

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ CATHODE DE PILE A COMBUSTIBLE ET PILE A COMBUSTIBLE.

②② Date de dépôt : 10.12.10.

③⑦ Priorité : 10.06.10 US 12813226.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : WIELAND FRIEDRICH WILHELM
— DE.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 16.12.11 Bulletin 11/50.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 16.10.20 Bulletin 20/42.

⑦② Inventeur(s) : WIELAND FRIEDRICH WILHELM.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

⑦③ Titulaire(s) : WIELAND FRIEDRICH WILHELM.

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦④ Mandataire(s) :



Titre : Cathode de pile à combustible et pile à combustible

par

Friedrich W. Wieland

5 DOMAINE DE L'INVENTION

Cette invention concerne des cathodes pour des piles à combustible.

CONTEXTE

10 Piles à combustible et demi piles à combustible, en anglais, «semi fuel cells», qui emploient le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène à titre de l'oxydant sont méthodes favorables à l'environnement pour produire de l'électricité.

Assez grandes quantités de catalyseurs très chers tels que le platine et les alliages de platine doivent être employés afin d'atteindre des densités de courant nécessaire pour une voiture
15 à pile à combustible parce que l'utilisation de catalyseur est assez faible (environ 9% pour les piles à combustible de type PEM). Une estimation des coûts de production des électrodes d'une pile à combustible pour une voiture à pile à combustible était \$50-100 (dollars des États-Unis) par kilowatt selon S. Srinivasan ("Fuel Cells", Springer, 2006, P. 603). Des coûts de fabrication d'une voiture à pile à combustible avec les performances des voitures traditionnelles (80 kW) de \$ 4000 -
20 \$ 8000 (dollars des États-Unis) sont prévus seulement pour les électrodes.

Des électrodes de l'état de la technique pour des piles à combustible à membrane électrolyte polymère (PEM) sont produites par un processus de revêtement une encre contenant un catalyseur et une dispersion d'un polymère perfluoré qui est un ionomère tel que des copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluorovinyléther acide sulfonique fabriqués et vendus par E.I. DuPont
25 de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, États-Unis, sous la marque commerciale «Nafion». Une telle électrode est montrée dans la figure 1. Le catalyseur supporté (104) avec les centres d'électrocatalyseur de platine, de palladium ou d'iridium (106) est distribuée accidentellement dans la couche de catalyseur et ionomère (102) formé de l'encre sur un collecteur de courant (100). Jusqu'à présent malgré des efforts énormes de recherches durant des dizaines d'années les chimistes
30 n'ont pas découvert les inconvénients qui résultent de cette structure aléatoire d'électrode.

«NAFION» est un conducteur d'ionique qui ne conduit pas les électrons. Mais afin d'opérer en tant qu'un électrocatalyseur une particule de catalyseur doit prendre des électrons du collecteur de courant de la cathode comme il est indiqué par les flèches sur la figure 1 illustrant le flux d'électrons dans la cathode. Ainsi l'utilisation du catalyseur est réduite par la dispersion aléatoire de

catalyseur dans un polymère isolant électrique parce que seule la fraction du catalyseur qui est en contact électrique avec le collecteur de courant agit en tant que l'électrocatalyseur pour la production d'énergie électrique (voir la figure 1).

L'information concernant des efforts d'aborder ces problèmes peut être trouvée dans les
 5 demandes de brevets des États-Unis Numéro US2008/0182153 A1, US2008/0193827 A1, US2008/0063922 A1, US2008/0054226 A1, US2004/0224218 A1, US2004/0191605, numéros de brevet des États-Unis US7175930, US5296429, US5445905, US6465124 et les articles Electrochemistry Communications 10 (2008), 1610, sous presse, Journal of Power Sources 165 (2007), 509 et Journal of Power Sources 164 (2007), 441.

10 Mais chacune de ces références souffre d'un ou plusieurs des inconvénients suivants par longs chemins de diffusion pour des réactifs (les oxydants H_2O_2 ou O_2 et H_3O^+) et des produits (H_2O) de l'électrolyte à l'électrocatalyseur et vice versa, par les coûts de production élevés par suite des procédés de fabrication compliqués et par la faible efficacité du catalyseur par suite de l'absence d'un chemin de conduction pour des électrons.

15 Pour les raisons qui précèdent, il y a un besoin des cathodes de peroxyde d'hydrogène et des cathodes de l'oxygène pour les piles à combustible qui sont plus efficaces, moins chères à fabriquer et durables et qui peuvent produire des densités de courant plus élevées avec une polarisation inférieure et qui peuvent être exploités en solutions concentrées de peroxyde d'hydrogène.

