et
pour le carburant : 2 bars, à 90, 100 et 110°C. La solution utilisée a une
20 concentration égale à 1mole/l. Les résultats sont illustrés par la figure 12. La courbe
intitulée 110°C2 représente les performances de la pile enregistrées 2 heures après
celle représentées par la courbe intitulée 110°C1. De ces courbes, on en déduit que
le composé DEO peut fonctionner comme carburant dans une large gamme de
température. D'autre part, on peut constater que les performances de la pile évoluent
25 très peu dans le temps, et sont donc stables.

Les urées et amides

Molécule	Point ébullition °C	Densité	Point éclair °C	Solubilité dans l'eau	Masse Molaire g.mol ⁻¹	Viscosité dynamique (cP à 20°C)
$\text{H}_2\text{N}(\text{CO})\text{NH}_2$ urée		1,335		8mole/l à 20°C	60,06	
$\text{CH}_3\text{NH}(\text{CO})\text{NH}_2$ méthylurée					74,08	
$\text{CH}_3\text{NH}(\text{CO})\text{NHCH}_3$ <i>N,N'</i> diméthylurée	268-270	1,14	157	>10 g pour 100 ml à 21°C	88,1	1,02
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ <i>N</i> -éthylacétamide	205-208	0,931	106,7- 110	197 g/l	87,13	
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CO})\text{CH}_3$ <i>N, N</i> diméthylacétamide	163-166		63-77,2	miscible	87,12	

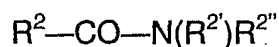
Ces carburants, urées et amides, peuvent être utilisés dans une pile telle que
5 représentée sur la figure 1 ou 2. Ils permettent d'obtenir des performances
électriques comparables à celles obtenues aux exemples 1 à 12.

REVENDICATIONS

- 5 1. Pile à combustible comprenant un récipient étanche (A) renfermant une anode (1) et une cathode (2) en contact avec un milieu liquide électrolysable (5), des collecteurs de courant (9) reliés respectivement d'une part à l'anode et à la cathode et d'autre part à un circuit électrique (4), caractérisée en ce que le milieu liquide est un milieu aqueux contenant un carburant soluble au moins en partie dans le milieu aqueux, à la température d'utilisation de la pile, le dit
10 carburant présentant une température d'ébullition supérieure à 65°C.
2. Pile selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le carburant présente un point éclair supérieur à 11°C.
- 15 3. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant présente un point éclair supérieur ou égal à 18°C.
4. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant présente une viscosité telle que le milieu aqueux soit pompable par
20 un système microfluidique.
5. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant présente une densité supérieure à 0,8.
- 25 6. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant présente une densité supérieure à 0,86.
7. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un composé organique comportant des atomes de carbone, d'hydrogène, et au moins un hétéroatome choisi parmi l'azote, l'oxygène, et
30 leurs combinaisons.

8. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un composé organique comportant des atomes de carbone et au plus 4 liaisons carbone-carbone.
- 5 9. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un composé organique choisi parmi les acétals éther, les polyacétals éther, les carbonates, les oxalates, les urées, les amides.
- 10 10. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un composé organique comportant des atomes de carbone et de 0 à 3 liaisons carbone-carbone.
- 15 11. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un composé organique comportant de 1 à 20 atomes de carbone.
- 20 12. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un composé acétal ou polyacétal éther de formule (1)
- $$R^1-(OCH_2)_n-OR^{1'}$$
- dans laquelle R^1 et $R^{1'}$, identiques ou différents, représentent un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 5 atomes de carbone et n est un indice de valeur comprise entre 1 et 8 étant précisé qu'elle est égale ou supérieure à 2 lorsque R^1 et $R^{1'}$ identiques sont le radical méthyle.
- 25 13. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un composé choisi parmi $CH_3-(OCH_2)_2-OCH_3$, $CH_3-(OCH_2)_3-OCH_3$, $CH_3-(OCH_2)_4-OCH_3$, $CH_3-(OCH_2)-OC_2H_5$, leurs mélanges.
- 30 14. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le carburant est un acétal ou polyacétal éther de structure chimique symétrique.

15. Pile selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le carburant est un composé amide ou urée de formule générale (2)



où R^2 , $R^{2'}$ et $R^{2''}$ représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle, comprenant en particulier de 1 à 8 atomes de carbone.

16. Pile selon la revendication 15, caractérisée en ce que le composé amide ou urée comprend de 1 à 3 atomes de carbone.

17. Pile selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le carburant est un composé choisi parmi l'urée, la méthylurée, la N, N'-diméthylurée, le N-éthylacétamide, le N,N-diméthylacétamide, leurs mélanges.

18. Pile selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le carburant est un composé oxalate ou carbonate de formule générale (3)



où R^3 et $R^{3'}$ représentent indépendamment un radical alkyle, comprenant en particulier de 1 à 8 atomes de carbone, et où n est un entier allant de 1 à 4.

19. Pile selon la revendication 18, caractérisée en ce que le radical alkyle comprend de 1 à 3 atomes de carbone.

20. Pile selon la revendication 18, caractérisée en ce que n est un entier allant de 1 à 2.

21. Pile selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le carburant est un composé choisi parmi le diméthylcarbonate et le diéthylloxalate.

22. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le milieu aqueux contient un mélange de carburants dont l'un au moins est le dit carburant.

23. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'anode (1) est réalisée en un matériau métallique contenant du platine.

5 **24.** Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'anode (1) est réalisée en un matériau métallique contenant du platine et au moins un métal choisi parmi le ruthénium, l'étain, le nickel, le molybdène.

10 **25.** Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'anode (1) est réalisée en un mélange de platine et ruthénium, le platine ayant une teneur allant de 50 à 90 % en poids.

26. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la pile est une pile à combustion directe.

15 **27.** Pile selon l'une des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que la pile est une pile à combustion indirecte.

20 **28.** Pile selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 et 27, caractérisée en ce que la pile est une pile à hydrogène.

29. Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la pile est une source d'énergie autonome et transportable.

25 **30.** Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la pile comprend, entre autre une membrane électrolytique (3) séparant l'anode (1) de la cathode (2).

30 **31.** Pile selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la membrane (3) est de nature polymérique.

32. Pile selon l'une des revendications 1 à 30, caractérisée en ce que la membrane (3) est de nature inorganique.

33. Utilisation d'une pile selon l'une des revendications précédentes, dans un appareillage portatif fonctionnant à l'énergie électrique.

5 **34.** Utilisation d'une pile selon la revendication 33, caractérisée en ce que l'appareillage portatif est un téléphone mobile, un micro ordinateur portatif, un outillage portatif.

10 **35.** Utilisation d'un carburant comme source d'énergie dans une pile à combustible, le carburant étant conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 22.

Figures

Figure 1 :

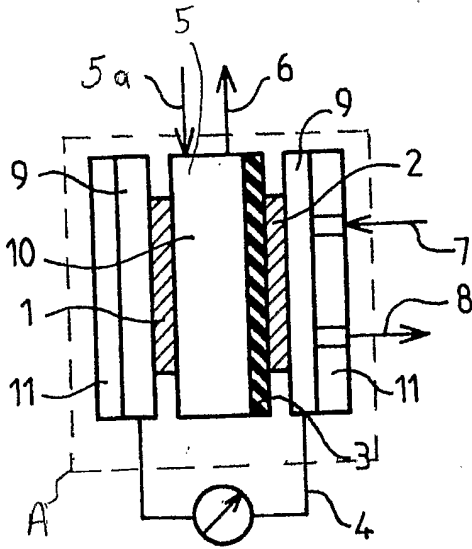


FIG.1

Figure 2

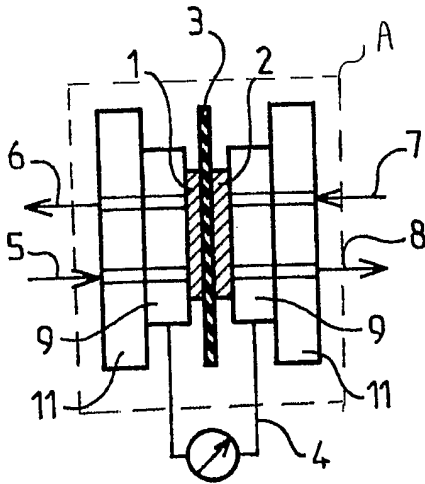
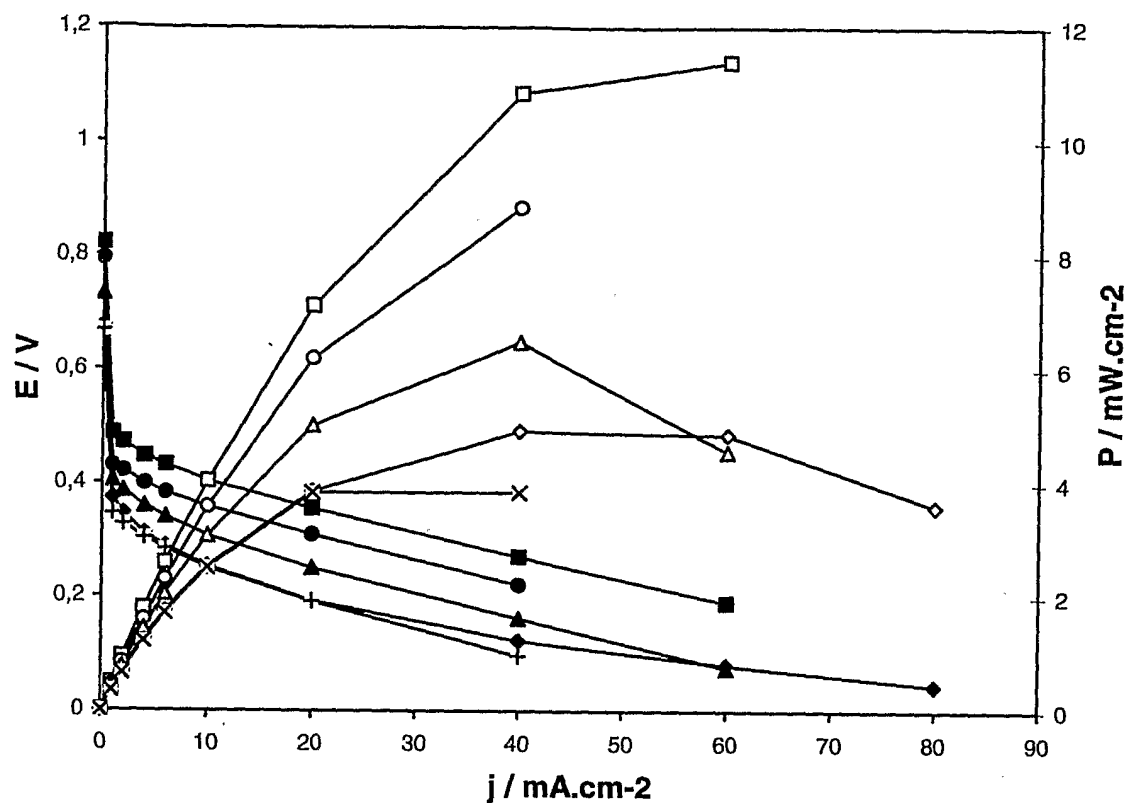


