



(11) **EP 1 838 903 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
25.08.2010 Bulletin 2010/34

(51) Int Cl.:
C25D 5/54 ^(2006.01) **C25D 5/18** ^(2006.01)
C25B 9/10 ^(2006.01) **H01M 8/10** ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **05850580.1**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2005/003239

(22) Date de dépôt: **19.12.2005**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2006/067337 (29.06.2006 Gazette 2006/26)

(54) **PROCÉDÉ D'ÉLECTRODÉPOSITION D'UN METAL POUR L'OBTENTION DE CELLULES À ÉLECTRODES-ÉLECTROLYTE POLYMÈRE SOLIDE**

VERFAHREN ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG EINES METALLS ZUR HERSTELLUNG VON ZELLEN MIT ELEKTRODEN-POLYMERFESTELEKTROLYT

METHOD FOR ELECTROPLATING A METAL TO OBTAIN CELLS WITH ELECTRODES-SOLID POLYMER ELECTROLYTE

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**

(30) Priorité: **20.12.2004 FR 0413586**

(43) Date de publication de la demande:
03.10.2007 Bulletin 2007/40

(73) Titulaires:
• **Compagnie Européenne des Technologies de l'Hydrogène (CETH)**
91460 Marcoussis (FR)
• **UNIVERSITE PARIS-SUD (PARIS XI)**
91405 Orsay Cédex (FR)

(72) Inventeur: **MILLET, Pierre**
F-91140 Villebon Sur Yvette (FR)

(74) Mandataire: **de Saint-Palais, Arnaud Marie**
Cabinet Moutard
35 Rue de la Paroisse
B.P. 20513
78005 Versailles Cedex (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 151 954 US-A- 4 326 930
US-B1- 6 258 239

EP 1 838 903 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention concerne un procédé d'électrodéposition d'un métal pour l'obtention de cellules à électrodes-électrolyte polymère solide. Elle s'applique plus particulièrement, mais non exclusivement, à la préparation d'électrolyseurs, à l'électrolyse de l'eau notamment pour l'alimentation en gaz de piles à combustible ou encore à la régénération de cellules usagées in situ.

[0002] De façon générale, les cellules à électrodes-électrolyte polymère solide comprennent un électrolyte polymère solide ou une membrane échangeuse d'ions dont l'épaisseur est faible (200 μm environ) portant des dépôts métalliques sur ses deux faces opposées qui servent d'électrodes, l'une étant une cathode et l'autre une anode.

[0003] Les membranes sont constituées parfois de polymère perfluorosulfonique formant un réseau de cations fixes et comprenant en outre des anions mobiles ou labiles à l'intérieur de ce réseau, par exemple les membranes FLEMION® de la compagnie ASAHI. Elles sont utilisées en électrolyse chlore-soude.

[0004] Le plus souvent, les membranes sont constituées en principe de polymère perfluorosulfonique formant un réseau d'anions fixes et comprenant en outre des cations mobiles ou labiles à l'intérieur de ce réseau.

[0005] Un exemple de membranes les plus couramment utilisées sont les membranes NAFION® développées par la société Dupont de Nemours dans laquelle les anions sont des ions SO_3^- et les cations peuvent être de natures diverses : Na^+ , K^+ , Li^+ . Toutefois, on tend à préférer l'emploi de protons H^+ car la conductivité ionique de la membrane et donc son rendement sont meilleurs.

[0006] L'électrolyse de l'eau peut être réalisée à l'aide de telles cellules en alimentant l'anode en eau pure : un dégagement d'oxygène a lieu à cet endroit alors que les protons produits par l'électrolyse traversent la membrane en direction de la cathode. Il y a donc circulation permanente de protons à l'intérieur de la membrane. L'hydrogène se dégage au voisinage de la cathode.

[0007] Afin d'augmenter le rendement énergétique de ces cellules, des catalyseurs métalliques sont utilisés sous la forme de dépôts sur les faces de la membrane.

[0008] Le choix des métaux déposés sur la membrane dépend de plusieurs facteurs pour une réaction donnée :

- le pouvoir électro-catalytique qui varie en fonction du métal et de la surface d'échange disponible,
- la stabilité chimique du dépôt vis-à-vis de la réaction,
- la stabilité électrochimique du dépôt en fonction du potentiel d'électrode,
- la conductivité électronique qui varie selon la porosité du dépôt,
- le coût.

[0009] Or, de telles cellules s'avèrent très onéreuses notamment en raison de l'utilisation de métaux précieux, d'un coût de fabrication des électrodes élevé et des performances électrochimiques des électrodes.

[0010] En effet, lors de l'utilisation des cellules pour l'électrolyse de l'eau, les cations mobiles étant des protons, les membranes polymères sont alors très acides et nécessitent l'emploi de métaux nobles très coûteux tels que le platine, l'iridium, le ruthénium, l'or, le rhodium ou le palladium.

[0011] Il est donc important d'essayer d'optimiser le ratio quantité de métal utilisée/rendement énergétique notamment en réalisant des dépôts de métal d'une part, de faible épaisseur pour ne pas faire obstacle au cheminement des produits intervenant lors de l'électrolyse et, d'autre part, poreux et rugueux c'est-à-dire présentant une surface d'échange maximale pour une localisation minimum afin d'augmenter la réactivité de l'électrode, soit un fort rapport d'aire spécifique active.

[0012] Les propriétés (épaisseur, porosité, rugosité) d'un tel dépôt de métal ont pour origine un phénomène relatif à la croissance des dépôts métalliques, par exemple de métal noble, sur une surface de nature différente. En effet, il s'avère que ce phénomène tient au fait que l'énergie nécessaire à la formation d'un nucleus est supérieure à l'énergie nécessaire pour la croissance d'un nucleus existant. Ainsi, plutôt que de former une monocouche régulière sur toute la surface puis d'empiler les monocouches, on observe, dans un premier temps, une croissance en îlots isolés appelés nuclei. Ensuite, un dépôt continue à se développer à partir des nuclei selon une croissance dendritique.

[0013] Or, pour avoir un dépôt présentant des propriétés de porosité et de rugosité satisfaisantes, il faut favoriser un développement selon un modèle fractal c'est-à-dire dans une direction parallèle à la surface et non dendritique c'est-à-dire dans une direction normale par rapport à la surface.

[0014] Enfin, ces dépôts doivent présenter une adhérence suffisante avec la membrane pour éviter des décollements produits par la formation de gaz à la jonction de la membrane et du dépôt.

[0015] Différentes solutions ont déjà été envisagées :

US4326930 décrit un procédé d'électrodéposition d'un métal sur une membrane en polymère échangeur d'ions de type perfluorosulfonique ("NAFION"), lequel procédé comprend une phase d'imprégnation du polymère par une solution d'ions métallique suivi de l'application d'un courant continu sur ce polymère imprégné.

[0016] Le document WO 00/28114 (US 6 080 504) décrit une électrode à diffusion gazeuse pour pile à combustible à membrane échangeuse de protons fabriquée par électrodéposition d'un métal catalytique sous forme nanocristalline sur un substrat. Ce résultat est obtenu en mettant en contact un substrat électriquement conducteur et une contre-électrode avec un bain galvanoplastique contenant des ions d'un métal (Pt, Pd, Ru, Rh) devant être déposé sur le substrat et en faisant passer un courant électrique pulsé entre le substrat et la contre-électrode, la variation d'amplitude du courant étant pré-déterminée. Les impulsions dudit courant sont cathodiques par rapport au substrat et ont un temps d'activité court et/ou un cycle de travail court avec une fréquence comprise entre 10 hertz environ et 5000 hertz environ. Dans une réalisation préférée, le courant électrique est un courant électrique d'inversion modulé présentant des impulsions qui sont cathodiques par rapport au substrat et des impulsions qui sont anodiques par rapport au substrat, les impulsions cathodiques ayant un temps d'activité court et/ou un temps de cycle court.