20

RÉSUMÉ

La présente invention concerne ces besoins des cathodes d'une pile à combustible. Les cathodes d'une pile à combustible conformément à l'invention comprennent une structure d'électrode qui a une topologie optimisée non seulement pour le transport des réactifs et des produits de la réaction
 25 de cathode (1) ou (2), mais encore pour le transport des électrons de la réaction cathodique.

Une cathode de pile à combustible selon un mode de réalisation de l'invention comporte un électrocatalyseur qui est collé sur le collecteur de courant en utilisant un adhésif qui est un . conducteur intrinsèque pour les électrons. Ceci augmente le nombre de particules de catalyseur de la couche d'électrocatalyseur qui sont électriquement reliés au collecteur de courant par un colle
 30 conductrice. Ainsi l'utilisation de catalyseur est plus grande que dans des électrodes de l'art antérieur employant la distribution accidentelle des particules de catalyseur dans un polymère qui ne conduit pas des électrons.

La couche de catalyseur est recouvert par une couche conductrice d'ions d'un ionomère

tel que des copolymères du tétrafluoroéthylène et d'acide perfluoro-3,6-dioxa-4-méthyl-7-octène-sulfonique fabriqués et vendus par E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, États-Unis, sous la marque commerciale «Nafion». Cette couche mince d'un ionomère assure le transport efficace des produits (l'eau) et réactifs de la réaction cathodique tels que les oxydants H_2O_2 ou O_2 et H_3O^+ par diffusion. La couche d'ionomère également protège la couche de catalyseur contre l'abrasion et améliore la durabilité de la cathode et un bon mouillage de la couche de catalyseur par l'électrolyte. Cette topologie assure une conductivité électronique et ionique optimale aussi bien que le transport optimum de l'oxydant et de l'eau.

Le catalyseur peut être un électrocatalyseur supporté (tel que le platine sur le carbone) ou un catalyseur sans support (tel que le noir de platine) et se compose d'aucun métal de la famille du platine, aucun métal de transition, le bismuth, l'étain ou l'aluminium ou ses alliages.

Électrocatalyseur préféré pour des cathodes de peroxyde d'hydrogène comporte le ruthénium et ses alliages. Les alliages de ruthénium (avec <10% en mole) de deux autres métaux de la famille des platine ou du rhénium sont les plus préférés.

La colle conductrice préféré comprend un polymère conducteur électronique intrinsèque tel que la polyaniline et un dopant. Selon un mode de réalisation de l'invention un ionomère tel que «NAFION» peut être employé en tant que le dopant.

Selon un mode de réalisation de l'invention la colle conductrice électronique comprend un polymère conducteur électronique intrinsèque tel que la polyaniline, un ionomère fluoré tel que le «NAFION» et un dissolvant tel que le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide ou le N-méthyl pyrrolidone. Selon un mode de réalisation de l'invention une colle conductrice électronique qui est un adhésif sensible à la pression (en anglais, "Pressure Sensitive Adhesive", PSA) et qui comprend encore un élastomère et une résine tackifiante (en anglais, «tackifier») est préféré.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Ces caractéristiques et les autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention seront évidentes à partir de la description, de les revendications et les dessins joints, sur lesquels:

la figure 1 montre une vue sectionnelle d'une partie d'une électrode d'un pile à combustible de l'art antérieur avec le flux d'électrons du collecteur de courant pour les particules de catalyseur actif en tant que le électrocatalyseur;

la figure 2A montre une vue en coupe d'une partie d'une cathode de peroxyde d'hydrogène selon

un mode de réalisation de la présente invention;

la figure 2B montre une vue en coupe d'une particule d'un électrocatalyseur supporté avec des centres en métal (un alliage de ruthénium pour cathodes de peroxyde d'hydrogène);

la figure 2C montre une vue en coupe d'une partie d'une cathode de peroxyde d'hydrogène avec l'électrocatalyseur sans support selon un autre mode de réalisation de la présente invention;

la figure 2D montre une vue en coupe d'une particule sans support d'électrocatalyseur de noir de métal;

la figure 3A montre une vue en coupe d'une cathode de l'oxygène selon un autre mode de réalisation de la présente invention;

la figure 3B montre une vue en coupe d'une fibre de carbone enduite de la cathode de l'oxygène montrée dans figure 3A ;

la figure 3C montre une vue en coupe d'un faisceau de fibres de carbone revêtue selon une forme de réalisation alternative de la cathode de l'oxygène;

la figure 3D montre une cathode de l'oxygène de figure 3A comprenant des fibres de carbone revêtues qui sont montrées dans figure 3C et qui sont fixé à une membrane électrolyte polymère (PEM) d'une pile à combustible à membrane électrolyte de polymère;

