



(51) Classification internationale des brevets :
H01M 8/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/052070

(22) Date de dépôt international :
7 février 2012 (07.02.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1151184 14 février 2011 (14.02.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX
ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; Bâtiment le Po-
nant D, 25 rue Leblanc, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : VINCENT,
Rémi [FR/FR]; 62 Cours Jean Jaurès, F-38100 Grenoble
(FR). TARD, Julien [FR/FR]; 21 rue des Glycines, F-
38070 Saint Quentin Fallavier (FR).

(74) Mandataires : GUERIN, Jean-Philippe et al.; 324 rue
Garibaldi, F-69007 Lyon (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

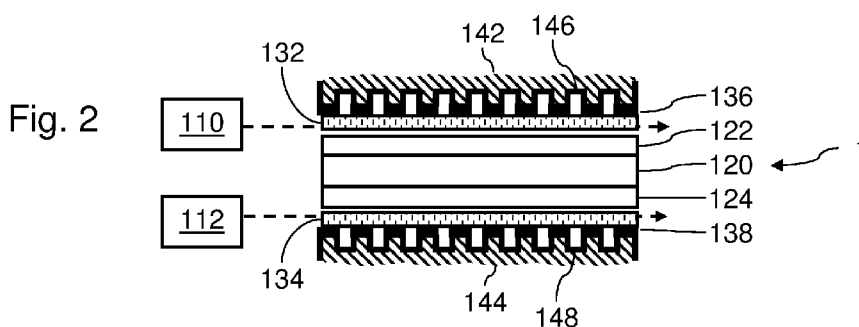
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL HAVING ENHANCED PERFORMANCE

(54) Titre : PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE D'ECHANGE DE PROTONS PRESENTANT DES PERFORMANCES
ACCRAUES



(57) Abstract : The invention relates to a fuel cell (1), including: a proton-exchange membrane (120); a first electrode (122) and a second electrode (124) attached onto either side of the proton-exchange membrane; a current-collecting metal plate (144); a gas diffusion layer (134) provided between the current-collecting plate and the second electrode (124); a first layer (148) attached onto the current-collecting plate (144), the first layer including a polyurethane matrix in which fillers made of a conductive material are included; a second layer (138) attached onto the gas diffusion layer (134), the second layer including a polyurethane matrix in which fillers made of a conductive material are included, and the second layer being in contact with the first layer.

(57) Abrégé : L'invention concerne une pile à combustible (1), comprenant : une membrane échangeuse de protons (120); une première électrode (122) et une deuxième électrode (124) fixées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons; une plaque métallique collectrice de courant (144); une couche de diffusion gazeuse (134) interposée entre la plaque collectrice de courant et la deuxième électrode (124); une première couche (148) fixée sur la plaque collectrice de courant (144), la première couche comprenant une matrice en polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur; une deuxième couche (138) fixée sur la couche de diffusion gazeuse (134), la deuxième couche comprenant une matrice polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur, la deuxième couche étant en contact avec la première couche.



PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE D'ECHANGE DE PROTONS PRESENTANT DES PERFORMANCES ACCRUES

L'invention concerne les piles à combustible, et en particulier les piles à
5 combustible à membrane d'échange de protons.

Les piles à combustible sont notamment envisagées comme source
d'énergie pour des véhicules automobiles produits à grande échelle dans le
futur. Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit de
l'énergie chimique directement en énergie électrique. Une pile à combustible
10 comprend un empilement en série de plusieurs cellules. Chaque cellule génère
une tension de l'ordre de 1 Volt, et leur empilement permet de générer une
tension d'alimentation d'un niveau plus élevé, par exemple de l'ordre d'une
centaine de volts.

Parmi les types de piles à combustible connus, on peut notamment citer
15 la pile à combustible à membrane d'échange de protons, dite PEM. De telles
piles à combustible présentent des propriétés de compacité particulièrement
intéressantes. Chaque cellule comprend une membrane électrolytique
permettant seulement le passage de protons et non le passage des électrons.
La membrane comprend une anode sur une première face et une cathode sur
20 une deuxième face.

Au niveau de l'anode, du dihydrogène utilisé comme carburant est ionisé
pour produire des protons traversant la membrane. Les électrons produits par
cette réaction migrent vers une plaque d'écoulement, puis traversent un circuit
électrique externe à la cellule pour former un courant électrique. Au niveau de la
25 cathode, de l'oxygène est réduit et réagit avec les protons pour former de l'eau.

La pile à combustible peut comprendre plusieurs plaques d'écoulement,
par exemple en métal, empilées les unes sur les autres. L'AME (assemblage
membrane-électrodes) est disposée entre deux plaques d'écoulement. Les
plaques d'écoulement peuvent comprendre des canaux et orifices pour guider
30 les réactifs et les produits vers/depuis la membrane. Les plaques sont
également électriquement conductrices pour former des collecteurs des
électrons générés au niveau de l'anode. Des couches de diffusion gazeuse
(pour Gaz Diffusion Layer en langue anglaise) sont interposées entre les
électrodes et les plaques d'écoulement et sont en contact avec les plaques
35 d'écoulement.