[0017] Le procédé décrit dans ce document permet d'obtenir un dépôt sur une seule face. Or, dans le cas de cellules électrochimiques à électrode- électrolyte polymère solide, il faut obtenir un dépôt symétrique sur les deux faces de la membrane.

[0018] De plus, l'électrode sur laquelle se fait le dépôt reste en contact avec le bain contenant le métal durant toute la durée du dépôt. La quantité de sels pénétrant dans la membrane durant l'imprégnation est élevée et la diffusion des sels se fait sur des distances importantes dans la membrane. Par conséquent, le dépôt est profond sous la surface de la membrane. Or, lors de la réaction électrochimique, des bulles de gaz se forment dans l'électrolyte solide et entraînent alors de fortes contraintes mécaniques qui peuvent déchirer la membrane en surface et user prématurément le dépôt.

[0019] Le document US 5 084 144 décrit un procédé de fabrication d'une électrode haute efficacité à diffusion de gaz contenant un métal catalytique. Cette électrode est notamment utilisée dans les cellules électrochimiques à électrode polymère solide. Une électrode à diffusion de gaz est constituée d'une face perméable aux gaz et, opposée à celle-ci, d'une face catalysable contenant un matériau de support électriquement conducteur ou semiconducteur.

[0020] Le procédé comprend :

- une étape d'imprégnation de la face catalysable d'une solution contenant un polymère échangeur de cation fluoré dissout dans un solvant polaire,
- une étape dite de placage durant laquelle l'électrode ainsi traitée est placée dans une solution contenant des cations d'un métal sous une forme oxydée,
- l'application d'un courant continu et l'interruption de ce courant de manière à obtenir un dépôt ayant une granulométrie > 10 nm et pour lequel la charge en métal obtenu est comprise entre 0,01 et 2 mg par cm² de la surface catalysable.

[0021] Le procédé décrit dans ce document permet d'obtenir un dépôt du métal catalytique sur une surface de carbone et non sur une membrane polymérique du type NAFION® par exemple.

Par ailleurs, la rugosité du dépôt obtenu par ce procédé est trop faible pour obtenir un bon rendement énergétique. De plus, pour la préparation d'électrolyseurs de l'eau, compte tenu de la formation d'hydrogène et d'oxygène gazeux, l'interface électrochimique doit être rugueuse et quasi bi-dimensionnelle (< 0,01 microns) c'est-à-dire que le dépôt ne doit pas être trop profond sous la surface de la membrane, des bulles de gaz pouvant se former dans l'électrolyte solide entraînant ainsi de fortes contraintes mécaniques qui peuvent déchirer la membrane en surface et user prématurément le dépôt.

[0022] Aucune des solutions rencontrées ne tient compte de la diminution de la concentration en ions dans la membrane au fur et à mesure de la réduction desdits ions et par conséquent, de la baisse de la vitesse d'apport de matière à l'interface avec le temps. Or, il n'y a donc pas de raison d'appliquer des fréquences pré-programmées et encore moins identiques : en effet une fréquence pas assez élevée favorisera une croissance dendritique et beaucoup de cations vont diffuser vers le centre de la membrane et être ainsi perdus pour le dépôt et difficiles à recycler. Une fréquence trop élevée deviendra rapidement inutile les ions n'ayant pas le temps d'arriver à l'interface électrode-membrane.

[0023] L'invention a pour objet de supprimer ces inconvénients en permettant d'obtenir une bonne adhérence du dépôt avec la membrane, une profondeur de dépôt dans la membrane faible et une rugosité accrue dudit dépôt, ce dépôt étant réalisé sur les deux faces de la membrane ce qui implique de raisonner sur des profils de concentration transitoires.

[0024] A cet effet, elle propose un procédé pour l'obtention de cellules à électrodes-électrolyte polymère solide par électrodéposition fractales d'un métal sur une membrane en polymère échangeur d'ions de type perfluorosulfonique formant un réseau d'anions fixes comportant en outre des cations mobiles ou labiles à l'intérieur de ce réseau, caractérisé en ce qu'il comprend :

- l'insertion de la membrane dans une cellule de manière à former à l'intérieur de la cellule deux compartiments dans chacun desquels peut circuler un liquide,
- l'inclusion dans le polymère d'ions servant à effectuer le dépôt, par imprégnation du polymère par une solution

d'ions métalliques introduite dans chaque compartiment de la cellule pendant une période déterminée en fonction de la profondeur de diffusion des ions tolérés,

- la déposition de métal sur les deux faces de la membrane pour constituer deux électrodes, en soumettant le polymère à une succession d'ondes électriques alternatives selon une pluralité de cycle comprenant chacun:

o une première étape de réduction électrochimique des ions localisés à l'interface du polymère et de l'une desdites électrodes de la cellule par l'application, à partir d'un temps t_0 , à des électrodes de la cellule d'un courant (et/ou d'une tension) d'amplitude initiale prédéterminée présentant une première polarité, cette réduction engendrant un accroissement de la tension (et/ou une diminution du courant) aux bornes de la cellule,

o. la mesure de la tension (et/ou du courant) aux bornes de la cellule ainsi que la mesure du temps s'écoulant à partir de l'instant t_0 ,

o la comparaison de la tension (et/ou du courant) mesurée avec une première tension (et/ou un premier courant) de seuil correspondant à la densité de courant correspondant au dépôt métallique à réaliser,

o la comparaison du temps mesuré avec une période d'inversion dont la durée maximale est préalablement fixée,

o l'inversion du courant (et/ou de la tension) à partir d'un temps t' avec l'application d'un courant (et/ou d'une tension) de même amplitude que l'amplitude initiale mais de polarité inversée, lorsque la tension (et/ou le courant) mesurée atteint ou dépasse la première tension (et/ou s'abaisse en dessous du courant) de seuil avant l'expiration de ladite durée maximale de la période d'inversion si la tension (et/ou le courant) de seuil n'a pas encore été atteinte sinon au moment de l'expiration de ladite durée maximale, cette inversion de courant initiant une deuxième étape comprenant :

o une nouvelle étape de mesure de la tension (ou du courant) aux bornes de la cellule ainsi qu'une nouvelle mesure du temps s'écoulant à partir de l'instant t' d'inversion,

o la comparaison de la tension (et/ou du courant) nouvellement mesurée avec une deuxième tension (et/ou un deuxième courant) de seuil pouvant présenter une même amplitude que la première tension (et/ou le premier courant) de seuil mais de polarité inversé,

o l'inversion du courant (et/ou de la tension) avec l'application d'un courant (et/ou d'une tension) de même amplitude que l'amplitude initiale mais de polarité inversée par rapport au courant de la première étape, lorsque la tension (et/ou le courant) mesurée atteint ou dépasse la deuxième tension (et/ou s'abaisse au-dessous du courant) de seuil avant l'expiration de ladite durée maximale de la période d'inversion ou si deuxième tension (et/ou le courant) de seuil n'a pas encore été atteinte sinon au moment de l'expiration de ladite durée maximale,

o l'exécution de nouveaux cycles, les inversions de courant s'enchaînant selon le même processus tant qu'il y a une diminution de l'amplitude de l'enveloppe du signal de tension,

o lorsque que la variation de ladite amplitude tend vers zéro, l'application sur les électrodes de la cellule d'un courant contenu provoquant la migration des sels vers l'une des interfaces membrane-électrode afin d'être réduit puis l'arrêt de l'application du courant.