la figure 3E montre une plus grande partie d'une cathode en fibre de carbone revêtues de figure 3A;

la figure 4A montre une partie d'un corps poreux qui est conducteur revêtu avec un électrocatalyseur d'une cathode de l'oxygène selon un autre mode de réalisation de la présente invention;

la figure 4B montre deux pores d'un corps poreux qui est conducteur revêtu avec un électrocatalyseur d'une cathode de l'oxygène de la figure 4A;

la figure 4C montre une vue de côté des pores de la figure 4B;

la figure 4D montre une coupe transversale par les pores de la figure 4C;

la figure 5 montre une pile à combustible selon un mode de réalisation de la présente invention;

la figure 6 montre une vue en coupe d'une électrode bipolaire comportant une cathode selon l'invention présente et une anode; et

la figure 7 montre une vue en coupe d'un ensemble d'électrode à membrane (EME, en anglais: "membrane electrode assembly", MEA) comportant une cathode selon l'invention présente, une membrane électrolyte polymère et une anode.

Ces caractéristiques et les autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention seront évidentes à partir de la description qui suit et des revendications annexées.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

Une cathode selon un mode de réalisation de l'invention présente comprend suivant la figure 2A un collecteur de courant (200) revêtu avec une couche d'un adhésif (202) qui conduit des électrons. L'adhésif (202) colle des particules de l'électrocatalyseur (204, cf. la figure 2B) sur le collecteur de courant. Ceci assure un bon contact électrique de l'électrocatalyseur au collecteur de courant qui est nécessaire afin d'augmenter l'utilisation de l'électrocatalyseur. L'adhésif peut être appliqué par sérigraphie, la peinture ou d'autres techniques utilisées pour appliquer un adhésif.

En tant que l'électrocatalyseur un catalyseur supporté tel que les métaux de la famille du platine (206) sur le carbone (208) ou un catalyseur tel que le noir de platine sans support peuvent être utilisés.

La cathode comprend un revêtement d'un conducteur d'ions (210) sur les particules de catalyseur que se compose d'un ionomère. Ce revêtement assure une bonne conductivité ionique à la surface des particules de catalyseur et un bon mouillage de la cathode par l'électrolyte. Il assure également le transport efficace des educts de la réaction cathodique tels que H_2O_2 ou O_2 et H_3O^+ -ions à l'électrocatalyseur et le transport du produit (l'eau) de l'électrocatalyseur à l'électrolyte.

Le revêtement d'un ionomère augmente également la longévité des cathodes, parce qu'il s'agit d'un revêtement polymère que renforce des particules de catalyseur dans la couche de catalyseur.

La topologie d'une cathode selon un mode de réalisation de l'invention suivant les indications de la figure 2A optimise ainsi cette conductivité (électronique et ionique) et réduit les problèmes de diffusion qui se posent dans des cathodes de pile à combustible d'art antérieur. Cette topologie aussi augmente l'utilisation du catalyseur parce que plus de particules de catalyseur sont électriquement reliées au collecteur de courant qui permet de réduire le taux de charge et les coûts de catalyseur. En outre, il permet l'utilisation d'une électrocatalyseurs supporté ou noirs de métal avec une grande surface qui réduit la polarisation cathodique.

En tant que l'adhésif conducteur (202) un adhésif est préférable qui comporte un polymère conducteur électronique intrinsèque. C'est avantageux par rapport aux adhésifs conducteurs conventionnels qui contiennent des particules de graphite ou d'argent qui ont une diamètre similaire ou supérieure à la diamètre des particules d'électrocatalyseur (204). Un adhésif conducteur qui conduit des électrons intrinsèquement peut assurer un contact électrique aux particules très petites de catalyseur qui sont beaucoup plus petites que les particules des additifs de conduite de graphite ou d'argent des adhésifs conducteurs conventionnels incorporés dans une matrice non conductrice.

Ainsi l'adhésif conducteur qui conduit intrinsèquement assure le contact électrique d'un plus grand nombre des particules d'électrocatalyseur (204) au collecteur de courant (200) parce qu'un pont adhésif très petit peut fournir une connexion électrique au collecteur de courant (voir la figure 2) qui se comporterait du polymère non conducteur dans des colles conductrices conventionnelles avec

5 graphite ou d'argent.