FIG.2

2 / 11

Figure 3

• POMM₂, pression atmosphérique, PtRu/Naf/Pt ; o P POMM₂,
pression atmosphérique, PtRu/Naf/Pt,

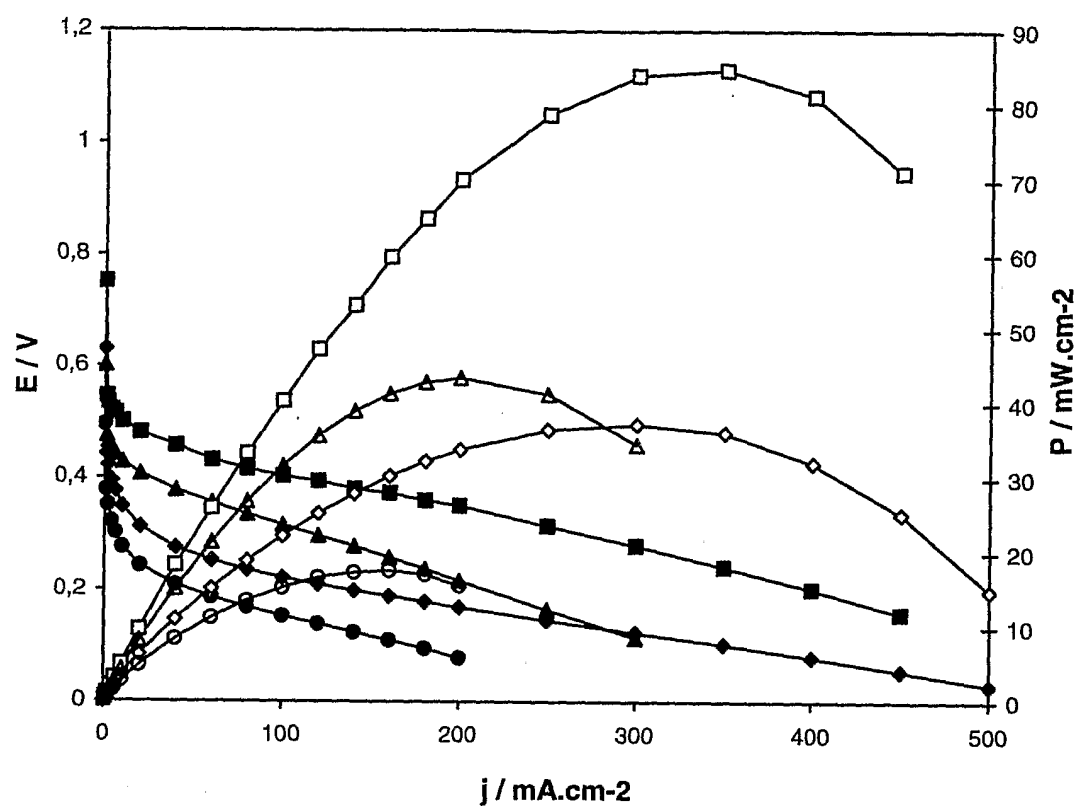
■ POMM₂, P POMM₂ = 2 bars, P O₂ = 3 bars, PtRu/Naf/Pt ; □ P POMM₂, P
POMM₂ = 2 bars, P O₂ = 3 bars, PtRu/Naf/Pt,

♦ POMM₂, P POMM₂ = 2 bars, P O₂ = 3 bars, Pt/Naf/Pt ; ◇ P POMM₂, P
POMM₂ = 2 bars, P O₂ = 3 bars, Pt/Naf/Pt,

+ POMM₃₋₈, pression atmosphérique, PtRu/Naf/Pt ; × P POMM₃₋₈,
pression atmosphérique, PtRu/Naf/Pt,

▲ POMM₃₋₈, P POMM₃₋₈ = 2 bars, P O₂ = 3 bars, PtRu/Naf/Pt ; Δ P
POMM₃₋₈, P POMM₃₋₈ = 2 bars, P O₂ = 3 bars, PtRu/Naf/Pt.