[0025] En outre, après l'obtention d'un dépôt présentant les caractéristiques souhaitées, on applique un courant continu afin de permettre aux ions restants, s'il y en a, de diffuser vers une interface polymère-électrode pour être réduit.

[0026] Ledit polymère échangeur d'ions pourra être une membrane échangeuse d'ions.

[0027] Ladite membrane échangeuse d'ions pourra être une membrane NAFION® développée par la société Dupont de Nemours.

[0028] Ladite membrane échangeuse d'ions pourra être une membrane FLEMION® développée par la société ASAHI.

[0029] Ledit métal pourra être un des métaux suivants ou toute combinaison de mélange de ces métaux : platine, iridium, or, rhodium, ruthénium, palladium, argent, vanadium, chrome, fer, nickel, cobalt, cuivre, zinc, étain, antimoine, plomb, bismuth.

[0030] La durée d'imprégnation du polymère par une solution d'ions métalliques étant dépendante de la nature de l'ion, elle pourra être optimisée en mesurant son coefficient de diffusion dans la membrane et en modélisant l'échange entre les ions labiles du polymère et les ions métalliques.

[0031] La détermination de la période d'inversion de l'onde est basée sur différents critères tels que l'épaisseur de la membrane - dans le cas d'une membrane Nafion® le nombre de moles de sulfonates par gramme de membrane -, la nature du sel métallique, le temps de diffusion du sel métallique notamment en fonction de la nature du sel, de la température et de la pression.

[0032] La valeur de la tension (ou du courant) de seuil pourra dépendre de la valeur d'amplitude en courant (ou en tension) choisie pour la succession d'ondes. La relation entre cette tension (ou ce courant) de seuil et l'amplitude de courant (ou de tension) vient de la courbe courant-tension de référence caractéristique du métal utilisé : à une intensité de courant I correspond une tension E , ainsi si l'on impose I et $-I$ (ou E et $-E$), on pose comme tension maximum ou

tension de seuil E et -E (ou comme courant minimum ou courant de seuil I et - I).

[0033] L'amplitude en courant (ou en tension) pourra être constante ou variable.

[0034] L'amplitude en courant (ou en tension) pourra dépendre de plusieurs tels que la nature du métal, la température, la pression.

[0035] La forme du signal en courant (ou en tension) pourra également être par exemple carrée, gaussienne...

[0036] L'application du courant (ou de la tension) aux bornes de la cellule et les inversions de courant (ou de tension) pourront être réalisés par un générateur de courant, constant ou non, alternatif (ou un générateur de tension, constante ou non, alternative).

[0037] Le dépôt se déroule de la façon suivante :

[0038] Au début, beaucoup d'ions sont présents à l'interface électrode-membrane, le courant mesuré est en dessous de la valeur fixée, la tension aux bornes de la cellule augmente rapidement et la tension de seuil est alors rapidement atteinte. Ainsi, les inversions de courant sont rapides ce qui permet de réduire les ions en phase métallique au moment où ils sont localisés à l'interface polymère-électrode.

[0039] Au fur et à mesure de la formation du dépôt, la tension nécessaire pour respecter la valeur de courant fixée diminue, les durées d'inversion augmentent pour permettre de renouveler les ions à l'interface électrode-polymère mais elles doivent être au minimum égales à la période d'inversion déterminée pour empêcher une diffusion trop profonde des ions vers l'intérieur de la membrane, cette diffusion étant accélérée par le champ électrique. Du fait que la concentration en ions diminue, la diffusion des ions à l'intérieur du polymère demeure sensiblement constante (à un faible taux).

[0040] Une fois la durée de dépôt atteinte, les inversions sont arrêtées au profit d'une onde continue afin de permettre aux ions restants s'il y en a de diffuser vers une interface polymère-électrode pour être réduit.

[0041] Selon un premier avantage, le procédé selon l'invention permet d'augmenter le nombre de nuclei avant d'entamer leur croissance. Le dépôt ainsi obtenu est très localisé, très rugueux. Il comporte des nano-grains de métal percolants, en forme de choux fleur caractéristique d'une croissance selon un modèle fractal et il est quasi bidimensionnel avec une épaisseur comprise entre 0,01 et 10 microns et de préférence entre 0,01 et 0,1 micron, voire inférieure à 0,01 microns.

[0042] Pour une électrode considérée, ces inversions d'onde correspondent à une succession d'alternances négatives ou courant cathodique pendant lesquelles a lieu la réduction des ions en métal et d'alternances positives ou courant anodique pendant lesquelles a lieu l'oxydation de la surface du dépôt métallique formé à l'alternance négative précédente.

[0043] Par conséquent, en début d'alternance négative, la réduction des cations métalliques se fait sur des nuclei oxydés en surface à l'alternance positive précédente ; on constate que cela favorise la formation de nouveaux nuclei plutôt qu'une croissance du nuclei support d'où la formation d'une structure fractale.

[0044] Par ailleurs, pour des raisons thermodynamiques et cinétiques, l'épaisseur de la couche d'oxyde est plus faible à la base des nuclei. Ainsi, l'énergie de germination de nouveaux nuclei doit être plus faible à la base plutôt qu'au sommet ce qui favorise une croissance latérale plutôt qu'axiale et, par conséquent, un dépôt peu épais et très rugueux.

[0045] Selon un troisième avantage, le dépôt métallique pourra être effectué symétriquement sur les différentes faces d'un polymère ainsi les cellules pourront fonctionner dans les deux sens par inversion de polarité ce qui est un atout important en cas d'empoisonnement et de perte de performances au cours du temps.

[0046] Selon un quatrième avantage, le dépôt étant électrochimique, sa localisation est identique à celle où s'effectue l'électrolyse de l'eau ce qui permet de minimiser la quantité de métal utilisée.

[0047] Selon un cinquième avantage, le polymère pourra être re-imprégné dans une solution d'ions métalliques identiques ou différents.

[0048] Selon un sixième avantage, la solution pourra contenir des ions métalliques différents afin d'effectuer une codéposition simultanée de plusieurs métaux.

Cette codéposition pourra être par exemple une codéposition de platine et de ruthénium, le complexe ainsi formé étant plus stable alors qu'un dépôt de ruthénium même suivi ou précédé d'un dépôt de platine se dégrade très rapidement. Dans ce cas, la tension (et/ou le courant de seuil) sera déterminée selon la courbe courant-tension de l'alliage de métaux.

[0049] L'étape d'imprégnation du polymère est très importante car elle doit être rapide et très vite suivie du rinçage du polymère puis du dépôt par électrolyse sinon les ions ont le temps de commencer à diffuser vers l'intérieur de la membrane.

A cet effet, le procédé selon l'invention pourra être mis en oeuvre dans son intégralité dans un dispositif comportant une cellule séparée en deux compartiments par une membrane polymère, ces deux compartiments comprenant chacun une entrée et une sortie de liquide de façon à imprégner la membrane, à la rincer puis à lancer directement l'électrodéposition. On évite ainsi toute manipulation coûteuse en temps et donc préjudiciable à un dépôt optimal.

[0050] Ce dispositif pourra très facilement permettre de mettre en oeuvre un dépôt dissymétrique par introduction dans chaque compartiment de solutions de sels métalliques différents par exemple de platine et d'iridium en vue de l'électrolyse de l'eau pour alimenter en hydrogène des piles à combustible.