En tant que le polymère conducteur intrinsèque de la colle conductrice (202) un grand nombre de polymères sont appropriés. La polyaniline (PANI) est un polymère conducteur intrinsèque préféré parce que la polyaniline est moins cher et généralement procurable de plusieurs de fabricants tels que Ormecon Chemie GmbH & Co. KG, D-22941 Ammersbeck, en Allemagne. En

10 outre polyaniline est stable en électrolytes qui contiennent des oxydants forts tels que le peroxyde d'hydrogène et il offre une excellente conductivité. Néanmoins un grand nombre de copolymères d'aniline avec des dérivés d'aniline tels que l'acide anthranilique ou d'autres monomères des polymères de conduite tels que le thiophène, le pyrrole, le furane, et un grand nombre d'autres polymères intrinsèquement de conduite tels que des polythiophenes, par exemple poly (3,4-

15 ethylenedioxythiophene) (PEDOT), des polypyrroles, des polyfuranes, des polyparaphenylenes, des polyazulenes, des polyindoles, des polypyridines, des polypyrazines, des polytriazines, des polythiazoles, des polyimidazoles, des polyquinolines, des polybenzimidazoles, des polytriazoles, des polyoxydiazoles, des polycarbazoles, des polybenzothiophenes, des polybenzofuranes, du polyheptadiyne, et du poly(para-phénylènes-vinylènes) et leurs dérivés substitués et copolymères

20 peut être également les polymères intrinsèquement de conduite appropriés pour l'adhésif de conduite (202).

L'adhésif (202) peut également comporter un dopant si le polymère n'est pas auto-dopée tel que les copolymères de l'aniline et de l'acide anthranilic. Alternativement, polymères conducteur dopés (par exemple les sels d'éméraldine PANI) peuvent être utilisés. En tant que les dopants acides

25 de Brønsted tels que l'acide chlorhydrique, acide sulfurique, acide perchlorique, ainsi que les acides carboxyliques ou d'acides sulfoniques, tels que l'acide méthane sulfonique, l'acide p-toluène sulfonique, l'acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA), l'acide naphthalène dinonyl sulfonique, l'acide camphosulfonique (CSA), ou acides polymères tels que l'acide poly (styrènesulfonique), par exemple dans le PEDOT: PSS, fabriqué et vendu par H.C. Stark, GmbH, D-38642 Goslar,

30 Allemagne, sous la marque commerciale "CLEVIOS P", peuvent être utilisés.

En fait des dopants conventionnels les ionomères qui ont des groupes acides, tels que les groupes d'acide sulfonique peut être utilisé en tant que les dopants. Copolymères du tétrafluoroéthylène et d'un acide sulfonique éther perfluorovinyle qui sont généralement vendus sous la marque "NAFION" par E.I. DuPont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware,

États-Unis, sont les ionomères qui sont plus préférés en tant que les dopants pour la conduction intrinsèque adhésif (202). L'adhésif peut comporter un solvant pour la polyaniline (base d'emeraldine) tel que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide et pyrrolidinone N-méthyl bien que d'autres dissolvants pourraient convenir, aussi. Plus préférées sont des dispersions de PANI et "NAFION" dans des composés de DMSO et d'alcools (tels que le propanol) et de l'eau. Préférés sont également des solutions de PEDOT: PSS et "NAFION" dans l'alcool / l'eau en tant que les adhésifs conducteurs électroniques qui conduisent intrinsèquement (202).

Les colles conductrices électroniques qui conduisent intrinsèquement et qui sont un adhésif sensible à la pression (en anglais, "Pressure Sensitive Adhesive", PSA) sont les colles conductrices plus préférée parce qu'ils simplifient la production des cathodes. Un complexe de polyaniline-dopant tel que PANI avec l'acide sulfonique dodécylbenzène (PANI-DBSA) qui est soluble dans un solvant organique tel que p-xylène, peut être utilisé pour la production d'une colle conductrice qui conduit intrinsèquement de type PSA comprenant en outre un élastomère et une résine tackifiante (en anglais, «tackifier») telle que poly- α -pinène.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le catalyseur est revêtu par une couche conductrice d'ions mince d'un ionomère tel que des copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluorovinyléther acide sulfonique fabriqués et vendus par E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, États-Unis, sous la marque commerciale «Nafion» ou le «FUMION» fabriqué et vendu par Fuma-Technologie GmbH, D-66386 St. Ingbert, Allemagne.

Cet ionomère agit en tant que une couche conductrice d'ions qui assure le contact de conduction ionique de toutes les particules de catalyseur à la cellule électrochimique aussi bien que le transport d'oxydants (peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène) et le produit de l'eau de la réaction cathodique. En outre cette couche de polymère ionomère protège la couche de catalyseur contre l'abrasion et un bon mouillage de la cathode par l'électrolyte pour des cathodes de peroxyde d'hydrogène.

