

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.07.11.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.01.13 Bulletin 13/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR et
L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE
ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : PASSOT SYLVAIN, FAURE
CHRISTEL, FRANCO ALEJANDRO et LEMAIRE OLI-
VIER.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES, L'AIR
LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET
L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES
CLAUDE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : MARKS & CLERK FRANCE Société
en nom collectif.

⑤④ **PROCEDE DE DEPOLLUTION ET DE REGENERATION D'UNE ELECTRODE DE PILE A COMBUSTIBLE
EMPOISONNEE PAR DES COMPOSES SOUFRES.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé de dépollution et
de régénération d'une électrode catalytique de pile à com-
bustible, la réaction du combustible de la pile et la capture
d'au moins une espèce polluante se produisant sur ladite
électrode catalytique, caractérisé en ce qu'il comporte :

- la diminution à densité de courant constante, du flux de
combustible par rapport à un flux nominal de combustible,
pendant une première durée conduisant à une valeur du
coefficient stoechiométrique (StH₂) dudit combustible infé-
rieure à 1, de manière à augmenter le potentiel d'oxydation
de ladite électrode catalytique et à atteindre le potentiel
d'oxydation de ladite espèce polluante, pour l'éliminer.



Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode de pile à combustible empoisonnée par des composés soufrés

5

Le domaine de l'invention est celui des piles à combustible à membrane à échange de protons, couramment dénommées par l'acronyme « PEMFC » correspondant au terme anglais : « Proton Exchange Membrane Fuel Cell ».

10

Les PEMFC sont des générateurs de courant dont le principe de fonctionnement repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique par réaction catalytique de l'hydrogène et de l'oxygène. Les assemblages membrane-électrodes (AME), appelés communément cœurs de pile constituent les éléments de base des PEMFC. Comme représenté en figure 1a et 1b, le cœur de pile 1 est composé d'une membrane polymère 2, et de couches catalytiques 3, 4 présentes d'un côté et de l'autre de la membrane 2 et constituant respectivement l'anode et la cathode.

15

La membrane 2 permet donc de séparer les compartiments anodique 5 et cathodique 6. Les couches catalytiques 3,4 comprennent généralement des nano-particules supportées par des agrégats de carbone. Des couches de diffusion gazeuse 7,8 (tissu de carbone, feutre, ..) sont disposées de part et d'autre de l'AME 1, pour assurer la conduction électrique, la répartition homogène des gaz réactifs et de l'évacuation de l'eau produite par la réaction. Un système de canaux 9, 10 placé de chaque côté de l'AME amène les gaz réactifs et évacue vers l'extérieur l'eau et les gaz en excès.

20

A l'anode 3, la décomposition de l'hydrogène adsorbé sur le catalyseur produit des protons H^+ et des électrons e^- . Les protons traversent ensuite la membrane polymère avant de réagir avec l'oxygène à la cathode 4.

25

La réaction des protons avec l'oxygène à la cathode conduit à la formation d'eau et à la production de chaleur 4.

En fonction de la méthode de production de l'hydrogène, le gaz peut comporter des impuretés. Il a été montré que le monoxyde de carbone et les composés soufrés sont particulièrement néfastes pour le fonctionnement de la pile.

30

35

Dans ce contexte, des seuils de concentrations maximales ont été proposés pour normaliser la qualité de l'hydrogène utilisé pour les piles à combustible dans le cas d'une application automobile : par exemple, 0,2 $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO et 0,004 $\mu\text{mol/mol}$ pour les composés soufrés.

5 Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est, en général, le principal composé soufré présent dans l'hydrogène. Le mécanisme d'adsorption dissociative de H_2S sur le platine généralement admis est le suivant comme décrit dans l'article de M.-V. Mathieu, M. Primet, *Applied Catalysis*, 9 (3) 361-370 (1984). :

10



15

L'empoisonnement des sites catalytiques se traduit par l'adsorption du soufre sur le platine (Pt-S) dont la désorption est particulièrement difficile (liaison chimique Pt-S très forte). Le soufre bloque les sites catalytiques pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène, ce qui entraîne une augmentation de la surtension anodique de quelques dizaines de millivolts et une diminution des performances de la cellule.

20

Alors que le monoxyde de carbone se désorbe facilement en présence d'hydrogène pur, l'adsorption du soufre sur le platine est considérée comme partiellement réversible voire irréversible en présence d'hydrogène pur : le soufre reste accroché au platine et les performances électriques de la pile restent mauvaises. Il faut noter que la pollution par des composés soufrés côté air entraîne également une diminution partiellement

25

Plusieurs méthodes ont été proposées pour « nettoyer » la surface du catalyseur en cas d'empoisonnement par des espèces fortement adsorbées à la surface du catalyseur et ainsi améliorer les performances électriques de la pile à combustible, afin d'améliorer les performances d'une pile après une phase de pollution par des composés soufrés.