Les plaques d'écoulement sont en contact avec des solutions très acides.
Du côté de la cathode, la plaque est soumise à de l'air sous pression dans un
environnement hautement oxydant. Du côté de l'anode, la plaque est en contact
avec de l'hydrogène. Dans de telles conditions, les plaques métalliques
40 subissent des phénomènes de corrosion. La corrosion d'une plaque entraîne
d'une part l'émission d'ions métalliques venant altérer le fonctionnement de la

membrane électrolytique. La corrosion de la plaque entraîne d'autre part la formation d'une couche d'oxyde isolante sur le métal, ce qui augmente sa résistance de contact avec la couche de diffusion gazeuse. La résistance électrique entre la plaque et la couche de diffusion gazeuse est alors accrue.

- 5 Ces phénomènes induisent une réduction des performances de la pile à combustible.

Les plaques métalliques doivent donc présenter une conductivité électrique élevée tout en évitant des phénomènes d'oxydation et de corrosion. Comme la plupart des métaux sont sujets à ces mêmes problèmes d'oxydation et de corrosion, un certain nombre de développements ont proposé de former
10 un revêtement protecteur sur des plaques métalliques pour conserver les propriétés de conduction électrique du métal qui les constitue tout en évitant des réactions d'oxydation à leur surface.

Dans le document intitulé « Deposition of gold-titanium and gold-nickel
15 coatings on electropolished 316L stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells » dans la publication International journal of hydrogen energy, 2010, vol. 35, no4, pp. 1713-1718, les plaques métalliques sont notamment revêtues d'or. Ainsi, la résistance de contact entre une plaque et une couche de diffusion gazeuse est réduite. Cependant, le coût de l'or et de
20 son processus de dépôt rendent une telle solution irréaliste à une échelle industrielle.

Le document US2008/248368 décrit une pile à combustible munie d'une plaque collectrice séparatrice recouverte d'une couche hydrophile incluant une matrice en polyuréthane. Une couche de diffusion gazeuse est recouverte d'une
25 couche hydrophobique en polytétrafluoroéthylène.

Le document US7267869 propose de former une couche de protection sur des plaques métalliques par dépôt d'une encre à base de polymère chargé en particules de carbone. Les particules de carbone ont pour vocation d'améliorer la conduction entre la couche de diffusion gazeuse et la plaque
30 métallique.

Cependant, il est souhaitable d'améliorer encore la conduction entre la couche de diffusion gazeuse et la plaque métallique, tout en utilisant des matériaux et procédés exploitables à une échelle industrielle.

L'invention porte ainsi sur une pile à combustible, comprenant :

- 35 -une membrane échangeuse de protons ;
-une première électrode et une deuxième électrode fixées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons ;
-une plaque métallique collectrice de courant ;
-une couche de diffusion gazeuse interposée entre la plaque collectrice
40 de courant et la deuxième électrode ;

-une première couche fixée sur la plaque collectrice de courant, la première couche comprenant une matrice en polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur;

5 -une deuxième couche fixée sur la couche de diffusion gazeuse, la deuxième couche comprenant une matrice polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur, la deuxième couche étant en contact avec la première couche.

Selon une variante, la pile comprend en outre :

10 -une autre plaque métallique collectrice de courant ;
-une autre couche de diffusion gazeuse interposée entre l'autre plaque collectrice de courant et la première électrode ;

-une troisième couche fixée sur l'autre plaque collectrice de courant, la troisième couche comprenant une matrice en polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur;

15 -une quatrième couche fixée sur l'autre couche de diffusion gazeuse, la quatrième couche comprenant une matrice polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur, la quatrième couche étant en contact avec la troisième couche.

20 Selon encore une variante, la matrice polyuréthane des première et deuxième couches est obtenue par utilisation d'un durcisseur de type diisocyanate.

Selon une autre variante, ledit durcisseur est choisi dans le groupe comprenant l'hexylènediisocyanate, le toluylènediisocyanate et le dihpénylméthanediiisocyanate.

25 Selon encore une autre variante, les charges conductrices incluses dans les première et deuxième couches comprennent des particules de carbone.

Selon une variante, les particules de carbone sont du noir de carbone présentant une granulométrie comprise entre 200 et 500 nm selon un calibrage par filtre seringue.

30 Selon encore une variante, les surfaces des première et deuxième couches en contact présentent une rugosité inférieure à 1 micromètre.

Selon une autre variante, la couche de diffusion gazeuse est formée de fibres de graphite.

35 Selon encore une autre variante, la première couche comporte une alternance de rainures et de parties saillantes et la deuxième couche comporte des évidements traversants en vis-à-vis des rainures.

40 L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'une pile à combustible comportant une membrane échangeuse de protons, une première électrode et une deuxième électrode fixées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons, une plaque métallique collectrice de courant et une

couche de diffusion gazeuse interposée entre la plaque collectrice de courant et la deuxième électrode, le procédé comprenant les étapes de :

- formation d'une première couche avec une matrice polyuréthane incluant des charges de matériau conducteur sur la plaque collectrice de courant ;
- 5 -formation d'une deuxième couche avec une matrice polyuréthane incluant des charges de matériau conducteur sur la couche de diffusion gazeuse ;
- mise en contact des première et deuxième couches formées.