[0051] Dans le cas d'un dépôt dissymétrique, le procédé selon l'invention fonctionne en prenant en compte les propriétés des deux ions en imposant deux tensions (et/ou deux courants) de seuil en fonction de l'alternance et du dépôt

métallique concerné.

[0052] Ce dispositif permet également un temps d'imprégnation différent pour chaque face de la membrane par exemple, pour obtenir un dépôt similaire (épaisseur..) sur chaque face dans le cas de deux solutions d'ions différents, les deux temps se terminant en même temps.

[0053] Enfin, ce dispositif permet une régénération in situ des cellules.

[0054] Des modes d'exécution de l'invention seront décrits ci-après, à titre d'exemples non limitatifs, avec référence aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 est une représentation d'un dispositif mettant en oeuvre le procédé selon l'invention ;

La figure 2 est une représentation d'un profil de concentration à l'intérieur d'une membrane échangeuse d'ions après imprégnation,

La figure 3 est une représentation d'une succession d'ondes en courant appliquée aux bornes de la cellule en fonction du temps ;

La figure 4 est une représentation de la réponse en tension de la cellule en fonction du temps ;

La figure 5 est une représentation de la tension en fonction de la densité de courant selon le type de dépôt réalisé.

[0055] L'exemple de la figure 1 illustre un dispositif permettant de mettre en oeuvre le procédé d'électrodéposition d'un métal sur un polymère échangeur d'ions selon l'invention :

[0056] Une membrane NATION® 1100 c'est-à-dire avec un poids équivalent de 1100 correspondant à 1100 moles de sulfonates par gramme de membrane est préalablement introduite une demi-heure dans un mélange bouillant d'eau et d'acide sulfurique H_2SO_4 suprapur 1 M puis une heure dans de l'eau bouillante de résistivité 18 M Ω .cm afin de la nettoyer en surface et à la saturer en eau.

[0057] La membrane est alors positionnée dans une cellule CU qu'elle sépare en deux compartiments C1, C2, ces compartiments comportent chacun une arrivée et une sortie de liquide.

On fait alors circuler dans chaque compartiment, pendant quinze minutes, une solution de concentration 10^{-2} M en sels de platine tétrammine $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ de façon à obtenir un profil de concentration P1 (Figure 2) puis cette solution est remplacée par de l'eau pure.

[0058] La membrane est située entre deux plaques de titane poreux A1, A2 (ou des fils de platine en spirale) alimentées en série et situées de part et d'autre de la membrane par rapport à un potentiel de référence (masse) correspondant au potentiel de référence d'un générateur de courant G.

Par conséquent, le générateur de courant G, un mesureur de tension MV situé entre le générateur G et la cellule CU et la plaque A2 sont référencés par rapport au potentiel de référence (masse).

[0059] Le générateur de courant G est programmable en intensité, en sens du débit et quant à la forme de l'enveloppe du signal généré. Ses commandes sont respectivement CdInt, CdInv et CdEnv.

[0060] Le calculateur CA reçoit les informations suivantes :

- une tension mesurée par rapport à la masse CtrlV,
- un courant traversant CtrlI,
- une enveloppe du signal de tension déterminée CtrlE (carrée, gaussienne...).

[0061] La valeur de courant choisie $I = \pm 30$ mA correspond sur la courbe courant-tension du platine à une valeur de $\pm 2,5$ volt qui est fixée comme tension de seuil, ce qui doit correspondre à un dépôt avec une densité de courant de 20 mA/cm².

[0062] Les mesures de tension sont réalisées toutes les deux secondes.

La durée maximale entre deux inversions de polarité est fixée à 1 minute.

[0063] Le calculateur CA commande la mise en route du générateur de courant G et l'application, à partir d'un temps t_0 , aux amenées de courant A1, A2, d'un courant d'amplitude initiale prédéterminée $I = + 30$ mA de manière à réaliser, une réduction électrochimique des ions localisés à l'interface de la membrane et de l'amenée de courant A1, cette réduction engendrant un accroissement de la tension aux bornes de la cellule CU.

La valeur de courant I est maintenue constante. La tension augmente simultanément. La mesure de la tension est prise par le mesureur de tension MV et l'information correspondante CtrlV est prise en compte par le calculateur CA qui compare la tension mesurée avec la première tension prédéterminée + 2,5 V et le temps mesuré avec la période d'inversion prédéterminée.

[0064] Puis, le calculateur CA commande l'inversion du courant avec l'application d'un courant de même amplitude

que l'amplitude initiale mais de polarité inversée, soit $I = -30$ mA, de manière à réaliser une réduction électrochimique des ions localisés à l'interface de la membrane et de l'amenée de courant A2, lorsque la tension mesurée atteint ou dépasse la tension de seuil avant l'expiration de ladite période ou si la tension de seuil n'a pas encore été atteinte sinon au moment de l'expiration de ladite période.

[0065] Les inversions de courant s'enchaînent selon le même processus tant qu'il y a une diminution de l'amplitude de l'enveloppe du signal de tension, cette diminution étant corrélée à l'augmentation du dépôt. Le calculateur CA calcule la variation de l'amplitude et lorsqu'elle tend vers zéro, le calculateur CA envoie au générateur G une commande pour imposer un courant continu pour permettre aux sels, s'il y en a, de migrer vers une des interfaces membrane-électrode afin d'être réduits. Enfin, le calculateur CA provoque l'arrêt du générateur de courant G.

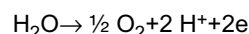
[0066] Il est à noter que l'information correspondant au courant appliqué par le générateur G aux bornes de la cellule (CtrlI) est prise en compte par le calculateur CA (vérification de bon fonctionnement de l'électrolyse).

[0067] En cas de dysfonctionnement détecté à partir des informations CtrlV, CtrlI, le calculateur provoque également l'arrêt du générateur de courant G.

[0068] La succession d'ondes alternatives appliquée pendant le dépôt est représentée sur la figure 3 et la réponse du système en tension aux bornes des amenées de courant sur la figure 4, chaque point correspondant à une mesure de la tension.

[0069] Le dépôt métallique évolue en fonction des inversions et les réactions électrochimiques aux interfaces membrane/amenées de courant :

[0070] Lorsqu'une amenée de courant est soumise à une alternance positive (courant anodique), il se produit la décomposition de l'eau selon :



[0071] Pendant ce temps, sur l'autre amenée de courant, il se produit deux réductions en parallèle :

- la réduction des protons selon : $H^+ + 1 e^- \rightarrow \frac{1}{2} H_2$
- la réduction du sel selon : $Pt^{2+} + 2 e^- \rightarrow Pt^0$

[0072] En terme de courant, la seconde réduction est négligeable devant la première.

[0073] Pour imposer le courant prédéterminé à une température de 25°C, le générateur de courant G doit au moins imposer + 1,23 volt ou - 1,23 volt selon le sens de l'alternance en courant, ce qui correspond à la tension minimum de décomposition de l'eau et environ 0,2 volt par électrode en surtension plus une chute ohmique dans la membrane. Par conséquent, lors de l'inversion, la tension croît très vite avant de tendre vers un palier.

Mais pendant la durée d'une alternance donnée, il se forme un peu d'hydrogène H_2 d'un côté et un peu d'oxygène O_2 de l'autre qui restent piégés au voisinage des amenées de courant.

A l'inversion suivante, le courant initial provient de la recombinaison inverse de l'électrolyse : l'hydrogène H_2 donne des protons H^+ et l'oxygène O_2 est réduit en eau : la tension remonte finalement lentement.