30

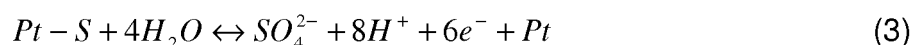
1) Une première méthode utilise la voltampérométrie cyclique :

35

Il a ainsi été proposé de nettoyer la surface du catalyseur en effectuant un ou plusieurs cycles de voltampérométrie cyclique sur l'anode

3

comme décrit dans : F.H. Garzon, T. Rockward, I.G. Urdampilleta, E.L. Brosha, F.A. Uribe, *ECS Trans.*, 3 (1) 695-703 (2006). La réalisation de voltampérométrie cyclique permet d'atteindre un potentiel anodique suffisamment haut (typiquement un potentiel compris entre 0,9V et 1,3V)
 5 pour oxyder le soufre dont l'une des réactions possibles est :



Cette méthode nécessite néanmoins l'utilisation d'un générateur externe
 10 pour pouvoir appliquer le balayage en potentiel. Un tel générateur n'est pas nécessairement présent dans les systèmes réels.

2) Une seconde méthode de l'art connu utilise l'impulsion de puissance :

15 Cette solution consiste à appliquer une impulsion de courte durée pour atteindre le potentiel nécessaire à l'oxydation de la couche de soufre (3). Cette solution a été récemment brevetée par le Los Alamos National Laboratory et notamment décrit dans l'article : F.A. Uribe, T.Q.T. Rockward, *Cleaning (de-poisoning) PEMFC electrodes from strongly adsorbed species*
 20 *on the catalyst surface*. US 20060249399 A1. 2006.. Cette impulsion peut être d'une durée de 20 secondes, à 30 A et 1,4V. Dans cette solution, les inventeurs travaillent en mode potentiostatique, c'est-à-dire que la tension de cellule est fixée et que la densité de courant évolue en fonction du temps. Ils proposent:

- 25 • soit d'interrompre totalement le flux d'hydrogène en maintenant la différence de potentiels dans le but d'oxyder l'hydrogène encore présent avant de déconnecter la pile à combustible et d'appliquer l'impulsion pour oxyder les composés soufrés,
- soit de diminuer le flux d'hydrogène et d'appliquer une impulsion plus
 30 importante pour oxyder l'hydrogène ainsi que les composés soufrés.

De même que pour la solution précédente, cette solution nécessite l'usage d'une source de puissance externe. Cette solution est présentée dans le cas d'un fonctionnement du système en potentiostatique.

3) Une troisième solution utilise le passage à l'OCV (Open-Circuit Voltage = courant nul) :

Il a également été proposé de mettre la cellule à l'OCV, c'est-à-dire d'arrêter l'alimentation de la pile pour récupérer les performances après un empoisonnement par du sulfure d'hydrogène comme décrit dans les articles :
5 I.G. Urdampilleta, F.A. Uribe, T. Rockward, E.L. Brosha, B.S. Pivovar, F.H. Garzon, *ECS Trans.*, 11 (1) 831-842 (2007) et D. Imamura, Y. Hashimasa, *ECS Trans.*, 11 (1) 853-862 (2007). L'empoisonnement par H₂S est suivi d'une phase de retour sous hydrogène pur, puis d'une phase à l'OCV
10 pendant plusieurs heures pour permettre une récupération des performances. Le passage à l'OCV pendant plusieurs heures semble permettre la désorption des composés soufrés. Cette solution correspond à un fonctionnement en galvanostatique. L'empoisonnement intervient à un courant fixé, les potentiels des électrodes et la tension de cellule évoluent en
15 conséquent.

Dans ce contexte, la présente invention propose un nouveau procédé utilisant des flux variables de combustibles afin de dépolluer l'anode.

Plus précisément l'invention a pour objet un procédé de dépollution
20 et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible, la réaction du combustible de la pile et la capture d'au moins une espèce polluante se produisant sur ladite électrode catalytique, caractérisé en ce qu'il comporte :

- la diminution à densité de courant constante, du flux de
25 combustible par rapport à un flux nominal de combustible, pendant une première durée conduisant à une valeur du coefficient stoechiométrique dudit carburant inférieure à 1, de manière à augmenter le potentiel d'oxydation de ladite électrode catalytique et à atteindre le potentiel d'oxydation de ladite espèce polluante, pour l'éliminer.

30 Selon une variante de l'invention, le combustible est à base d'hydrogène, l'électrode catalytique étant à base de métal noble.

Selon une variante de l'invention, le métal noble est du platine ou du palladium ou du ruthénium.

Selon une variante de l'invention, le combustible est à base
35 d'hydrogène pur.

Selon une variante de l'invention, le combustible est à base d'hydrogène réformé.

Selon une variante de l'invention, l'électrode catalytique comprend des nano-particules de platine supportées par des agrégats de carbone.

5 Selon une variante de l'invention, l'espèce polluante est une espèce soufrée pouvant être du sulfure d'hydrogène.

Selon une variante de l'invention, la diminution du flux d'hydrogène est réglée pour atteindre un potentiel anodique de l'électrode catalytique, seuil au moins supérieur à 0,9 V.

10 Selon une variante de l'invention, le potentiel anodique seuil est maintenu durant au moins environ une minute et moins d'environ une dizaine de minutes.