 Selon une variante, les étapes de formation des première et deuxième
10 couches incluent la réticulation d'une matrice polyuréthane par l'intermédiaire d'un durcisseur de type diisocyanate.

 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement
15 limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en perspective éclatée schématisant d'une cellule de pile à combustible selon un mode de réalisation de l'invention ;
- la figure 2 est une vue en coupe de la cellule de la figure 1 ;
- la figure 3 est une vue agrandie de détails de la figure 2 ;
- 20 -la figure 4 est un diagramme comparatif de la résistivité de contact entre une couche de conduction gazeuse et une plaque de guidage.

 L'invention propose une pile à combustible à membrane échangeuse de protons (120). Des électrodes sont fixées de part et d'autre de la membrane. La
25 pile comporte également une plaque métallique collectrice de courant et une couche de diffusion gazeuse interposée entre la plaque collectrice de courant et une des électrodes. Une première couche est fixée sur la plaque collectrice de courant et comprend une matrice en polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur. Une deuxième couche est fixée sur la
30 couche de diffusion gazeuse et comprend une matrice polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur. Les première et deuxième couches sont en contact.

 L'invention permet d'obtenir à la fois une bonne conduction électrique à travers les couches fixées respectivement sur la plaque de guidage et sur la
35 couche de diffusion gazeuse, d'assurer une résistance de contact réduite entre la plaque de guidage et la couche de diffusion gazeuse, d'assurer la protection de la plaque de guidage contre la corrosion et de faire appel à des matériaux dont le coût est compatible avec une production à échelle industrielle.

40 La figure 1 est une vue en perspective éclatée schématisant d'une cellule 1 d'une pile à combustible selon un mode de réalisation de l'invention. La cellule

1 est du type à membrane échangeuse de protons ou membrane à électrolyte polymère. La cellule 1 de la pile à combustible comprend une source de carburant 110 alimentant en dihydrogène une entrée de la cellule. La cellule 1 comprend également une source d'air 112 alimentant une entrée de la cellule en air, contenant de l'oxygène utilisé comme oxydant. La cellule 1 comprend également des canaux d'échappement non illustrés. La cellule 1 peut également présenter un circuit de refroidissement non illustré.

La cellule 1 comprend une couche d'électrolyte 120 formée par exemple d'une membrane polymère. La cellule 1 comprend également une anode 122 et une cathode 124 placées de part et d'autre de l'électrolyte 120 et fixées sur l'électrolyte 120. La cellule 1 présente des plaques de guidage d'écoulement 142 et 144 disposées en vis-à-vis respectivement de l'anode 122 et de la cathode 124. La cellule 1 présente de plus une couche de diffusion de gaz 132 disposée entre l'anode 122 et la plaque de guidage 142. La cellule 1 présente par ailleurs une couche de diffusion de gaz 134 disposée entre la cathode 124 et la plaque de guidage 144.

La figure 2 est une vue en coupe schématique de la cellule 1 de la pile à combustible selon le mode de réalisation de l'invention.

La couche d'électrolyte 120 forme une membrane semi-perméable permettant une conduction protonique tout en étant imperméable aux gaz présents dans la cellule. La couche d'électrolyte 120 empêche également un passage des électrons entre l'anode 122 et la cathode 124.

L'anode 122 comprend généralement une couche de catalyseur incluant par exemple un catalyseur comme le platine supporté par du carbone et un ionomère conducteur de protons comme par exemple le produit distribué sous la référence commerciale Nafion. Le platine est utilisé pour ses propriétés de catalyseur.

La cathode 124 comprend généralement une couche de catalyseur incluant par exemple du platine fixé sur un support carboné et un ionomère conducteur de protons. Le platine est utilisé pour ses propriétés de catalyseur.

La couche de diffusion de gaz 132 sert à diffuser du dihydrogène depuis un canal d'écoulement de la plaque 142 vers l'anode 122.

La couche de diffusion de gaz 134 sert à diffuser de l'air depuis un canal d'écoulement de la plaque 144 vers la cathode 124.

Les couches de diffusion de gaz 132 et 134 peuvent par exemple être réalisées de façon connue en soi sous forme de fibre, de feutre ou de tissu de graphite sur lequel est fixé un agent hydrophobe tel que du polytétrafluoroéthylène.

Les plaques 142 et 144 sont réalisées en métal tel que de l'acier inoxydable de façon connue en soi. Les plaques 142 et 144 sont usuellement

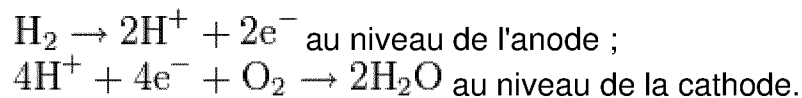
désignées par le terme de plaques bipolaires, un même composant comportant généralement une plaque de guidage 142 appartenant à une cellule et une plaque de guidage 144 appartenant à une cellule adjacente. Les plaques 142 et 144 sont conductrices et permettent de collecter le courant généré par la pile 1.