Figure 4



5

- POMM₃₋₈, PtRu/Naf/Pt, ; o P POMM₃₋₈, PtRu/Naf/Pt,
- ▲ POMM₃₋₈, Pt/Naf/Pt ; Δ P POMM₃₋₈, Pt/Naf/Pt,
- ◆ POMM₂, Pt/Naf/Pt ; ◇ P POMM₂, Pt/Naf/Pt,
- POMM₂, PtRu/Naf/Pt ; □ P POMM₂, PtRu/Naf/Pt.

10

Figure 5

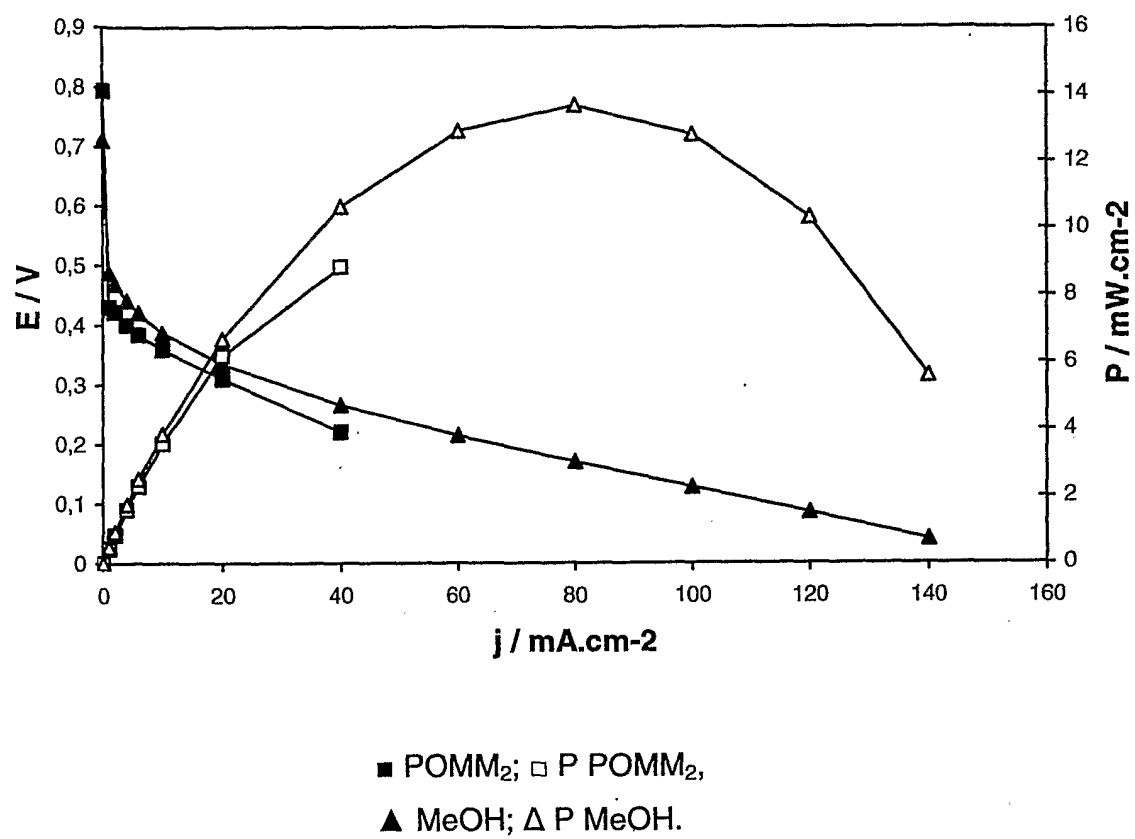


Figure 6

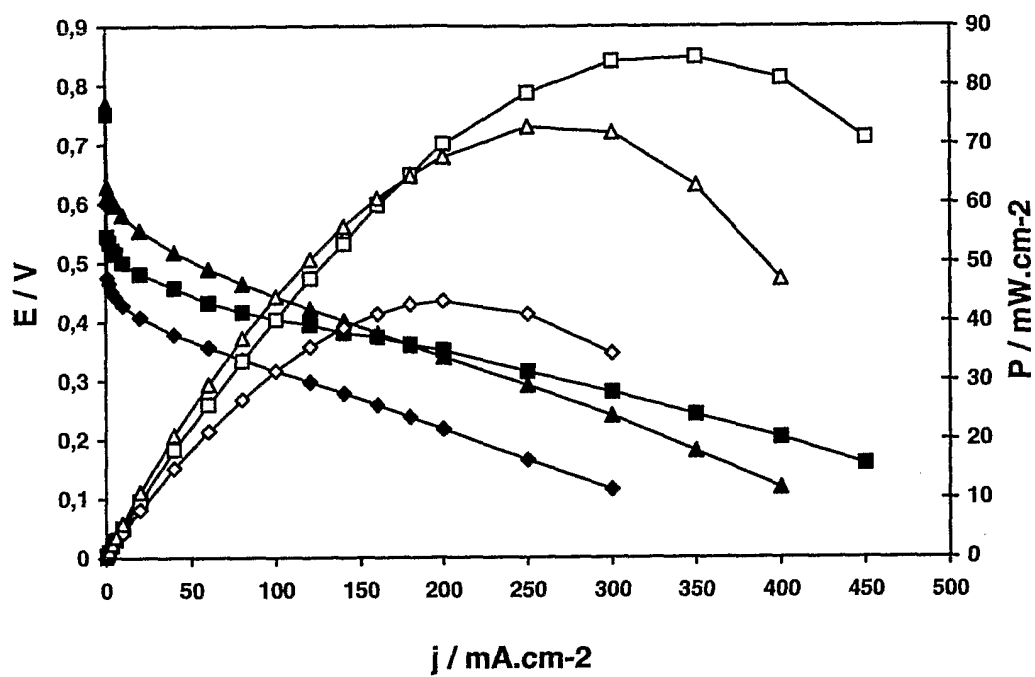
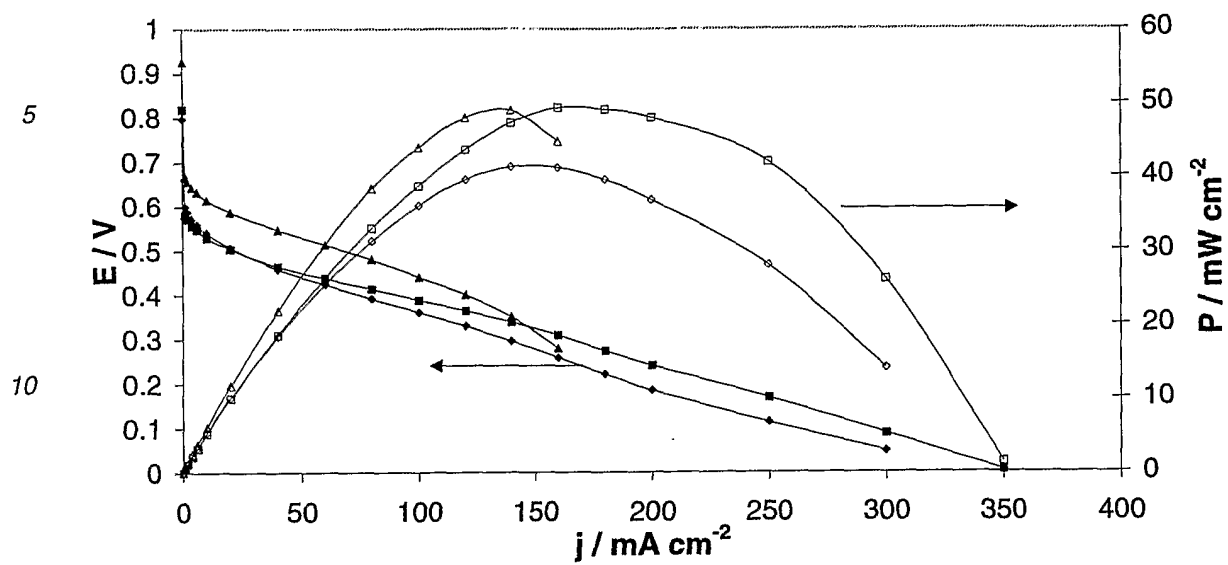