Selon une variante de l'invention, l'espèce polluante est une espèce carbonée pouvant être du monoxyde de carbone.

15 Selon une variante de l'invention, le procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon l'invention comprend la succession d'étapes suivantes :

- la diminution du flux de combustible depuis une valeur nominale, correspondant à une première valeur de stoechiométrie pendant une
20 première durée, faisant passer le potentiel de ladite électrode catalytique d'une valeur initiale à une première valeur supérieure ou égale au potentiel d'oxydation de l'espèce polluante ;

- l'augmentation du flux de combustible correspondant à une seconde valeur de stoechiométrie pendant une seconde durée pour
25 accélérer le flux du combustible vers les sites catalytiques de l'anode ;

- le retour du flux à ladite valeur nominale de fonctionnement pour la réaction du combustible à l'électrode catalytique.

Selon une variante de l'invention, la première durée et la seconde durée sont de l'ordre de quelques minutes.

30 Selon une variante de l'invention, la première valeur de stoechiométrie est environ égale à 0,5, la seconde valeur de stoechiométrie étant environ égale à 2.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures annexées parmi lesquelles :

- 5 - les figures 1a et 1b illustrent le schéma du principe de fonctionnement d'une pile à combustible PEMFC ;
- la figure 2 illustre l'évolution de la tension de cellule lors de l'empoisonnement par le sulfure d'hydrogène, suivi d'une phase de retour sous hydrogène pur, d'une phase de caractérisations et d'une phase sous hydrogène pur avec régénération de l'électrode anodique selon le
10 procédé de l'invention ;
- la figure 3 illustre l'évolution du potentiel anodique pendant la régénération de l'électrode anodique selon le procédé de l'invention;
- 15 - la figure 4 illustre l'évolution de la tension de cellule pendant la régénération de l'électrode anodique selon le procédé de l'invention.

20 La présente invention est décrite ci-après dans le cadre d'une pile à combustible à membrane à échange de protons hydrogène sans que cela ne représente une limitation de l'invention.

 Comme décrit précédemment, l'empoisonnement d'une électrode par des composés soufrés conduit à la formation d'une couche de soufre à la
25 surface du catalyseur qui ne peut être oxydé qu'à un haut potentiel d'électrode, suivant une des réactions possible telle que la réaction (3).

 Il est proposé dans l'invention, d'agir sur le flux d'hydrogène, via le coefficient stœchiométrique St_{H_2} .

 Côté anode, la réaction globale d'oxydation de l'hydrogène est la
30 suivant :



 Une molécule d'hydrogène produit donc 2 protons et 2 électrons. Le flux d'hydrogène nécessaire pour établir un courant I (en A) répond à l'équation suivante :

$$Q_{H_2} (mol s^{-1}) = \frac{I}{2 \times F} \quad (5)$$

avec F la constant de Faraday (en A.s.mol⁻¹).

Dans les systèmes de piles à combustibles, l'hydrogène à l'anode et l'air (ou oxygène) à la cathode sont très souvent injectés en excès (fonctionnement en mode sur-stœchiométrique). Le flux d'hydrogène nécessaire à l'établissement du courant est donc multiplié par le coefficient stœchiométrique St_{H_2} :

$$Q_{H_2} (mol s^{-1}) = St_{H_2} \times \frac{I}{2 \times F} \quad (6)$$

Le coefficient stœchiométrique correspondant à l'excès de gaz injecté.

En travaillant à densité de courant constant, la diminution du coefficient stœchiométrique d'hydrogène en dessous de l'unité signifie que le flux d'hydrogène ne sera plus suffisant pour fournir la quantité d'électrons nécessaire au maintien du courant à sa valeur de consigne. Ainsi, dans un premier temps, le courant est maintenu par l'oxydation de l'hydrogène présent. Ensuite, l'hydrogène étant en quantité insuffisante, le potentiel anodique augmente. Toujours dans le but de maintenir le courant constant, d'autres mécanismes réactionnels que la réaction d'oxydation de l'hydrogène, sont sollicités. Ces autres mécanismes, par exemple la réaction (3) qui est l'oxydation du soufre adsorbé à la surface du platine pour former de l'acide sulfurique, sont rendus possible grâce à l'augmentation du potentiel.

Ainsi la solution de la présente invention n'utilise pas de source de puissance externe contrairement à certaines des solutions de l'art connu et ne nécessite pas l'arrêt de la pile pour oxyder le soufre.

Dans le cas présent, il s'agit de travailler en mode galvanostatique, c'est-à-dire à densité de courant fixée, les potentiels des électrodes et donc la tension de cellule évoluent en fonction du temps. Ainsi, à une densité de courant fixée, la diminution du flux d'hydrogène entraine l'augmentation du potentiel anodique (et la diminution du potentiel cathodique), ce qui permet l'oxydation des composés soufrés. En mode potentiostatique, la diminution du flux d'hydrogène entraine seulement la diminution de la densité de courant, la tension de cellule (donc les potentiels) restant la même, les

composés soufrés ne sont donc pas oxydés et il faut appliquer une impulsion électrique avec une charge électrique extérieure.