- 5 Les plaques 142 et 144 comportent des faces orientées vers la couche d'électrolyte 120 comportant respectivement des zones 152 et 154 comportant un ensemble de rainures ou de canaux. Les zones 152 et 154 comportant les rainures ou canaux permettent d'acheminer respectivement le dihydrogène et l'air à l'intérieur de la cellule 1.

10

Durant le fonctionnement de la pile à combustible, de l'air s'écoule entre l'électrolyte 120 et la plaque 144, et du dihydrogène s'écoule entre l'électrolyte 120 et la plaque 142. Au niveau de l'anode 122, le dihydrogène est oxydé pour produire des protons qui traversent l'électrolyte 120. Les électrons produits par
15 cette réaction sont collectés par la plaque 142 et appliqués sur une charge électrique connectée à la cellule 1 pour former un courant électrique. Au niveau de la cathode 124, de l'oxygène est réduit et réagit avec les protons pour former de l'eau. Les réactions au niveau de l'anode et de la cathode sont régies comme suit :

20



Durant son fonctionnement, une cellule 1 génère usuellement une tension continue entre l'anode et la cathode de l'ordre de 1V.

25

Comme illustré aux figures 2 et 3, une couche 148 est fixée sur la plaque 144. Une couche 138 est par ailleurs fixée sur la couche de diffusion gazeuse 134. La présence d'une couche 138 sur la couche de diffusion 134 va à l'encontre de l'idée reçue selon laquelle la cellule 1 présente un fonctionnement
30 optimal en étant dépourvue de tout élément additionnel pouvant altérer sa perméabilité au passage de gaz. Par ailleurs, la présence d'une couche 138 présentant une faible porosité n'altère en pratique que peu la perméabilité au passage de gaz de la couche de diffusion 134, du fait de la présence d'évidements 139 détaillés ultérieurement. Les couches 138 et 148 sont en
35 contact.

La couche 148 est destinée à protéger la plaque 144 contre la corrosion et destinée à réduire la résistance de contact avec la couche de diffusion gazeuse 134. La couche 148 est également destinée à présenter une résistance réduite face au courant électrique la traversant. La couche 148 comporte une
40 matrice à base de polyuréthane ayant notamment pour fonction d'assurer sa résistance mécanique. Des charges de matériaux conducteurs sont incluses

dans la matrice. Les charges de matériaux conducteurs rendent ainsi la couche 148 conductrice. On a constaté qu'une telle matrice permettait d'obtenir une très faible rugosité au niveau des zones de contact de la couche 148. Les inventeurs ont constaté que cette rugosité réduite permet de réduire la résistance de contact avec la couche de diffusion gazeuse 134, tout en assurant une protection satisfaisante de la plaque 144. Avantageusement, la rugosité des zones de contact de la couche 148 est inférieure à 1 μm .

La couche 138 est destinée à réduire la résistance de contact avec la plaque 144 et à favoriser la diffusion de gaz vers la cathode 124. La couche 138 est également destinée à présenter une résistance réduite face au courant électrique la traversant. La couche 138 comporte une matrice à base de polyuréthane ayant notamment pour fonction d'assurer sa résistance mécanique. Des charges de matériaux conducteurs sont incluses dans la matrice. Les charges de matériaux conducteurs rendent ainsi la couche 138 conductrice. On a constaté qu'une telle matrice permettait d'obtenir une très faible rugosité au niveau des zones de contact de la couche 138. La rugosité de la couche 138 est notamment très inférieure à la rugosité de la couche de diffusion 134. Les inventeurs ont constaté que cette rugosité réduite permet de réduire la résistance de contact avec la plaque 144. Avantageusement, la rugosité des zones de contact de la couche 138 est inférieure à 1 μm .

Une telle matrice polyuréthane permet de former des couches 138 et 148 particulièrement lisses et homogènes. La très faible rugosité et la similitude de rugosité des zones des couches 138 et 148 placées en contact permet d'obtenir une résistance de contact très réduite entre la couche de diffusion 134 et la plaque 144. Les couches 138 et 148 présentent avantageusement une épaisseur comprise entre 5 et 20 μm . La proportion de la matrice en poids dans la couche 138 est avantageusement comprise entre 20 et 70%.

Avantageusement, les charges de matériaux conducteurs incluses dans les couches 138 et 148 sont du noir de carbone. Le noir de carbone présente avantageusement une granulométrie comprise entre 200 et 500 nm selon un calibrage par filtre seringue. La proportion des charges en poids dans la couche 138 est avantageusement comprise entre 20 et 60%. On place une proportion de noir de carbone suffisante pour bénéficier d'un phénomène de percolation dans la matrice.

La matrice polyuréthane est avantageusement réalisée avec un durcisseur de type diisocyanate. Ainsi, un durcisseur tel que du hexylènediisocyanate, du toluylènediisocyanate ou du dihpénylméthanediisocyanate peut être utilisé.