Puis, au fur et à mesure des alternances, la surface en platine de chaque face augmente, les surtensions diminuent et la tension monte de moins en moins vite vers une valeur d'équilibre de plus en plus basse. Progressivement, la tension de seuil n'est plus atteinte avant la fin de la période d'inversion.

[0074] La comparaison entre des dépôts réalisés selon un procédé classique sans modulation des durées d'inversion et des dépôts réalisés selon le procédé objet de l'invention est effectuée grâce à des courbes de tension (V) en fonction de la densité de courant ($mA \cdot cm^{-2}$) de la figure 5. Cette comparaison montre que le procédé permet de baisser la tension requise pour obtenir une densité de courant supérieure.

[0075] L'invention ne se limite pas aux exemples précédemment décrits.

[0076] En effet, on pourra également envisager d'imposer des inversions de tension selon un courant de seuil.

[0077] Le courant ou la tension appliqués pourront avoir une amplitude variable. La forme du signal pourra également être par exemple carrée, gaussienne...

Revendications

1. Procédé pour l'obtention de cellules à électrodes-électrolyte polymère solide par électrodéposition fractales d'un métal sur une membrane en polymère échangeuse d'ions de type perfluorosulfonique formant un réseau d'anions fixes comportant en outre des cations mobiles ou labiles à l'intérieur de ce réseau, **caractérisé en ce qu'il comprend :**

- l'insertion de la membrane dans une cellule de manière à former à l'intérieur de la cellule deux compartiments dans chacun desquels peut circuler un liquide,

- l'inclusion dans le polymère (M) d'ions servant à effectuer le dépôt, par imprégnation du polymère par une solution d'ions métalliques introduite dans chaque compartiment de la cellule pendant une période déterminée en fonction de la profondeur de diffusion des ions tolérés,
- la déposition de métal sur les deux faces de la membrane pour constituer deux électrodes, en soumettant le polymère à une succession d'ondes électriques alternatives selon une pluralité de cycle comprenant chacun:

o une première étape de réduction électrochimique des ions localisés à l'interface du polymère (M) et de l'une desdites électrodes de la cellule par l'application, à partir d'un temps t_0 , à des électrodes de la cellule (CU) d'un courant (et/ou d'une tension) d'amplitude initiale prédéterminée présentant une première polarité, cette réduction engendrant un accroissement de la tension (et/ou une diminution du courant) aux bornes de la cellule (CU),

o la mesure de la tension (et/ou du courant) aux bornes de la cellule ainsi que la mesure du temps s'écoulant à partir de l'instant t_0 ,

o la comparaison de la tension (et/ou du courant) mesurée avec une première tension (et/ou un premier courant) de seuil correspondant à la densité de courant relative au dépôt métallique à réaliser,

o la comparaison du temps mesuré avec une période d'inversion dont la durée maximale est préalablement fixée,

o l'inversion du courant (et/ou de la tension) à partir d'un temps t' avec l'application d'un courant (et/ou d'une tension) de même amplitude que l'amplitude initiale mais de polarité inversée, lorsque la tension (et/ou le courant) mesurée atteint ou dépasse la première tension (et/ou s'abaisse en dessous du courant) de seuil avant l'expiration de ladite durée maximale de la période d'inversion si la tension (et/ou le courant) de seuil n'a pas encore été atteinte sinon au moment de l'expiration de ladite durée maximale, cette inversion de courant initiant une deuxième étape comprenant:

o une nouvelle étape de mesure de la tension (ou du courant) aux bornes de la cellule ainsi qu'une nouvelle mesure du temps s'écoulant à partir de l'instant t' d'inversion,

o la comparaison de la tension (et/ou du courant) nouvellement mesurée avec une deuxième tension (et/ou un deuxième courant) de seuil pouvant présenter une même amplitude que la première tension (et/ou le premier courant) de seuil mais de polarité inversée,

o l'inversion du courant (et/ou de la tension) avec l'application d'un courant (et/ou d'une tension) de même amplitude que l'amplitude initiale mais de polarité inversée par rapport au courant de la première étape, lorsque la tension (et/ou le courant) mesurée atteint ou dépasse la deuxième tension (et/ou s'abaisse au-dessous du courant) de seuil avant l'expiration de ladite durée maximale de la période d'inversion ou si deuxième tension (et/ou le courant) de seuil n'a pas encore été atteinte sinon au moment de l'expiration de ladite durée maximale,

o l'exécution de nouveaux cycles dans lesquels les inversions de courant s'enchaînent selon le même processus tant qu'il y a une diminution de l'amplitude de l'enveloppe du signal de tension,

o lorsque que la variation de ladite amplitude tend vers zéro, l'application sur les électrodes de la cellule d'un courant contenu provoquant la migration des sels vers l'une des interfaces membrane-électrode afin d'être réduit puis l'arrêt de l'application du courant.

2. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** ledit métal est un des métaux suivants ou toute combinaison de mélange de ces métaux: platine, iridium, or, rhodium, ruthénium, palladium, argent, vanadium, chrome, fer, nickel, cobalt, cuivre, zinc, étain, antimoine, plomb, bismuth.
3. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la détermination de la période d'inversion de l'onde est basée sur différents critères tels que l'épaisseur de la membrane, la nature du sel métallique, le temps de diffusion du sel métallique notamment en fonction de la nature du sel, de la température et de la pression.
4. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la valeur de la tension (ou du courant) de seuil dépend de la valeur d'amplitude en courant (ou en tension) choisie pour la succession d'ondes alternatives.
5. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'amplitude en courant (ou en tension) est constante.

6. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1,
caractérisé en ce que l'amplitude en courant (ou en tension) est variable.
- 5 7. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1,
caractérisé en ce que l'application du courant (ou de la tension) aux bornes de la cellule et les inversions de courant (ou de tension) sont réalisés par un générateur de courant alternatif (G) (ou un générateur de tension alternative).
- 10 8. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le polymère est re-imprégné dans une solution d'ions métalliques identiques.
9. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le polymère est re-imprégné dans une solution d'ions métalliques différents.
- 15 10. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la solution contient des ions métalliques différents afin d'effectuer une codéposition simultanée de plusieurs métaux.
- 20 11. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le dépôt métallique est effectué symétriquement sur les différentes faces d'un polymère.
12. Procédé d'électrodéposition selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le dépôt métallique est effectué dissymétriquement sur les différentes faces d'un polymère.
- 25 13. Cellule à électrodes-électrolyte polymère solide obtenue conformément au procédé selon l'une des revendications précédentes, cette cellule comportant un polymère comprenant un dépôt formé des nano-grains de métal percolants dont la structure répond à un modèle fractal.
- 30 14. Cellule selon la revendication 13,
caractérisée en ce que le dépôt a une épaisseur comprise entre 0,01 et 10 microns et de préférence entre 0,01 et 0,1 micron.
- 35 15. Cellule selon la revendication 13,
caractérisée en ce que le dépôt a une épaisseur inférieure à 0,01 micron.

