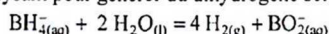


□ Exercice 11.12. Pile à combustible à borohydrure directSource : *Actualité chimique*, mars 2007, n° 306

Les hydrures de bore constituent un groupe de composés fortement hydrogénés, particulièrement intéressants pour la réalisation de piles à combustible. Le borohydrure de sodium NaBH_4 contient ainsi 10,6 % en masse d'hydrogène. L'ion borohydrure BH_4^- est instable dans l'eau, s'hydrolysant pour générer du dihydrogène selon l'équation :



Le dihydrogène ainsi produit peut alors être directement utilisé, puisque suffisamment pur, comme combustible des piles H_2/O_2 . On parle alors de pile à combustible à borohydrure indirect.

Mais le borohydrure de sodium peut être utilisé directement comme combustible : c'est le principe de la pile à borohydrure direct (ou DBFC : *direct borohydride fuel cell*).

Dans les piles à borohydrure direct, une solution aqueuse de borohydrure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{BH}_4^-$) est utilisée comme carburant liquide. L'ion borohydrure et le dioxygène constituent les réactifs de cette pile. La réaction se produit en milieu basique, à $\text{pH} = 14$.

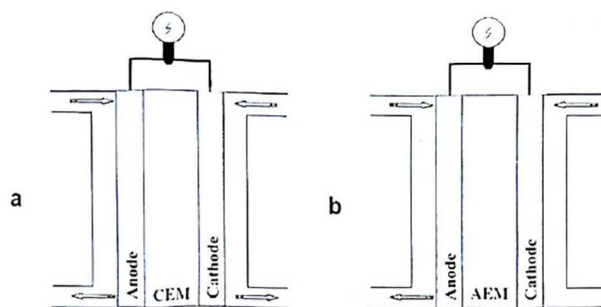
La pile à combustible à borohydrure direct est constituée de trois parties : les plaques bipolaires anodique et cathodique, et l'assemblage membrane/électrodes. Ce dernier, qui est le composant clef, est constitué d'une membrane polymère, conductrice d'ions et résistante aux électrons, séparant physiquement les électrodes anode et cathode de la pile. La membrane empêche le contact du combustible avec la cathode, afin d'éviter son hydrolyse.

Les membranes polymères existantes sont de deux types : échangeuse d'anions (AEM pour *anion exchange membrane*) et échangeuse de cations (CEM, *cation exchange membrane*).

1. Écrire les demi-équations électroniques pour chaque couple en milieu basique.

2. Écrire l'équation de la réaction de fonctionnement de la pile.

On a schématisé ci-après une pile à borohydrure direct avec membrane échangeuse de cations (CEM, figure a), et membrane échangeuse d'anions (AEM, figure b).



3. Compléter les schémas des figures a et b en indiquant :

- la nature des composés entrants et sortants (au niveau des flèches) ;
- la polarité de la pile ;
- le sens de circulation des électrons ;
- le sens de circulation du courant ;
- la nature des ions se déplaçant à travers la membrane séparatrice, ainsi que leur sens de déplacement.

4. Généralement, c'est la membrane échangeuse de cations qui est utilisée, plus particulièrement celle nommée Nafion® (commercialisée par la société DuPont). Proposer un avantage que peuvent avoir les membranes échangeuses de cations par rapport aux membranes échangeuses d'anions.

5. Dans le tableau comparatif présenté ci-après, compléter la colonne relative à la pile à borohydrure direct (DBFC). L'énergie spécifique théorique est l'énergie électrique produite par la pile pour un kg de combustible. Commenter les résultats obtenus.

Caractéristiques de la pile	Unité	PEMFC H_2/O_2	DMFC $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$	DBFC BH_4^-/O_2
Masse molaire du combustible	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2,014	32,042	37,832
Force électromotrice standard	V	1,23	1,21	
Énergie spécifique théorique	$\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$	$3,27\cdot 10^4$	$6,07\cdot 10^3$	

(PEMFC : *polymer exchange membrane fuel cell* ; DMFC : *direct methanol fuel cell*)

Données

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Potentiels standard apparents à $\text{pH} = 14$: $E^\circ(\text{BO}_2^-/\text{BH}_4^-) = -1,24 \text{ V}$;

$E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 0,40 \text{ V}$.

L'énergie spécifique théorique $W(\text{el})$ dans une pile est le produit de sa f.e.m. E par la charge électrique Q disponible : $W(\text{el}) = E\cdot Q$