L'association d'une matrice en polyuréthane, d'un durcisseur diisocyanate et charges de noir de carbone a permis en pratique d'obtenir des couches 138 et 148 particulièrement lisses avec une répartition homogène des charges.

Ainsi, la répulsion entre les charges n'est pas trop élevée ce qui permet d'éviter de former des couches 138 et 148 poreuses. L'attraction entre les charges n'est pas non plus trop élevée ce qui permet d'éviter la formation d'agglomérats de particules dans les couches 138 et 148.

5

La plaque 144 et la couche 148 présentent une alternance de parties saillantes 158 et de rainures 156. Les rainures 156 sont par exemple formées avec un pas compris entre 1 et 2 mm. La couche 138 comporte des évidements 139 traversants disposés en vis-à-vis des rainures 156. Les évidements 139
10 permettent ainsi un passage du gaz à travers la couche de diffusion 134. Le reste de la couche 138 est en contact avec les parties saillantes 158 de la couche 148.

Les couches 138 et 148 peuvent être formées respectivement sur la
15 couche 134 et la plaque 144 par différents procédés connus en soi de l'homme du métier, tels que la sérigraphie ou la pulvérisation à partir d'une composition sous forme d'encre. Les couches 138 et 148 peuvent également être durcies avant d'être rapportées par transfert respectivement sur la couche 134 et la plaque 144.

20 Outre la matrice polymère, le durcisseur et les charges conductrices, l'encre utilisée peut également comprendre un produit tensioactif (anionique ou ionique) destiné à stabiliser les charges conductrices dans la matrice liquide. La couche 138 peut comprendre entre 7 et 20% en poids de produit tensioactif.

L'encre peut présenter un extrait sec compris entre 1 et 40%, en fonction
25 du procédé de formation des couches 138 et 148 utilisé.

Un premier exemple de composition d'encre possible est le suivant :

-3,9 parts en poids du produit distribué par la société Bayer sous la référence commerciale Bayhydrol UXP2239 ;

-2,4 parts en poids du produit distribué par la société Bayer sous la
30 référence commerciale Bayhudrur BL5335 ;

-2,1 parts en poids du noir de carbone distribué par la société Bayer sous la référence commerciale Vulcan XC-72 ;

-0,7 parts en poids du produit tensioactif distribué par la société Bayer sous la référence commerciale Triton X-100 ;

35 -91 parts en poids d'eau distillée.

Un second exemple de composition d'encre possible est le suivant :

-2,6 parts en poids du produit distribué par la société Bayer sous la référence commerciale Bayhydrol UXP2239 ;

40 -1,6 parts en poids du produit distribué par la société Bayer sous la référence commerciale Bayhudrur BL5335 ;

-2,7 parts en poids de poudre de graphite distribuée sous la référence commerciale Timrex KS6 ;

-0,9 parts en poids du produit tensioactif distribué par la société Bayer sous la référence commerciale Triton X-100 ;

5 -92,3 parts en poids d'eau distillée.

Les couches 136 et 146 peuvent présenter une structure et des propriétés similaires aux couches 138 et 148. La plaque 142 et la couche de diffusion 132 peuvent également présenter une structure et des propriétés
10 similaires à la plaque 144 et à la couche de diffusion 134.

La figure 4 est un diagramme illustrant la résistivité de contact entre une plaque 144 et une couche de diffusion 134 en fonction de la pression de contact entre elles. La courbe en trait plein illustre la résistivité du mode de réalisation décrit précédemment. La courbe en trait discontinu illustre la résistivité avec une
15 même plaque 144 mais une couche de diffusion 134 dépourvue de couche 138. On constate par exemple que pour une pression de 1MPa, la résistivité de contact du mode de réalisation de l'invention est inférieure de 25 %.

REVENDEICATIONS

1. Pile à combustible (1), comprenant :
 - une membrane échangeuse de protons (120) ;
 - 5 -une première électrode (122) et une deuxième électrode (124) fixées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons ;
 - une plaque métallique collectrice de courant (144) ;
 - une couche de diffusion gazeuse (134) interposée entre la plaque collectrice de courant et la deuxième électrode (124);
 - 10 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre :
 - une première couche (148) fixée sur la plaque collectrice de courant (144), la première couche comprenant une matrice en polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur;
 - une deuxième couche (138) fixée sur la couche de diffusion gazeuse (134),
 - 15 la deuxième couche comprenant une matrice polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur, la deuxième couche étant en contact avec la première couche.
2. Pile à combustible (1) selon la revendication 1, comprenant en outre :
 - 20 -une autre plaque métallique collectrice de courant (142) ;
 - une autre couche de diffusion gazeuse (132) interposée entre l'autre plaque collectrice de courant et la première électrode (122) ;
 - une troisième couche (146) fixée sur l'autre plaque collectrice de courant (142), la troisième couche comprenant une matrice en polyuréthane dans
 - 25 laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur;
 - une quatrième couche (136) fixée sur l'autre couche de diffusion gazeuse (132), la quatrième couche comprenant une matrice polyuréthane dans laquelle sont incluses des charges de matériau conducteur, la quatrième couche étant en contact avec la troisième couche.
 - 30
3. Pile à combustible (1) selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la matrice polyuréthane des première et deuxième couches est obtenue par utilisation d'un durcisseur de type diisocyanate.
- 35 4. Pile à combustible selon la revendication 3, dans laquelle ledit durcisseur est choisi dans le groupe comprenant l'hexylènediisocyanate, le toluylènediisocyanate et le dihpénylméthanediisocyanate.
5. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 40 dans laquelle les charges conductrices incluses dans les première et deuxième couches comprennent des particules de carbone.