Préférée est un revêtement employant un copolymère du tétrafluoroéthylène et du perfluorovinyléther acide sulfonique fabriqué et vendu par E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware, États Unis, tel que une solution de 5% (poids équivalent de 1100 g/mol) dans un composé des alcools aliphatiques inférieurs et l'eau ou une dispersion de 5% «FUMION FLNA-905» (poids équivalent de 900 g/mol) dans un composé de n-propanol (50%) et l'eau (45%), fabriquée et vendue par Fuma-Technologie GmbH, D-66386 St. Ingbert, Allemagne.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention la topologie des cathodes à l'oxygène montrée dans les figures 3A, 3B, 3C, 3D et 3E est adaptée à la condition du contact de trois phases au lieu de deux phases pour des cathodes de peroxyde d'hydrogène. La figure 3A représente une vue en coupe d'une électrode à oxygène selon un mode de réalisation de l'invention

qui se compose des fibres enduites de carbone (300) en tant qu'un collecteur de courant. Les fibres de carbone (300) de la cathode de l'oxygène qui sont montrées dans la figure 3B sont enduites par une couche de catalyseur sur une colle conductrice qui conduit intrinsèquement (302). Les fibres de carbone (300) sont employées en tant que les collecteurs de courant. Les fibres simples (300) peuvent être revêtu suivant les indications de la figure 3B ou des faisceaux de fibre de carbone (312) ou un tissu de fibre de carbone peuvent être utilisées en tant que les collecteurs de courant suivant les indications de la figure 3C.

La figure 3D montre une vue en coupe d'une électrode de fibre de carbone qui peut être utilisée en tant que la cathode à oxygène pour des piles à combustible. Les fibres de carbone revêtues (300) sont montées sur un substrat de collecteur de courant (312) tel qu'un collecteur de courant titanique, un papier carbone ou un composé de fibres de carbone avec un polymère conducteur électronique par un agent pour attacher les fibres de carbone à ce substrat (312) tel que adhérer avec une colle conductrice ou gripper les extrémités de les fibres de carbone dans un support sur un substrat métallique. Les cathodes en résultant peuvent être collées sur une PEM-membrane (314) d'une pile à combustible de type PEM avec un revêtement de «NAFION» suivant les indications de la figure 3D.

Une cathode constituée de fibres de carbone revêtu montrée dans la figure 3B ou la figure 3C peut également être utilisé en tant que la cathode de peroxyde d'hydrogène d'une pile à combustible au peroxyde d'hydrogène ou d'une demi pile à combustible, en anglais, «semi fuel cells».

En tant que matériel de collecteur de courant (300 dans les figures 3A-3C) d'autres matériaux qui ont une grande superficie tels que des tissus de fibre de carbone, des tissus de métaux, des tubes de carbone de forme creuse, le carbone poreux tel qu'un aerogel de carbone ou l'éponge de métaux telle que l'éponge de titane peuvent être utilisés.

Le matériel de collecteur de courant (300) est recouverte par une couche d'adhésif (302), une couche de catalyseur (306) et un revêtement ionomère (310) suivant les indications de la figure 3A.

Les électrocatalyseurs supportés (tels que le platine, les alliages de platine (306) ou le ruthenium sur le carbone(308)) ou un catalyseur sans support peuvent être employés.

Pour cathodes à oxygène alliages de platine de l'art antérieur peuvent être utilisés en tant que les électrocatalyseurs préféré.

Les particules de catalyseur (304, 306) sont collées sur les fibres de carbone (300) par une colle conductrice (302) comprenant les polymères conducteurs intrinsèques.

La couche de catalyseur est recouverte par une couche d'un ionomère (310) mince qui assure une diffusion rapide de l'oxygène. Cette couche (310) comprend un ionomère fluoré tel que «NAFION» ou «FUMION». Le «NAFION» peut être également employé pour coller les fibres sur

une membrane de PEM (314) d'une pile à combustible en tant qu'un pont adhésif d'un conducteur ionique suivant les indications de la figure 3D. Le pont de «NAFION» peut consister essentiellement en une mousse poreuse de «NAFION» produite par les additifs appropriés dans ce ionomère, qui produisent un gaz pendant le séchage ou le chauffage, tels que l'azodicarboxamide, les hydrocarbures fluorés ou des compositions comportant un composant acide et un carbonate d'alcali ou d'alcali de la terre ou un carbonate d'hydrogène d'alcali qui produisent dioxyde de carbone. Les pores de la mousse de «NAFION» améliorent la diffusion de l'oxygène.

La topologie de cette cathode à oxygène selon l'invention assure une diffusion rapide de l'oxygène et une bonne conductivité ionique ainsi qu'une bonne conductivité électrique.

10 En fait de fibres enduites de carbone tubes creux qui sont conductible peuvent être utilisés pour une électrode à oxygène selon un mode de réalisation de la présente invention.