Selon la présente invention, il convient de procéder à la diminution
5 du flux d'hydrogène à une stœchiométrie en dessous de l'unité (coefficient stœchiométrique entre 0 et 1) et ce pendant une certaine première durée. Typiquement, une durée nécessaire peut se situer entre 1 et 10 minutes pour atteindre un potentiel anodique au moins supérieur à 0,9 V - 1,1V.

En effet, cette première durée d'application doit être suffisamment
10 courte pour ne pas solliciter d'autres mécanismes réactionnels qui pourraient dégrader l'électrode (par exemple la corrosion du carbone, l'électrolyse de l'eau...) et suffisamment longue pour oxyder l'ensemble des espèces soufrés adsorbés sur le catalyseur.

Un dispositif de contrôle-commande sur le potentiel peut être utilisé
15 pour optimiser de manière dynamique les différentes durées à respecter avant de ré-augmenter le flux d'hydrogène. Ce dispositif peut être par exemple décrit de la sorte et ce dans le cadre d'un dispositif complet équipé de systèmes de capteur et d'alarme et comprendre les différentes étapes
20 suivantes :

Etape E1 : la désactivation des alarmes mises en place avant de
commencer cette procédure de régénération pour éviter toute mise en défaut du système à cause de la procédure prévue selon la présente invention, ces alarmes peuvent typiquement concerner la sécurité sur les tensions et sur le
25 flux d'hydrogène.

Etape E2 : l'acquisition de la valeur de la tension de cellule.

Etape E3 : la diminution du coefficient stœchiométrique nominal
d'hydrogène pour passer à une valeur inférieure à 1.

Etape E4 : tant que le potentiel anodique (E_a en V) est inférieur à 1,5
30 V, le maintien de la boucle qui continue de tourner nécessitant une vérification du potentiel anodique toutes les 1 ms.

Etape E5 : l'augmentation du coefficient stœchiométrique
d'hydrogène pour repasser à une valeur supérieure à 1.

Etape E6 : le maintien du flux de H_2 en sur-stœchiométrie tant que la tension de cellule n'est pas au moins égale à sa valeur d'avant régénération, valeur acquise en étape E2.

Etape E7 : le retour du coefficient stœchiométrique d'hydrogène à sa valeur nominale (valeur avant modification en étape E3).

Etape E8 : la réactivation des sécurités désactivées en étape E1.

L'opération de diminution du flux d'hydrogène peut être réalisée une ou plusieurs fois de manière à récupérer totalement les performances de la cellule.

Il est à noter que ce procédé peut être appliqué en présence d'hydrogène pur ou en présence d'hydrogène comportant des impuretés comme l'hydrogène reformé.

Exemple de test réalisé selon le procédé de dépollution et de régénération de l'invention.

Une pile à combustible à membrane à échange de protons hydrogène a été testée durant 50 heures et un empoisonnement par 45 ppb d' H_2S a conduit à la perte de 110 mV, soit 17 % de la tension de cellule.

La figure 2 illustre à cet effet l'évolution de la tension de la cellule lors de l'empoisonnement par le sulfure d'hydrogène : phase Ph1, suivie d'une phase de retour sous hydrogène pur : phase Ph2, d'une phase de caractérisations : phase Ph3, et d'une phase sous hydrogène pur avec régénération : phase Ph4.

Le retour sous hydrogène pur pendant 25 heures n'entraîne pas une amélioration des performances, mais une dégradation des performances ralentie. Cette phase est suivie d'une phase de caractérisations électrochimiques.

Dans cet exemple de réalisation, la cellule de test est instrumentée d'une électrode de référence ERH (Electrode Réversible à Hydrogène) pour permettre la mesure des potentiels anodique et cathodique. L'hydrogène alimentant cette ERH est fourni par une cellule d'électrolyse de l'eau permettant d'assurer la pureté de l'hydrogène.

Dans le but d'observer une augmentation du potentiel anodique, la stœchiométrie d'hydrogène est diminuée par exemple de moitié ($St_{H_2} = 0,5$)

de manière à se trouver en sous-stœchiométrie ($0 < St_{H_2} < 1$) pendant une courte durée, par exemple 3 minutes, en gardant la densité de courant à $0,6 \text{ A cm}^{-2}$. Cette durée doit être suffisamment courte pour ne pas dégrader les matériaux de la cellule et suffisamment longue pour permettre
5 l'augmentation du potentiel anodique de toutes les cellules dans le cas d'un stack, correspondant à un empilement de cellules élémentaires. Cette durée peut être optimisée de manière dynamique par le dispositif de contrôle commande et avec une condition sur le potentiel anodique. Dans le cas de l'absence d'une électrode de référence, cette durée est fixée par l'opérateur.

10 Il est observé que cette diminution du flux d'hydrogène entraîne une brève augmentation du potentiel anodique jusqu'à environ 2 V.