6. Pile à combustible selon la revendication 5, dans laquelle les particules de carbone sont du noir de carbone présentant une granulométrie comprise entre 200 et 500 nm selon un calibrage par filtre seringue.
- 5 7. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les surfaces des première et deuxième couches en contact présentent une rugosité inférieure à 1 micromètre.
- 10 8. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la couche de diffusion gazeuse (134) est formée de fibres de graphite.
- 15 9. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la première couche (148) comporte une alternance de rainures (156) et de parties saillantes (158) et dans laquelle la deuxième couche (138) comporte des évidements traversants (139) en vis-à-vis des rainures (156).
- 20 10. Procédé de fabrication d'une pile à combustible comportant une membrane échangeuse de protons (120), une première électrode (122) et une deuxième électrode (124) fixées de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons, une plaque métallique collectrice de courant (144) et une couche de diffusion gazeuse (134) interposée entre la plaque collectrice de courant et la deuxième électrode (124), le procédé comprenant les étapes de :
 - 25 -formation d'une première couche (148) avec une matrice polyuréthane incluant des charges de matériau conducteur sur la plaque collectrice de courant (144) ;
 - formation d'une deuxième couche (138) avec une matrice polyuréthane incluant des charges de matériau conducteur sur la couche de diffusion gazeuse (134) ;
 - 30 -mise en contact des première et deuxième couches formées.
- 35 11. Procédé de fabrication selon la revendication 10, dans lequel les étapes de formation des première et deuxième couches incluent la réticulation d'une matrice polyuréthane par l'intermédiaire d'un durcisseur de type diisocyanate.