La couche d'électrocatalyseur dans les tubes peut être collée à l'intérieur de ces tubes creux, qui sont conductibles. Ceci peut être accompli par l'immersion des tubes dans une colle conductrice d'une viscosité faible et un revêtement dans l'intérieur des tubes avec une poudre fine d'un

15 catalyseur par le soufflage avec l'air comprimé. Après séchage des tubes la couche d'électrocatalyseur peut être enduite d'une couche mince d'un ionomère qui est un conducteur d'ions tel que «NAFION».

En outre, l'électrocatalyseur (207) collé par la colle conductrice électronique qui conduit intrinsèquement (202) sur un collecteur de courant / une couche de diffusion gazeuse (200) selon la présente invention peut être employé dans les cathodes des pile à combustible de type PEM qui utilisent une membrane d'électrolyte de polymère (210), une couche d'électrocatalyseur d'anode (230) et un collecteur de courant / une couche de diffusion gazeuse d'un anode (232) suivant les indications de la figure 7.

Selon un autre mode de réalisation de la présente invention montré dans les figures 4A - 4D un collecteur de courant poreux (400) tel que l'éponge titanique peut être enduit de la même manière pour l'usage en tant qu'une électrode à oxygène. Le substrat peut être enduit de l'adhésif de conduite (402) par immersion, la couche d'électrocatalyseur (406) peut être appliquée en soufflant la poudre de catalyseur sur l'adhésif par un gaz comprimé. Le revêtement d'une couche ionomère telle que le "NAFION" (410) peut être réalisé par immersion, encore une fois. La topologie de cette conception offre une meilleure conductivité électrique de la colle qui lie le catalyseur aussi bien que la diffusion rapide de l'oxygène et des ions hydronium (H_3O^+).

Pour les piles à combustible utilisant des cathodes à peroxyde d'hydrogène (500) suivant les indications de la figure 5, le catholyte est séparé de l'anolyte de chaque cellule par une membrane électrolyte polymère (PEM, 504). La catholyte et l'oxydant sont fournies par les tubes (506, 508),

l'anolyte et le carburant par les tubes (510). Les cathodes (500) selon la présente invention sont montés dans un support d'électrode constitué de deux tôles métalliques (516, 518) et les vis (520). Une barre de métal (512, 514) assure le contact électrique sur les électrodes de chaque cellule. Le titane est le matériel préféré pour ces support et ces vis pour la cathode et la barre en métal. Les

5 électrodes peuvent être arrangées en tant qu'électrodes bipolaires suivant les indications de la figure 6 comportant une cathode (avec un substrat conducteur (200), une couche d'un adhésif conducteur qui conduit intrinsèquement (202), une couche de catalyseur (207) et une couche d'ionomère (210)) et une anode (220).

Les piles à combustible utilisant une cathode à oxygène selon un mode de réalisation de la

10 présente invention et une anode d'une pile à borohydrure directe, une anode d'une pile à méthanol directe, une anode d'une pile à combustible utilisant formaldéhyde ou formiate peuvent aussi utiliser un montage d'une pile à combustible montrée dans la figure 3D.

L'anode est recouverte par un électrocatalyseur tel que catalyseurs bimétalliques platine-ruthénium pour le méthanol ou tous autres carburants organiques ou palladium pour le borohydrure. L'anode

15 est mouillée par un anolyte qui contient le carburant correspondant. Une membrane de PEM (314) sépare la cathode et l'anolyte. Pour une pile à combustible utilisant une anode en métal actif tel que une anode en magnésium, une anode en aluminium ou une anode de zinc l'anode électrocatalytique est remplacé par une anode en métal actif dans un anolyte approprié.

Comme mentionné ruthénium et alliages à base de ruthénium sont électrocatalyseurs supérieur

20 pour les cathodes de piles à combustible utilisant du peroxyde d'hydrogène concentré en tant que l'oxydant. Ces couches d'électrocatalyseur peuvent également déposées sur les substrats inertes. Les substrats inertes selon la présente invention sont résistantes contre le catholyte comportant l'oxydant de peroxyde d'hydrogène tel que le papier carbone, le tissu de fibre de carbone, le charbon actif ou les nanotubes de carbone métallisés sur un collecteur de courant. Néanmoins d'autres

25 matériaux tels que les polymères conducteurs tels que PANI ou nanotubes d'un polymère conducteur peuvent être utilisés en tant qu'un substrat.