Figure 7



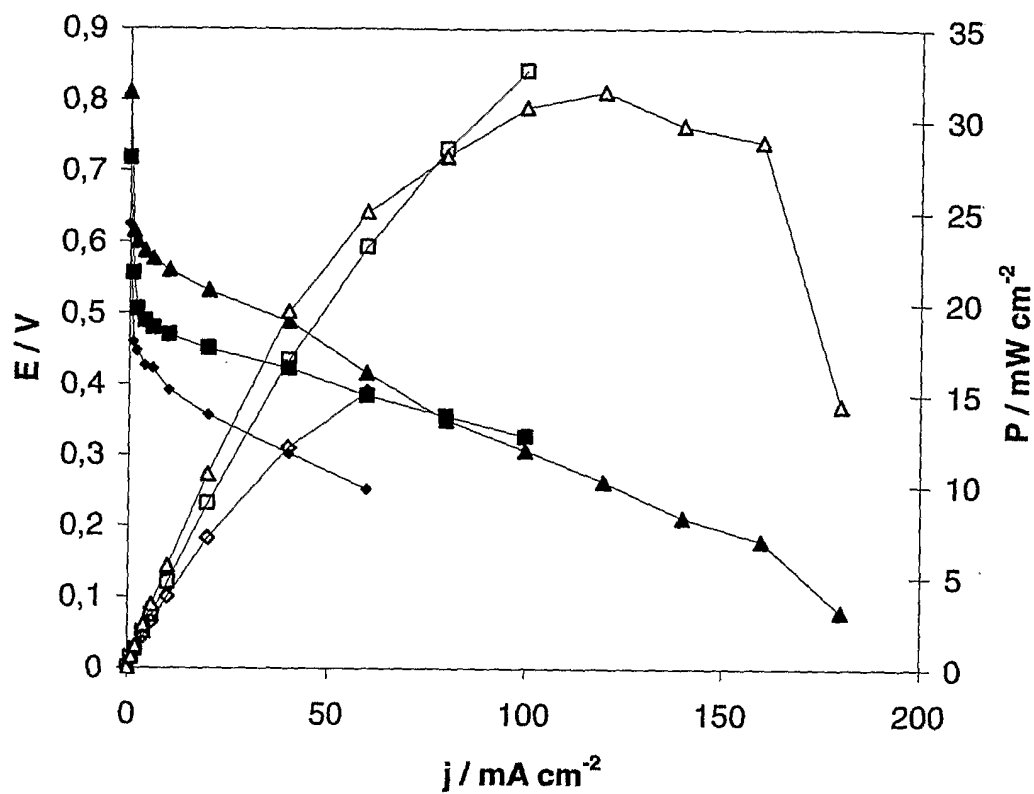
▲ POM-E₁; △ P POM-E₁

■ POM-E₂; □ P POM-E₂

◆ POM-E₃; ◇ P POM-E₃

7/11

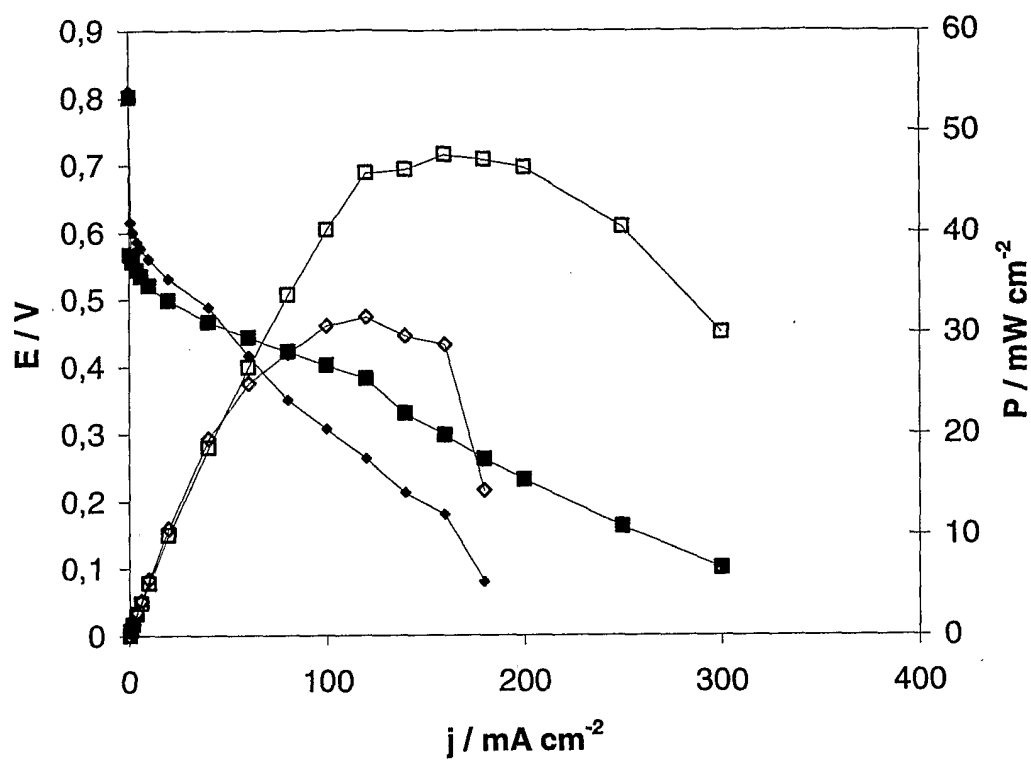
Figure 8



5

10

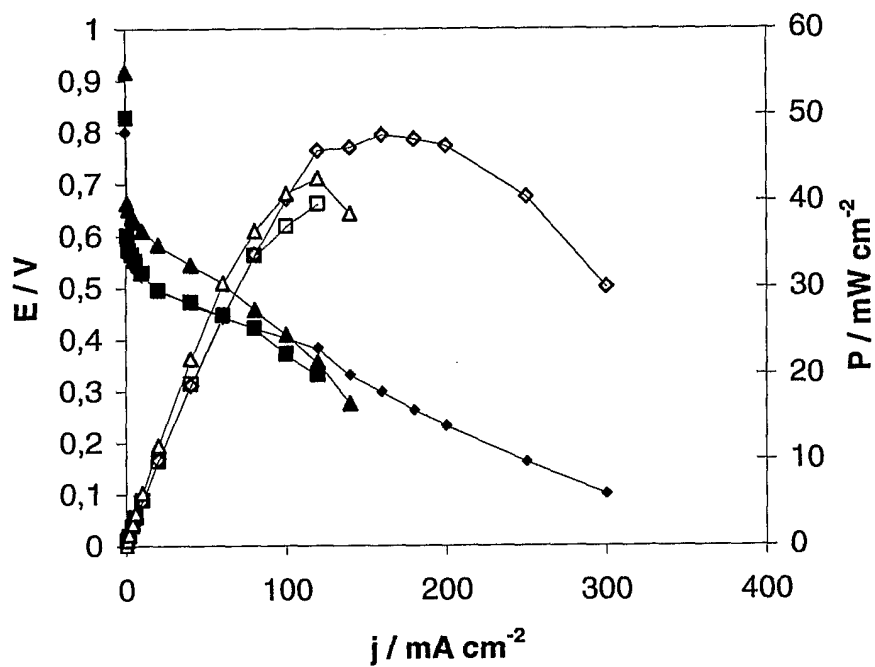
Figure 9 :