Claims

- 40 1. A method for obtaining cells with electrodes-solid polymer electrolyte using a fractal electro-deposition of a metal on a membrane made of an ion-exchanger polymer of the perfluorosulfonic type, forming a network of fixed anions further including mobile or labile cations inside this network, **characterized in that** it comprises:
 - inserting the membrane into a cell so as to form inside the cell two compartments in each of which a liquid may circulate,
 - 45 - including in the polymer (M) ions used for carrying out the deposition, by impregnation of the polymer with a solution of metal ions introduced into each compartment of the cell for a determined period depending on the diffusion depth of the tolerated ions,
 - depositing metal on both faces of the membrane in order to form two electrodes, by submitting the polymer to a succession of alternating electric waves according to a plurality of cycles each comprising:
 - 50 o a first step for electrochemically reducing the ions localized at the interface between the polymer (M) and of one of said electrodes of the cell by applying from time t_0 , to electrodes of the cell (CU) a current (and/or a voltage) of predetermined initial amplitude having a first polarity, this reduction generating an increase in the voltage (and/or a decrease in the current) at the terminals of the cell (CU),
 - 55 o the measurement of the voltage (and/or of the current) at the terminals of the cell as well as the measurement of the time elapsed since instant t_0 ,
 - o the comparison of the voltage (and/or the current) measured with a first threshold voltage (and/or a first threshold current) corresponding to the current density relating to the metal deposition to be carried out,

o the comparison of the measured time with an inversion period, the maximum duration of which is set beforehand,

o the inversion of the current (and/or of the voltage) from time t' with application of a current (and/or of a voltage) of same amplitude as the initial amplitude but of inverted polarity, when the measured voltage (and/or current) reaches or exceeds the first threshold voltage (and/or falls below the threshold current) before expiry of said maximum duration of the inversion period if the threshold voltage (and/or the threshold current) has not yet been reached or else at the moment of expiry of said maximum duration, this current inversion initiating a second step comprising:

o a new step for measuring the voltage (or current) at the terminals of the cell as well as a new measurement of the time elapsed since the inversion instant t' ,

o the comparison of the newly measured voltage (and/or current) with a second threshold voltage (and/or a second threshold current) which may have a same amplitude as the first threshold voltage (and/or the first threshold current) but with inverted polarity,

o the inversion of the current (and/or of the voltage) with application of a current (and/or a voltage) of same amplitude as the initial amplitude but of inverted polarity relatively to the current of the first step, when the measured voltage (and/or the measured current) reaches or exceeds the second threshold voltage (and/or falls below the threshold current) before expiry of said maximum duration of the inversion period or if the second threshold voltage (and/or threshold current) has not yet been reached or else at the moment of the expiry of said maximum duration,

o the execution of new cycles in which the current inversions follow on according to the same process as long as there is a decrease in the amplitude of the envelope of the voltage signal,

o when the variation of said amplitude tends to zero, the application on the electrodes of the cell of a DC current causing migration of the salts towards one of the membrane-electrode interfaces in order to be reduced and then the stopping of the application of the current.

2. The electrodeposition method according to claim 1,
characterized in that said metal is one of the following metals or any mixture combination of these metals: platinum, iridium, gold, rhodium, ruthenium, palladium, silver, vanadium, chromium, iron, nickel, cobalt, copper, zinc, tin, antimony, lead, bismuth.
3. The electrodeposition method according to claim 1,
characterized in that the determination of the period of inversion of the wave is based on different criteria such as the thickness of the membrane, the nature of the metal salt, the diffusion time of the metal salt notably depending on the nature of the salt, on the temperature and on the pressure.
4. The electrodeposition method according to claim 1,
characterized in that the value of the threshold voltage (or threshold current) depends on the current (or voltage) amplitude selected for the succession of alternating waves.
5. The electrodeposition method according to claim 1,
characterized in that the current (or voltage) amplitude is constant.
6. The electrodeposition method according to claim 1,
characterized in that the current (or voltage) amplitude is variable.
7. The electrodeposition method according to claim 1, **characterized in that** the application of the current (or of the voltage) to the terminals of the cell and the current (or voltage) inversions are produced by an alternating current generator (G) (or an alternating voltage generator).
8. The electrodeposition method according to claim 1, **characterized in that** the polymer is re-impregnated in a solution of identical metal ions.
9. The electrodeposition method according to claim 1, **characterized in that** the polymer is re-impregnated in a solution of different metal ions.
10. The electrodeposition method according to claim 1, **characterized in that** the solution contains different metal ions in order to carry out simultaneous co-deposition of several metals.

11. The electrodeposition method according to claim 1, **characterized in that** the metal deposit is produced symmetrically on the different faces of a polymer.
12. The electrodeposition method according to claim 1, **characterized in that** the metal deposit is produced dissymmetrically on the different faces of a polymer.
13. A cell with electrodes-solid polymer electrolyte obtained in accordance with the method according to any of the preceding claims, this cell including a polymer comprising a deposit formed of percolating metal nanograins, the structure of which fits a fractal model.
14. The cell according to claim 13, **characterized in that** the deposit has a thickness comprises between 0.01 and 10 microns and preferably between 0.01 and 0.1 micron.
15. The cell according to claim 13, **characterized in that** the deposit has a thickness smaller than 0.01 micron.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Zellen mit Elektroden-Polymerfestelektrolyt durch galvanische Abscheidung von Fraktalen eines Metalls auf einer Ionenaustauscher-Polymermembran vom Perfluorsulfontyp, der ein Netz von festen Anionen bildet und weiterhin bewegliche oder labile Kationen im Inneren dieses Netzes umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** es folgendes umfasst:

- Einführen der Membran in eine Zelle, derart, dass im Inneren der Zelle zwei Kompartimente gebildet werden, in denen jeweils eine Flüssigkeit zirkulieren kann,
- Einschließen in das Polymer (M) von Ionen, die dazu dienen, die Abscheidung zu bewirken, durch Imprägnieren des Polymers mit einer Lösung von Metallionen, die in jedes Kompartiment der Zelle während eines Zeitraums eingeleitet wird, der in Funktion der Diffusionstiefe der zugelassenen Ionen bestimmt wird,
- Abscheiden von Metall auf den beiden Flächen der Membran, um zwei Elektroden aufzubauen, durch Unterziehen des Polymers einer Abfolge von alternierenden elektrischen Wellen in einer Vielzahl von Cyclen, die jeweils folgendes umfassen:

- o einen ersten Schritt der elektrochemischen Reduktion der an der Grenzfläche des Polymers (M) und der einen der Elektroden der Zelle lokalisierten Ionen durch Anlegen an die Elektroden der Zelle (CU), ausgehend von einer Zeit t_0 , eines Stroms (und/oder einer Spannung) einer vorbestimmten Anfangsamplitude, die eine erste Polarität zeigt, wobei diese Reduktion eine Zunahme der Spannung (und/oder eine Verminderung des Stroms) an den Grenzen der Zelle (CU) zur Folge hat,

- o Messen der Spannung (und/oder des Stroms) an den Grenzen der Zelle sowie Messen der Zeit, die ab dem Zeitpunkt t_0 verstreicht,

- o Vergleichen der gemessenen Spannung (und/oder des Stroms) mit einer ersten Schwellenspannung (und/oder einem ersten Schwellenstrom), entsprechend der Stromdichte relativ zu der zu realisierenden Metallabscheidung;

- o Vergleichen der gemessenen Zeit mit einem Inversionszeitraum, dessen maximale Dauer zuvor festgelegt wurde,

- o Invertieren des Stroms (und/oder der Spannung) ausgehend von einer Zeit t' durch das Anlegen eines Stroms (und/oder einer Spannung) der gleichen Amplitude wie die Anfangsamplitude, aber mit umgekehrter Polarität, vor dem Verstreichen der maximalen Dauer des Inversionszeitraums, wenn die gemessene Spannung (und/oder der gemessene Strom) die erste Schwellenspannung erreicht oder übersteigt (und/oder unter den Schwellenstrom abfällt), ansonsten beim Verstreichen der maximalen Dauer, wenn die Schwellenspannung (und/oder der Schwellenstrom) noch nicht erreicht wurde, wobei diese Strominversion einen zweiten Schritt auslöst, der umfasst:

- o einen neuen Schritt des Messens der Spannung (oder des Stroms) an den Grenzen der Zelle sowie eine neue Messung der Zeit, die ab dem Zeitpunkt der Inversion verstreicht,

- o Vergleichen der neu gemessenen Spannung (und/oder des Stroms) mit einer zweiten Schwellenspannung (und/oder einem zweiten Schwellenstrom), die eine gleiche Amplitude wie die erste Schwel-

- lenspannung (und/oder der Schwellenstrom) aufweisen kann, aber von umgekehrter Polarität, o Inversion des Stroms (und/oder der Spannung) durch Anlegen eines Stroms (und/oder einer Spannung) der gleichen Amplitude wie die Anfangsamplitude, aber von umgekehrter Polarität bezüglich des Stroms des ersten Schritts, vor dem Verstreichen der maximalen Dauer des Inversionszeitraums, wenn die gemessene Spannung (und/oder der gemessene Strom) die zweite Schwellenspannung erreicht oder übersteigt (und/oder unter den Schwellenstrom abfällt), ansonsten beim Verstreichen der maximalen Dauer, wenn die Schwellenspannung (und/oder der Schwellenstrom) noch nicht erreicht wurde, o Durchführen von neuen Cyclen, in denen sich nach dem gleichen Prozess die Inversionen von Strom so verknüpfen, dass eine Verminderung der Amplitude der Einhüllenden des Spannungssignals vorliegt, o wenn die Variation der Amplitude sich gegen Null neigt, Anlegen an die Elektroden der Zelle eines Gleichstroms, der die Wanderung der Salze in Richtung von einer der Grenzflächen Membran-Elektrode hervorruft, um reduziert zu werden, und dann Anhalten der Anwendung des Stroms.
2. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Metall eines der folgenden Metalle oder jede Mischkombination von diesen Metallen ist: Platin, Iridium, Gold, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Silber, Vanadium, Chrom, Eisen, Nickel, Cobalt, Kupfer, Zink, Zinn, Antimon, Blei, Wismut.
 3. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestimmung des Inversionszeitraums der Welle auf unterschiedlichen Kriterien beruht, wie Dicke der Membran, Natur des Metallsalzes, Diffusionszeit des Metallsalzes, insbesondere in Funktion der Natur des Salzes, der Temperatur und des Drucks.
 4. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wert der Schwellenspannung (oder des Schwellenstroms) vom Strom- (oder Spannungs)-Amplitudenwert abhängt, der für die Abfolge von alternierenden Wellen ausgewählt ist.
 5. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strom- (oder Spannungs)-Amplitude konstant ist.
 6. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Strom- (oder Spannungs)-Amplitude variabel ist.
 7. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Anlegen des Stroms (oder der Spannung) an die Grenzen der Zelle und die Inversionen von Strom (oder Spannung) mit einem Wechselstromgenerator (G) (oder einem Wechselspannungsgenerator) realisiert werden.
 8. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer in einer Lösung von identischen Metallionen reimprägniert wird.
 9. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polymer in einer Lösung von verschiedenen Metallionen reimprägniert wird.
 10. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lösung verschiedene Metallionen enthält, um eine gleichzeitige Coabscheidung von mehreren Metallen vorzunehmen.
 11. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallabscheidung symmetrisch auf den verschiedenen Flächen eines Polymers vorgenommen wird.
 12. Verfahren zur galvanischen Abscheidung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Metallabscheidung unsymmetrisch auf den verschiedenen Flächen eines Polymers vorgenommen wird.
 13. Elektroden-Polymerfestelektrolyt-Zelle, die gemäß dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche er-

halten wird, wobei diese Zelle ein Polymer umfasst, das eine Abscheidung umfasst, die aus perkolierenden Metall-Nanokeimen gebildet ist, deren Struktur einem Fraktalmodell gehorcht.

14. Zelle nach Anspruch 13,

5 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abscheidung eine Dicke von 0,01 und 10 Mikron und vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,1 Mikron aufweist.

15. Zelle nach Anspruch 13,

10 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Abscheidung eine Dicke von kleiner als 0,01 Mikron aufweist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