Les colles conductrices électroniques qui conduisent intrinsèquement et qui sont un adhésif sensibles à la pression (en anglais, "Pressure Sensitive Adhesive", PSA) sont plus préféré en tant que la colle conductrice électronique parce qu'ils sont des adhésifs sans un solvant qui collent les

30 particules d'électrocatalyseur et les relie électriquement au collecteur de courant sans mouiller le côté supérieur des particules d'électrocatalyseur, qui est électrochimiquement actif. Les PSA-adhésifs préférés comportent une solution du complexe d'acide sulfonique dodecylbenzène de polyaniline (PANI-DBSA), un polymère polystyrène-b-poly(butylène-co-éthylène)-b-polystyrène (SEBS, en anglais, « polystyrene-block-(polyethylene-ran-polybutylene)-block-polystyrene ») et

une quantité suffisante de poly- α -pinène en tant qu'une résine tackifiante, en anglais, «tackifier» en p-xylène bien que d'autres PANI-complexes tel que le PANI-CSA, d'autres polymères tels que le polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène ou le polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène (SBS), ou d'autres résines tackifiantes telles que la colophane et les esters de la colophane pourraient être employées, aussi. Des adhésifs de PSA peuvent être facilement appliqués par exemple par sérigraphie. Ceci simplifie le processus de fabrication des cathodes de la présente invention.

L'ionomère fluoré préféré pour adhésifs comportant un ionomère est « NAFION » avec un poids équivalent de 1100 g/mol, dissolvant préféré est un mélange de sulfoxyde diméthylque, d'alcools et d'eau. Selon un mode de réalisation de la présente invention l'adhésif peut comporter un autre additif du graphite (pour cathodes à l'oxygène le cuivre ou de l'argent peut être employé) et un autre dopant tel que l'acide sulfonique de dodécylbenzène, l'acide sulfonique de camphre ou l'acide sulfonique de p-toluène. L'additif préféré est poudre de graphite.

LA MEILLEURE MANIÈRE D'EXÉCUTER L'INVENTION

Les exemples suivants illustrent le meilleur manière d'exécuter les modes de réalisation de l'invention.

Exemple 1

Préparation d'un adhésif conducteur sensible à la pression

60 mg de PANI (base d'emeraldine) sont placés dans un bécher et 0.509 g de l'acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA) sont ajoutés. 5.5 ml d'éthanol absolu sont ajoutés et la solution est chauffée pendant 2 heures sous l'agitation magnétique à 50°C. Enfin l'éthanol est éliminé par distillation. Le sel produit de PANI-DBSA est dissous en 14 g de p-xylène.

6 g de cette PANI-DBSA-solution en p-xylène sont dissous en 7 g de p-xylène. 0.51 g d'un copolymère polystyrène-b-poly(butylène-co-éthylène)-b-polystyrène (SEBS) sont dissous en 5.5 g de p-xylène. 2.5 g de poly- α -pinène sont ajoutés. La PANI-DBSA-solution et le SEBS-poly- α -pinène PSA sont mélangés et fournit un adhésif sensible à la pression qui conduite intrinsèquement.

Exemple 2

Préparation d'une cathode avec un catalyseur supporté sur « Vulcan XC72R » collé par PSA

Un 3 cm $\times$ 1 cm bande de papier carbone (Toray TGP-H-120 fabriqué par Toray Industries America Inc., New York, États Unis) est enduit par l'adhésif conducteur qui est sensible à la pression de l'exemple 1. L'adhésif est séché avant d'enduire l'électrode avec l'électrocatalyseur.

mg de l'électrocatalyseur sont distribués sur la couche d'adhésive. La pression peut être appliquée pour enduire l'électrode pendant il immerge dans une pile d'électrocatalyseur et un excédent d'électrocatalyseur peut être enlevé avec une brosse. Préférée est l'application électrostatique de la poudre d'électrocatalyseur.

5 L'électrode est séchée pendant 12 heures à la température ambiante et 2 minutes à 60°C.

1.0 ml d'une solution de « NAFION » dans l'eau/alcool (5%) est gouttée sur l'électrode. La solution excédentaire peut être enlevée du bord de l'électrode employant une serviette de papier. L'électrode est séchée pendant 48 heures à température ambiante avant l'utilisation.

10 Bien que la présente invention ait été décrite en détail et en référence à des modes de réalisation spécifiques, d'autres versions sont possibles. Par exemple, il est possible de coller une couche de noir de charbon en tant qu'un pré-catalyseur au lieu de l'électrocatalyseur sur la couche adhésive qui sera convertie en l'électrocatalyseur en appliquant un sel d'un métal et un agent réducteur. Par conséquent, l'esprit et la portée des revendications annexées ne doivent pas être
15 limités à la description des versions préférentielles présentée ici.