1/2

Fig. 1

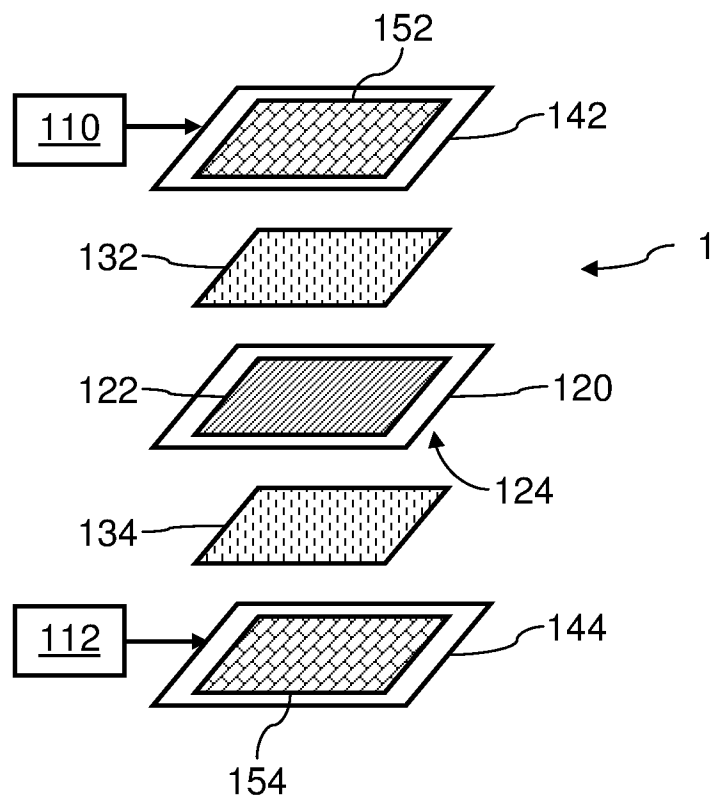


Fig. 2

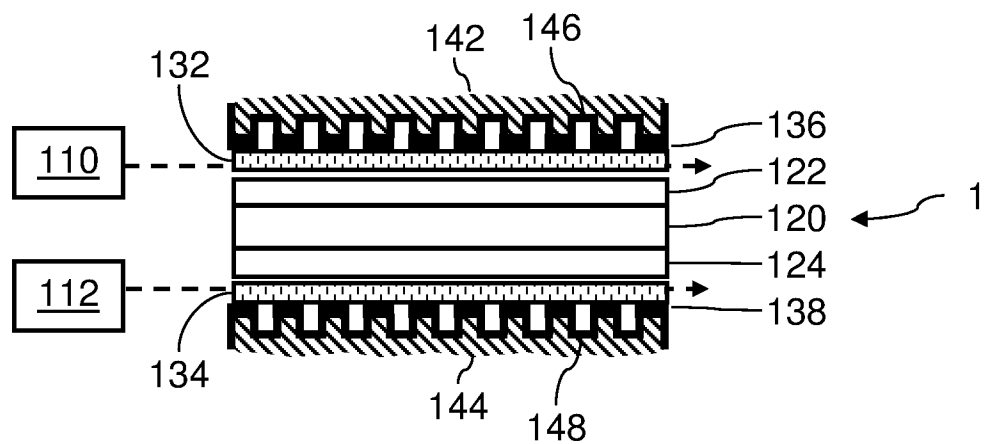
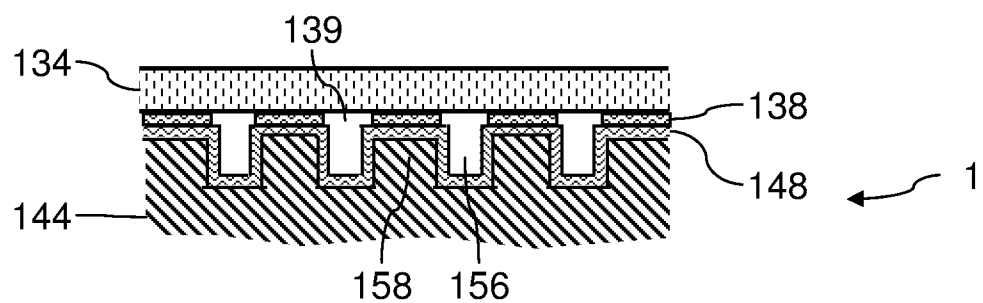
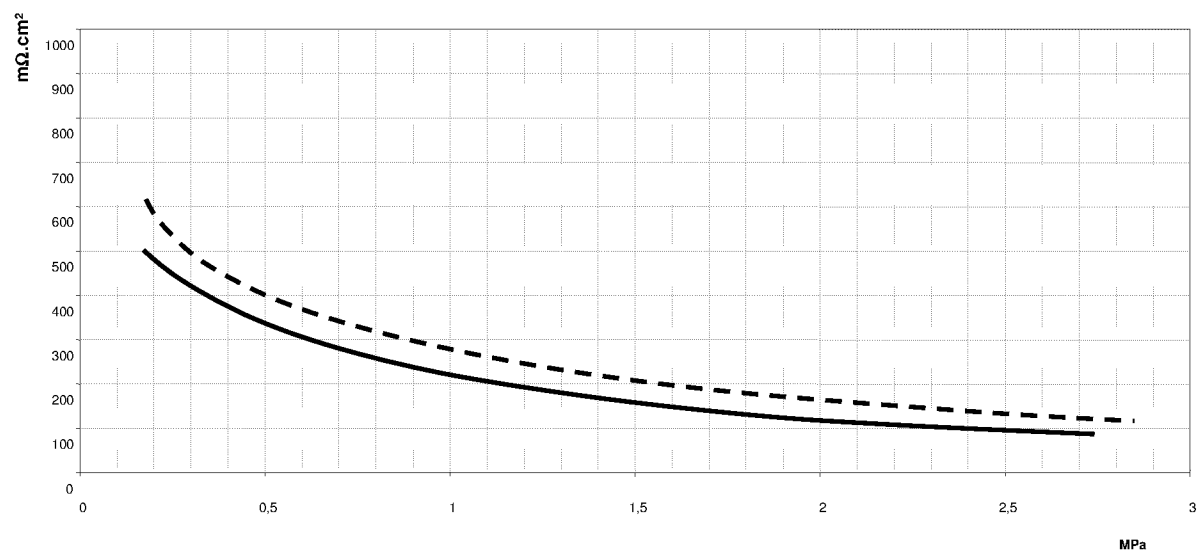


Fig. 3



2/2

Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M8/02
ADD.

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

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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/248368 A1 (DADHEECH GAYATRI VYAS [US] ET AL) 9 October 2008 (2008-10-09) page 2, paragraph 15 - paragraph 16 page 3, paragraph 31 page 3, paragraph 35 - paragraph 36 -----	1-11
A	EP 2 234 192 A2 (HYUNDAI HYSCO [KR]) 29 September 2010 (2010-09-29) page 3, paragraph 15 page 4, paragraph 30 - paragraph 36 page 4, paragraph 39 - paragraph 44 page 5, paragraph 47 ----- -/--	1-11

☒ 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

23 March 2012

Date of mailing of the international search report

30/03/2012

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Gamez, Agnès

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/052070

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006/021544 A1 (KRIKSUNOV LEO [US]) 2 February 2006 (2006-02-02) cited in the application page 1, paragraph 10 - page 2, paragraph 12 page 2, paragraph 24 -----	1-11
A	WO 2004/062020 A2 (FOAMEX LP [US]; KINKELAAR MARK R [US]; FINKELSHTAIN GENNADI [IL]) 22 July 2004 (2004-07-22) page 6, paragraph 16 page 12, paragraph 31 page 18, paragraph 59 - paragraph 62 page 24, paragraph 81 - paragraph 82 -----	1-11
A	US 2008/113253 A1 (YAGI HIROSHI [JP] ET AL) 15 May 2008 (2008-05-15) page 1, paragraph 12 - paragraph 13 page 3, paragraph 46 - paragraph 47 page 4, paragraph 51 page 4, paragraph 55 page 5, paragraph 70 page 7, paragraph 90 - paragraph 92 -----	1-11
A	WO 2005/101554 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; ZUBER RALF [DE]; FEHL KNUT [DE]; SEIPEL PETER) 27 October 2005 (2005-10-27) page 2, line 6 - line 9 page 4, line 8 - page 5, line 15 page 6, line 6 - page 7, line 22 page 8, line 20 - page 9, line 3 page 10 - page 11; example 1 -----	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/052070