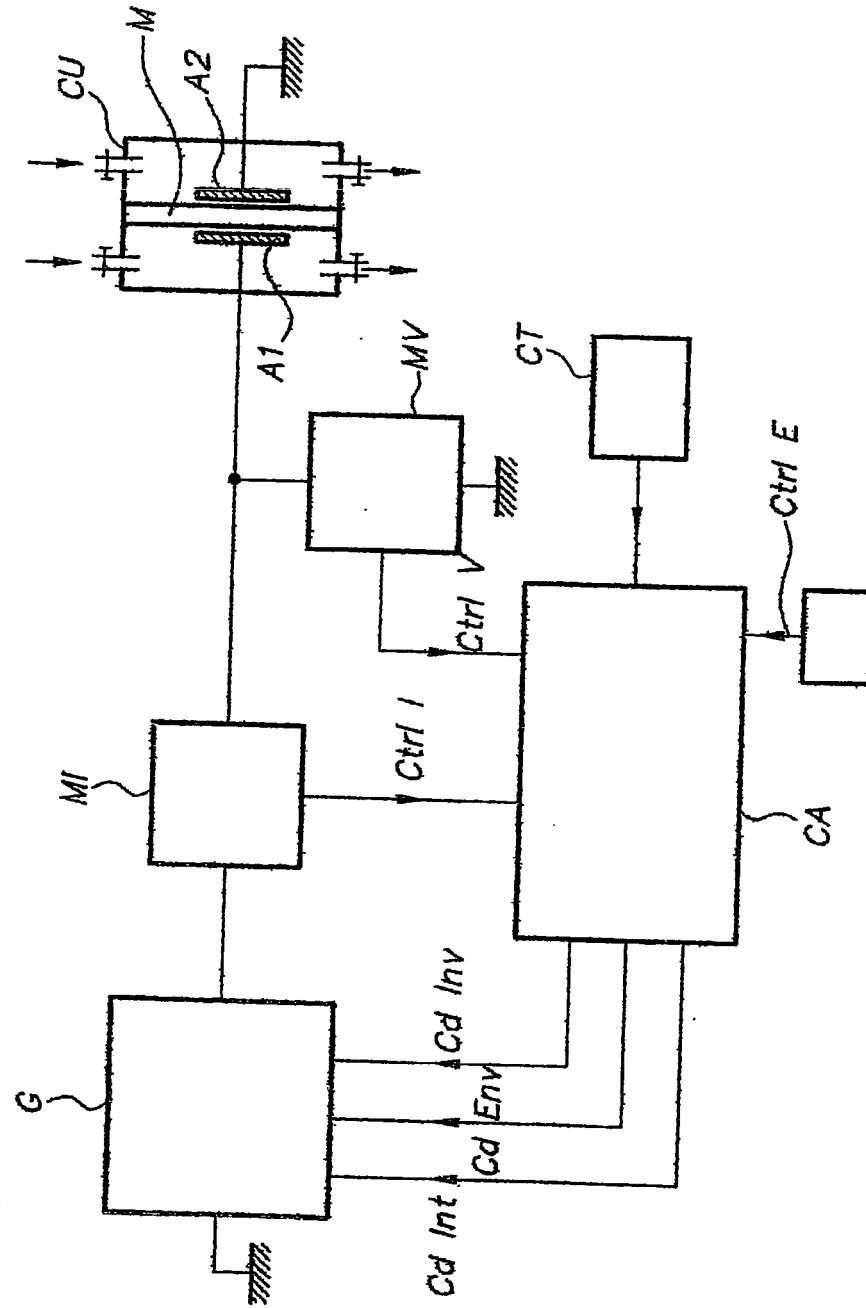


FIG. 2

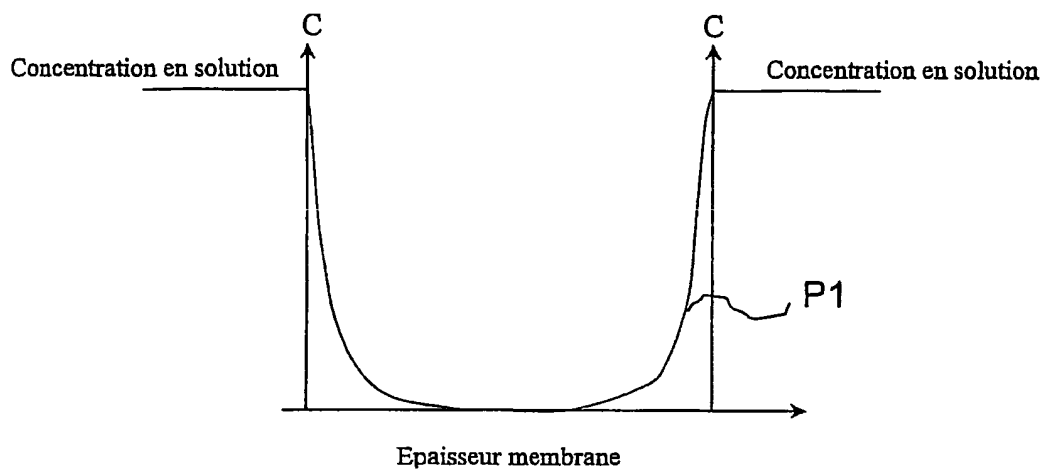


FIG. 3

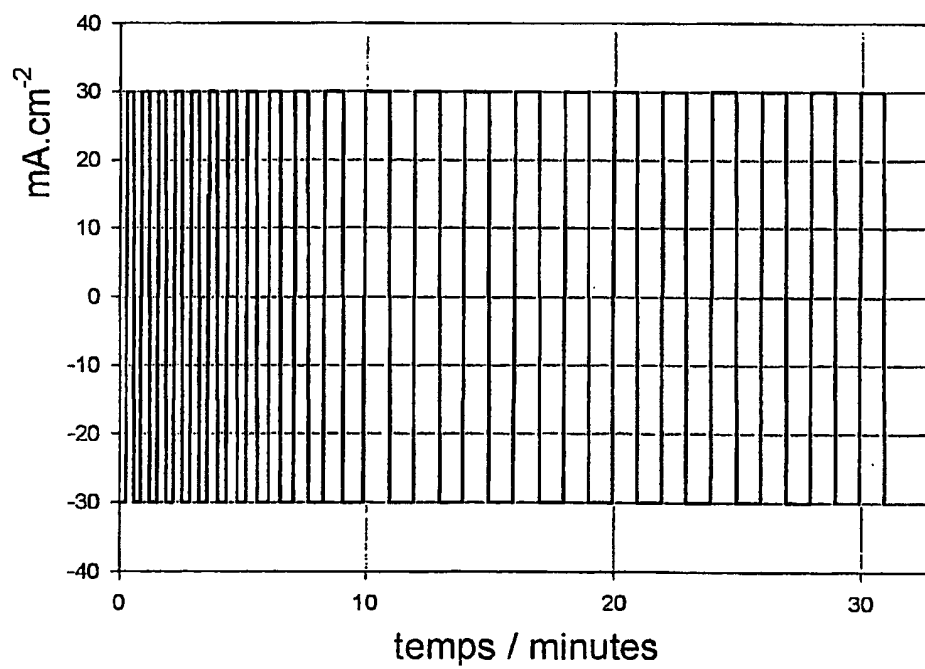


FIG. 4

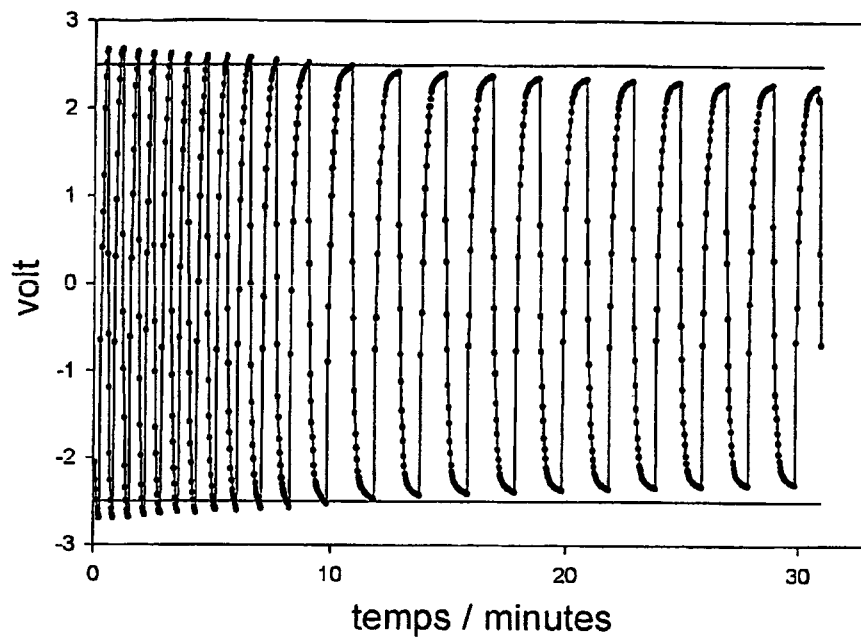
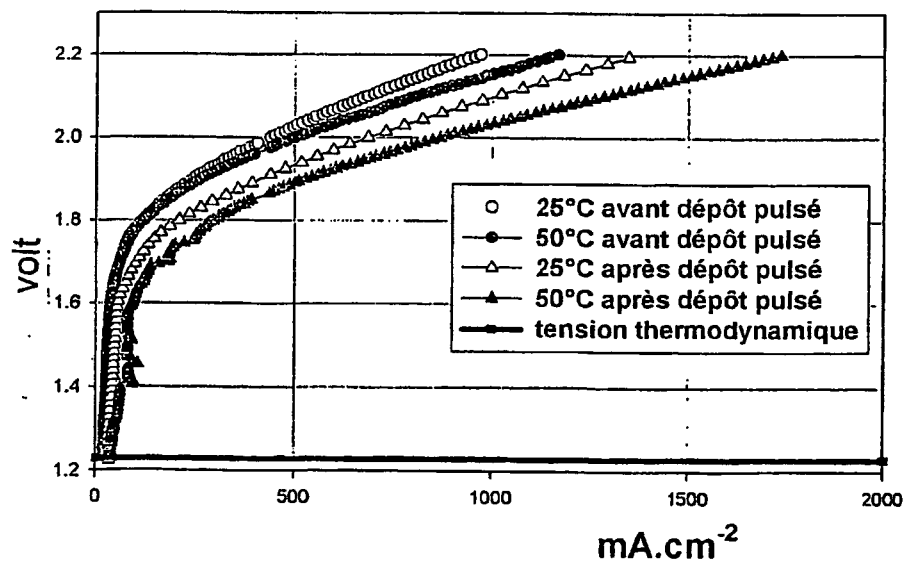


FIG. 5



RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4326930 A [0015]
- WO 0028114 A [0016]
- US 6080504 A [0016]
- US 5084144 A [0019]