La figure 3 illustre l'évolution du potentiel anodique pendant la régénération de l'électrode qui met en évidence la phase à coefficient stoechiométrique $St_{H_2} = 0,5$, suivie de la phase à coefficient
15 stoechiométrique $St_{H_2} = 2$, avant retour du coefficient à une valeur nominale.

Pendant cette brève augmentation du potentiel anodique, la densité de courant ne peut être maintenue par la charge à cause du manque d'hydrogène, ce qui entraîne une brève diminution de la densité de courant pendant moins d'une minute comme le montre la figure 4 qui illustre
20 l'évolution de la tension de cellule pendant la régénération de l'électrode.

La stœchiométrie d'hydrogène est alors augmentée fortement par exemple à 2 pour être en sur-stœchiométrie ($St_{H_2} > 1$) pendant une période suffisamment courte pour ne pas consommer trop d'hydrogène mais aussi suffisamment longue pour accélérer le retour de l'hydrogène près des sites
25 catalytiques et donc permettre le retour à un fonctionnement normal rapidement. Cette période peut durer par exemple 3 minutes.

La stœchiométrie est ensuite ramenée à sa valeur nominale (supérieure à 1).

Il est ainsi observé de manière inattendue que la tension de cellule a
30 augmenté jusqu'à une valeur supérieure à la tension mesurée avant diminution du flux.

Le procédé de régénération de la présente invention permet donc l'obtention d'un gain en tension d'environ 200 mV soit une récupération de 97 % de la valeur initiale de la tension de cellule.

Ces tests valident l'efficacité du procédé de l'invention conduisant à un gain en tension et prouvent que l'augmentation du potentiel anodique générée par la diminution du flux d'hydrogène permet effectivement l'oxydation des composés soufrés adsorbés à la surface du catalyseur et
5 donc la dépollution de l'anode.

L'observation de la diminution de la densité de courant confirme cette explication. En effet, à cause du manque d'hydrogène, la charge ne peut plus maintenir la densité de courant à sa valeur de consigne, ce qui implique la sollicitation d'autres mécanismes réactionnels tels que l'oxydation
10 du soufre adsorbé.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode
5 catalytique de pile à combustible, la réaction du combustible de la pile et la capture d'au moins une espèce polluante se produisant sur ladite électrode catalytique, caractérisé en ce qu'il comporte :

- la diminution à densité de courant constante, du flux de combustible par rapport à un flux nominal de combustible, pendant une
10 première durée conduisant à une valeur du coefficient stoechiométrique (StH_2) dudit combustible inférieure à 1, de manière à augmenter le potentiel d'oxydation de ladite électrode catalytique et à atteindre le potentiel d'oxydation de ladite espèce polluante, pour l'éliminer.

15 2. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon la revendication 1, caractérisé en ce que le combustible est à base d'hydrogène, l'électrode catalytique étant à base de métal noble.

20 3. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le métal noble est du platine ou du palladium ou du ruthénium.

25 4. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le combustible est à base d'hydrogène pur.

30 5. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que le combustible est à base d'hydrogène réformé.

6. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisé en ce que l'électrode catalytique comprend des nano-particules
35 de platine supportées par des agrégats de carbone.

7. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que l'espèce polluante est une espèce soufrée pouvant être du sulfure d'hydrogène.

8. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon la revendication 7, caractérisé en ce que la diminution du flux d'hydrogène est réglé pour atteindre un potentiel anodique de l'électrode catalytique, seuil au moins supérieur à 0,9 V.

9. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon la revendication 8, caractérisé en ce que le potentiel anodique seuil est maintenu durant au moins environ une minute et moins d'environ une dizaine de minutes.

10. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon l'une des revendications 2 à 6, caractérisé en ce que l'espèce polluante est une espèce carbonée pouvant être du monoxyde de carbone.

11. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend la succession d'étapes suivantes :

- la diminution du flux de combustible depuis une valeur nominale, correspondant à une première valeur de stoechiométrie pendant une première durée, faisant passer le potentiel de ladite électrode catalytique d'une valeur initiale à une première valeur supérieure ou égale au potentiel d'oxydation de l'espèce polluante ;

- l'augmentation du flux de combustible correspondant à une seconde valeur de stoechiométrie pendant une seconde durée pour accélérer le flux du combustible vers les sites catalytiques de l'anode ;

- le retour du flux à ladite valeur nominale de fonctionnement pour la réaction du combustible à l'électrode catalytique.

12. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon la revendication 11, caractérisé en ce que la première durée et la seconde durée sont de l'ordre de quelques minutes.

5

13. Procédé de dépollution et de régénération d'une électrode catalytique de pile à combustible selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce que la première valeur de stoechiométrie est environ égale à 0,5, la seconde valeur de stoechiométrie étant environ égale à 2.