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008248368 A1	09-10-2008	CN 101281970 A	08-10-2008
		DE 102008016682 A1	11-12-2008
		US 2008248368 A1	09-10-2008

EP 2234192 A2	29-09-2010	CN 101911355 A	08-12-2010
		EP 2234192 A2	29-09-2010
		JP 2011508376 A	10-03-2011
		KR 100839193 B1	17-06-2008
		US 2010279209 A1	04-11-2010
		WO 2009093843 A2	30-07-2009

US 2006021544 A1	02-02-2006	NONE	

WO 2004062020 A2	22-07-2004	AU 2003297783 A1	29-07-2004
		US 2004191605 A1	30-09-2004
		WO 2004062020 A2	22-07-2004

US 2008113253 A1	15-05-2008	KR 20070112367 A	23-11-2007
		US 2008113253 A1	15-05-2008
		WO 2007046522 A1	26-04-2007

WO 2005101554 A1	27-10-2005	CN 1954450 A	25-04-2007
		EP 1733445 A1	20-12-2006
		JP 2007533088 A	15-11-2007
		KR 20070007929 A	16-01-2007
		US 2007231689 A1	04-10-2007
		WO 2005101554 A1	27-10-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2012/052070

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M8/02
ADD.

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

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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2008/248368 A1 (DADHEECH GAYATRI VYAS [US] ET AL) 9 octobre 2008 (2008-10-09) page 2, alinéa 15 - alinéa 16 page 3, alinéa 31 page 3, alinéa 35 - alinéa 36 -----	1-11
A	EP 2 234 192 A2 (HYUNDAI HYSCO [KR]) 29 septembre 2010 (2010-09-29) page 3, alinéa 15 page 4, alinéa 30 - alinéa 36 page 4, alinéa 39 - alinéa 44 page 5, alinéa 47 -----	1-11
A	US 2006/021544 A1 (KRIKSUNOV LEO [US]) 2 février 2006 (2006-02-02) cité dans la demande page 1, alinéa 10 - page 2, alinéa 12 page 2, alinéa 24 ----- -/-	1-11

☒ 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

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 mars 2012

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/03/2012

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,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, Agnès

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/052070

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2004/062020 A2 (FOAMEX LP [US]; KINKELAAR MARK R [US]; FINKELSHTAIN GENNADI [IL]) 22 juillet 2004 (2004-07-22) page 6, alinéa 16 page 12, alinéa 31 page 18, alinéa 59 - alinéa 62 page 24, alinéa 81 - alinéa 82 -----	1-11
A	US 2008/113253 A1 (YAGI HIROSHI [JP] ET AL) 15 mai 2008 (2008-05-15) page 1, alinéa 12 - alinéa 13 page 3, alinéa 46 - alinéa 47 page 4, alinéa 51 page 4, alinéa 55 page 5, alinéa 70 page 7, alinéa 90 - alinéa 92 -----	1-11
A	WO 2005/101554 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; ZUBER RALF [DE]; FEHL KNUT [DE]; SEIPEL PETER) 27 octobre 2005 (2005-10-27) page 2, ligne 6 - ligne 9 page 4, ligne 8 - page 5, ligne 15 page 6, ligne 6 - page 7, ligne 22 page 8, ligne 20 - page 9, ligne 3 page 10 - page 11; exemple 1 -----	1-11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/052070

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008248368	A1	09-10-2008	CN 101281970 A	08-10-2008
			DE 102008016682 A1	11-12-2008
			US 2008248368 A1	09-10-2008

EP 2234192	A2	29-09-2010	CN 101911355 A	08-12-2010
			EP 2234192 A2	29-09-2010
			JP 2011508376 A	10-03-2011
			KR 100839193 B1	17-06-2008
			US 2010279209 A1	04-11-2010
			WO 2009093843 A2	30-07-2009

US 2006021544	A1	02-02-2006	AUCUN	

WO 2004062020	A2	22-07-2004	AU 2003297783 A1	29-07-2004
			US 2004191605 A1	30-09-2004
			WO 2004062020 A2	22-07-2004

US 2008113253	A1	15-05-2008	KR 20070112367 A	23-11-2007
			US 2008113253 A1	15-05-2008
			WO 2007046522 A1	26-04-2007

WO 2005101554	A1	27-10-2005	CN 1954450 A	25-04-2007
			EP 1733445 A1	20-12-2006
			JP 2007533088 A	15-11-2007
			KR 20070007929 A	16-01-2007
			US 2007231689 A1	04-10-2007
			WO 2005101554 A1	27-10-2005