5

10

Figure 10



5

10

10 / 11

Figure 11:

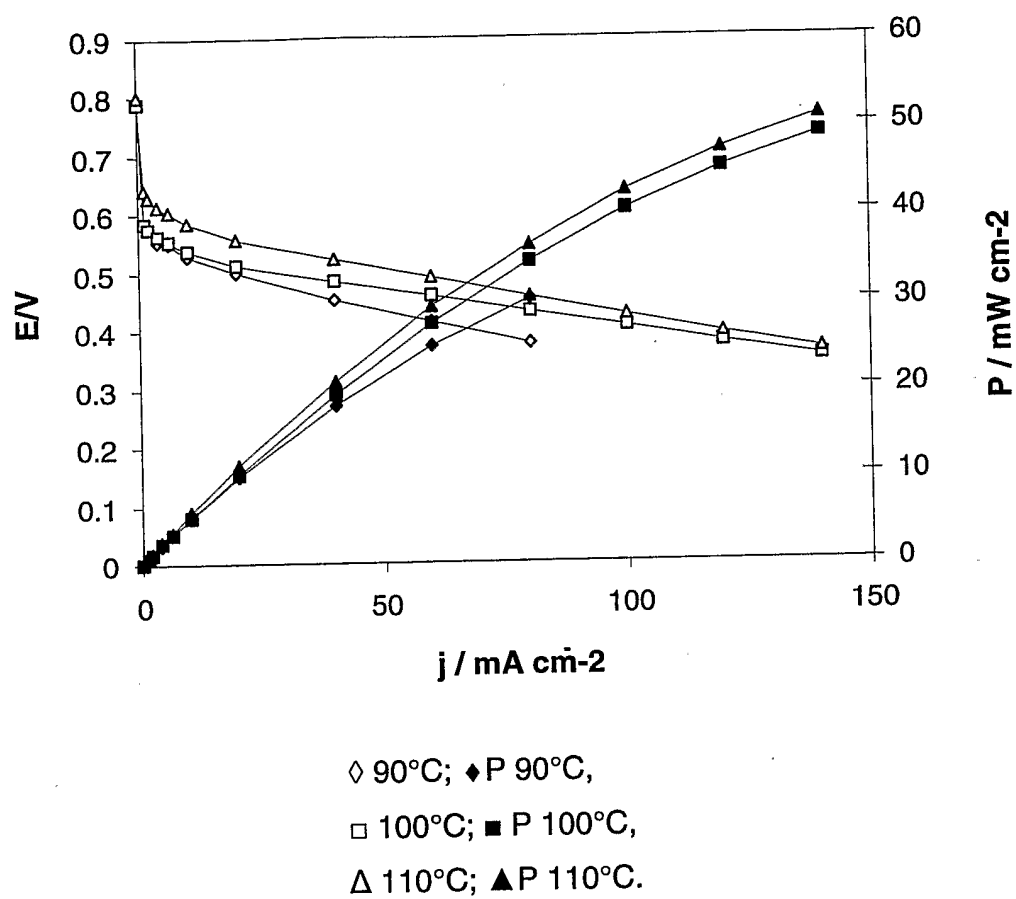
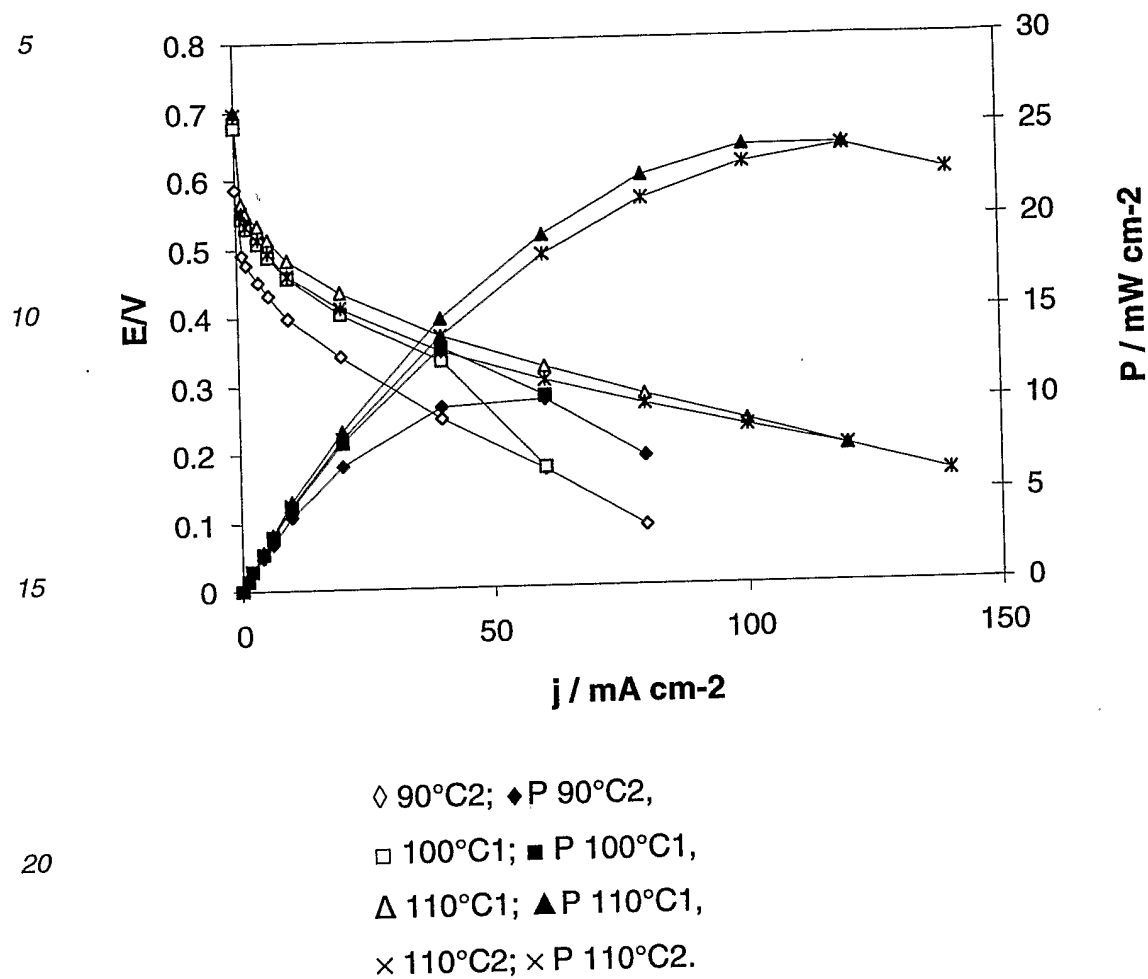