10

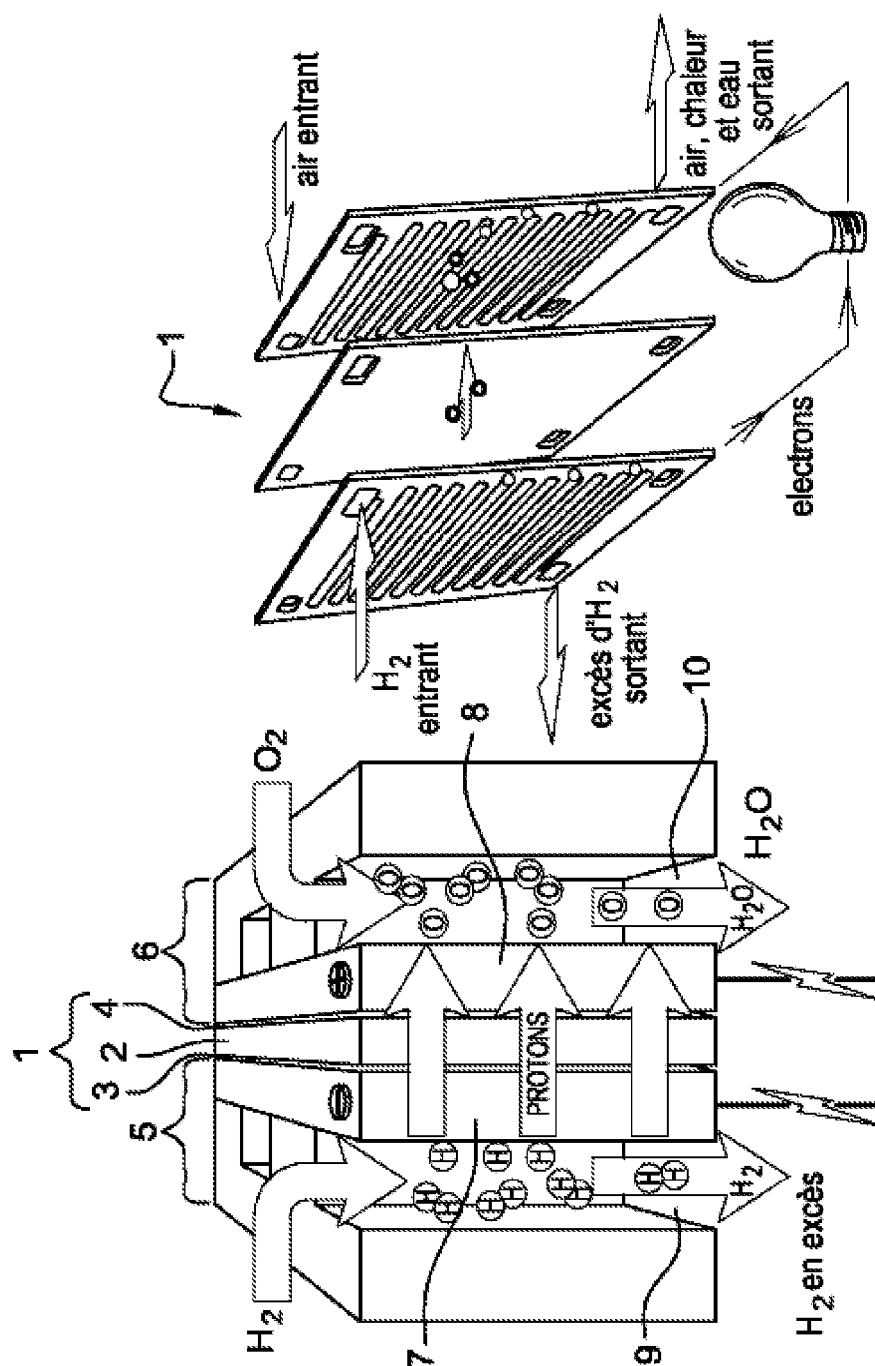


FIG.1b

FIG.1a

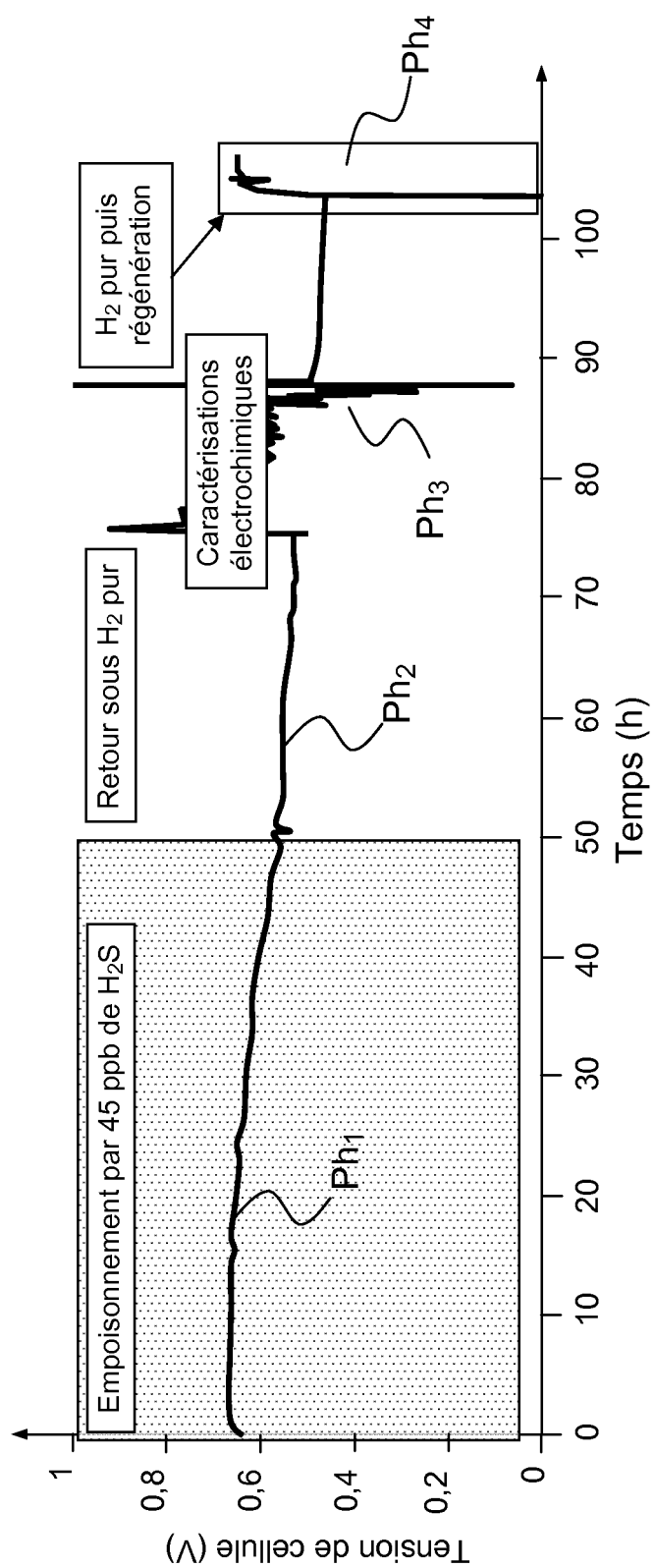


FIG.2

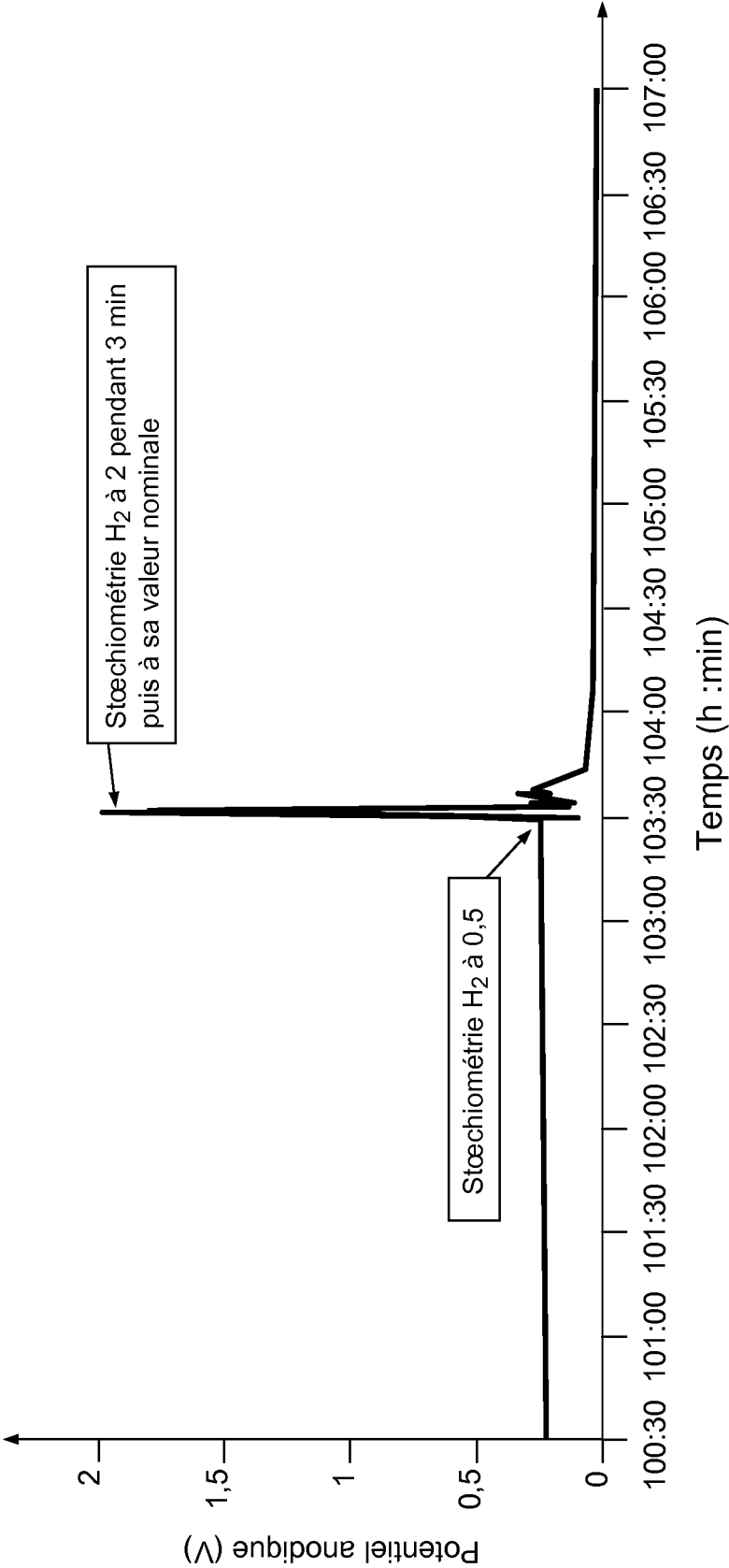


FIG.3

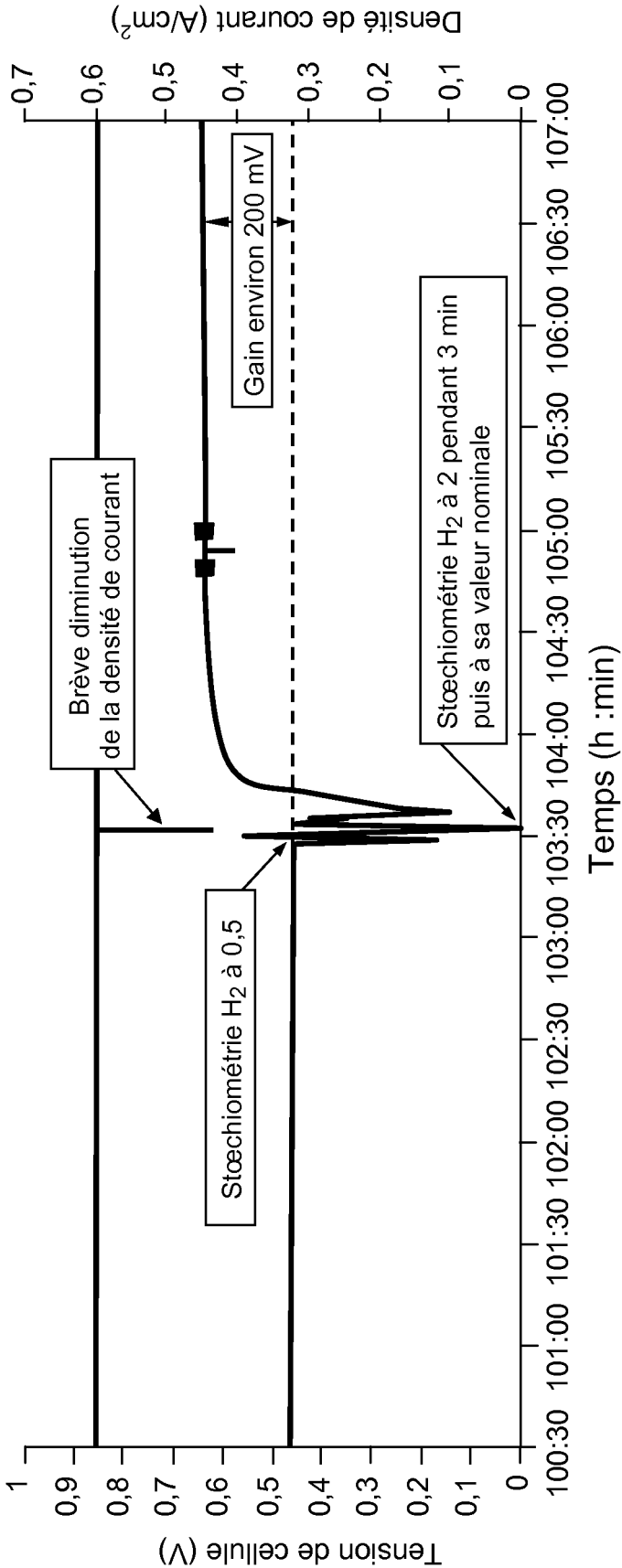


FIG.4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 753566
FR 1156379

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2008/026268 A1 (ZENG YIXIN [JP]) 31 janvier 2008 (2008-01-31) * alinéas [0002], [0052], [0055], [0060], [0075] * -----	1-13	H01M8/04 B01J49/00
X	US 2010/233554 A1 (NOGI ATSUSHI [JP] ET AL) 16 septembre 2010 (2010-09-16) * alinéas [0157], [0205], [0244]; figures 3,4,13 * -----	1-13	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
29 février 2012		Koessler, Jean-Luc	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1156379 FA 753566

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **29-02-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2008026268 A1	31-01-2008	CN 101048909 A	03-10-2007
		DE 112005002675 T5	13-09-2007
		JP 4485320 B2	23-06-2010
		JP 2006128016 A	18-05-2006
		US 2008026268 A1	31-01-2008
		US 2010330447 A1	30-12-2010
		WO 2006046400 A1	04-05-2006

US 2010233554 A1	16-09-2010	CN 101375450 A	25-02-2009
		US 2010233554 A1	16-09-2010
		WO 2007083616 A1	26-07-2007