Figure 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/000283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M8/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 120 524 A (INSTITUT KHIMICHESKOI FIZIKI'AN USSR) 17 July 1968 (1968-07-17) claim 1; examples	1-14, 22-35
A	US 2 449 469 A (GRESHAM WILLIAM F ET AL) 14 September 1948 (1948-09-14) claim 1; examples 1-4	1-14, 22-35
X	Y. TSUTSUMI ET AL: "Direct Type Polymer Electrolyte Fuel Cells using Methoxy Fuel" ELECTROCHEMISTRY, vol. 70, no. 12, 2002, pages 984-987, XP009053891 cited in the application the whole document	1-14, 22-26, 28-35
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 June 2006

Date of mailing of the international search report

06/07/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bertrand, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2006/000283

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 460 705 A (DAIHATSU MOTOR CO., LTD) 22 September 2004 (2004-09-22) paragraphs [0028], [0029], [0040], [0041], [0049], [0050], [0055], [0058], [0059] -----	1-11, 22-35
X	US 6 492 047 B1 (PELED EMANUEL ET AL) 10 December 2002 (2002-12-10) column 3, lines 38-49; claim 3 -----	1-11, 22-35
X	US 2004/053084 A1 (ZHANG JIUJUN ET AL) 18 March 2004 (2004-03-18) claim 1 -----	1-11, 18-35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2006/000283

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
GB 1120524	A	17-07-1968	NL	6611866 A	26-02-1968
US 2449469	A	14-09-1948	NONE		
EP 1460705	A	22-09-2004	AU	2002360007 A1	15-07-2003
			WO	03056649 A1	10-07-2003
			US	2005095465 A1	05-05-2005
US 6492047	B1	10-12-2002	US	6447943 B1	10-09-2002
US 2004053084	A1	18-03-2004	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000283

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M8/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M C10L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GB 1 120 524 A (INSTITUT KHIMICHESKOI FIZIKI AN USSR) 17 juillet 1968 (1968-07-17) revendication 1; exemples	1-14, 22-35
A	US 2 449 469 A (GRESHAM WILLIAM F ET AL) 14 septembre 1948 (1948-09-14) revendication 1; exemples 1-4	1-14, 22-35
X	Y. TSUTSUMI ET AL: "Direct Type Polymer Electrolyte Fuel Cells using Methoxy Fuel" ELECTROCHEMISTRY, vol. 70, no. 12, 2002, pages 984-987, XP009053891 cité dans la demande le document en entier	1-14, 22-26, 28-35
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 juin 2006

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/07/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bertrand, S

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 460 705 A (DAIHATSU MOTOR CO., LTD) 22 septembre 2004 (2004-09-22) alinéas [0028], [0029], [0040], [0041], [0049], [0050], [0055], [0058], [0059] -----	1-11, 22-35
X	US 6 492 047 B1 (PELED EMANUEL ET AL) 10 décembre 2002 (2002-12-10) colonne 3, ligne 38-49; revendication 3 -----	1-11, 22-35
X	US 2004/053084 A1 (ZHANG JIUJUN ET AL) 18 mars 2004 (2004-03-18) revendication 1 -----	1-11, 18-35

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2006/000283

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 1120524	A	17-07-1968	NL 6611866 A	26-02-1968
US 2449469	A	14-09-1948	AUCUN	
EP 1460705	A	22-09-2004	AU 2002360007 A1	15-07-2003
			WO 03056649 A1	10-07-2003
			US 2005095465 A1	05-05-2005
US 6492047	B1	10-12-2002	US 6447943 B1	10-09-2002
US 2004053084	A1	18-03-2004	AUCUN	