Toutes les caractéristiques décrites dans cette spécification (y compris les revendications annexées, l'abrégé et les dessins) peuvent être remplacées par des caractéristiques alternatives servant aux mêmes utilisations, les utilisations équivalents ou similaire, à moins d'indication
20 expresse contraire. Ainsi, à moins d'indication expresse contraire, chaque caractéristique décrite constitue un exemple seulement d'une série générique de caractéristique équivalents ou similaires.

Dans la mesure où la description ci-dessus et des dessins annexés divulguer un objet supplémentaires qui n'est pas dans le scope des revendications ci-dessous, les inventions ne sont pas dédiés pour le public et le droit de déposer une ou plusieurs demandes des brevets pour ces
25 inventions supplémentaires est réservé.

REVENDEICATIONS :

1. Une électrode pour une pile à combustible, qui comprend
 - 5 (a) un substrat ;
 - (b) un adhésif conducteur électronique, qui conduit des électrons intrinsèquement et qui est un adhésif sensible à la pression, sur une surface de ledit substrat ;
 - (c) un électrocatalyseur qui est collé sur ledit substrat par ledit
 - 10 adhésif conducteur, qui conduit des électrons intrinsèquement; et
 - (d) une couche conductrice d'ions en contact à ledit électrocatalyseur.

2. Une électrode selon la revendication 1, où ledit substrat comprend l'un des éléments suivants:
 - (a) un collecteur de courant ; ou
 - 15 (b) une couche de diffusion gazeuse.

3. Une électrode selon les revendications 1 à 2, où ledit adhésif conducteur électronique comporte au moins un polymère conducteur électronique intrinsèque choisi dans le groupe composé de la polyaniline, des polyanilines substitués,
- 20 du polythiophène, du poly (3,4-ethylenedioxythiophène), des autres polythiophènes substitués, des polypyrroles, des polyparaphénylènes, des polyazulènes, des polyfuranes, des polyindoles, des polypyridines, des polypyrazines, des polytriazines, des polythiazoles, des polyimidazoles, des polyquinolines, des polybenzimidazoles, des polytriazoles, des polyoxydiazoles, des polycarbazoles, des polybenzothiophènes, des polybenzofuranes,
- 25 des polyheptadiyne, des poly(para-phénylènes-vinylènes), ainsi que des copolymères de ces polymères.

4. Une électrode selon les revendications 1 à 3, dans laquelle ledit adhésif conducteur électronique comprend en outre au moins un dopant.
- 30

5. Une électrode selon la revendication 4, dans laquelle ledit dopant est un acide sulfonique.

6. Une électrode selon les revendications 4 à 5, où ledit dopant est choisi dans le group composé de l'acide sulfonique dodécylbenzène, de l'acide sulfonique dinonylnaphtalène, et de l'acide camphosulfonique.
- 5 7. Une électrode selon les revendications 1 à 6, dans laquelle ledit adhésif conducteur électronique comprend en outre au moins un agent tackifiante.
8. Une électrode selon les revendications 1 à 7, dans laquelle ledit adhésif conducteur électronique comprend en outre un élastomère.
- 10 9. Une électrode selon les revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle est bipolaire et comprend une anode qui est reliée électriquement et fixée mécaniquement à une cathode.
- 15 10. Un ensemble d'électrode à membrane, comprenant une membrane d'ionomère qui est pressée à la couche d'ionomère d'une électrode selon revendications 2 à 9 et une autre électrode comprenant au moins
 - (a) un substrat ; et
 - (b) une couche d'un électrocatalyseur ,
 qui est pressée sur l'autre côté de la membrane d'ionomère.
- 20 11. Une pile à combustible comprenant au moins un des éléments suivants
 - (a) une électrode selon les revendications 1 à 9 ; ou
 - (b) un ensemble d'électrode à membrane selon la revendication 10.
- 25 12. Un procédé de fabrication d'un substrat revêtu de catalyseur dans un procédé de fabrication d'un ensemble d'électrode à membrane ou d'une électrode pour des piles à combustibles comportant:
 - a) on met en œuvre un substrat;
 - b) on applique un adhésif conducteur électronique, qui conduit des électrons
- 30 intrinsèquement et qui est un adhésif sensible à la pression, sur une surface de ledit substrat;
 - c) on étale un électrocatalyseur sur la couche de ledit adhésif conducteur après l'application de l'adhésif conducteur.

13. Un procédé de fabrication d'un substrat revêtu de catalyseur selon la revendication 12, comprenant en outre l'étape consistant à:

- 5 - on applique une couche d'un ionomère sur la couche de ledit électrocatalyseur après l'étalement de l'électrocatalyseur.

10

15

20

25

30

Fig. 1 Cathode de l'art antérieur

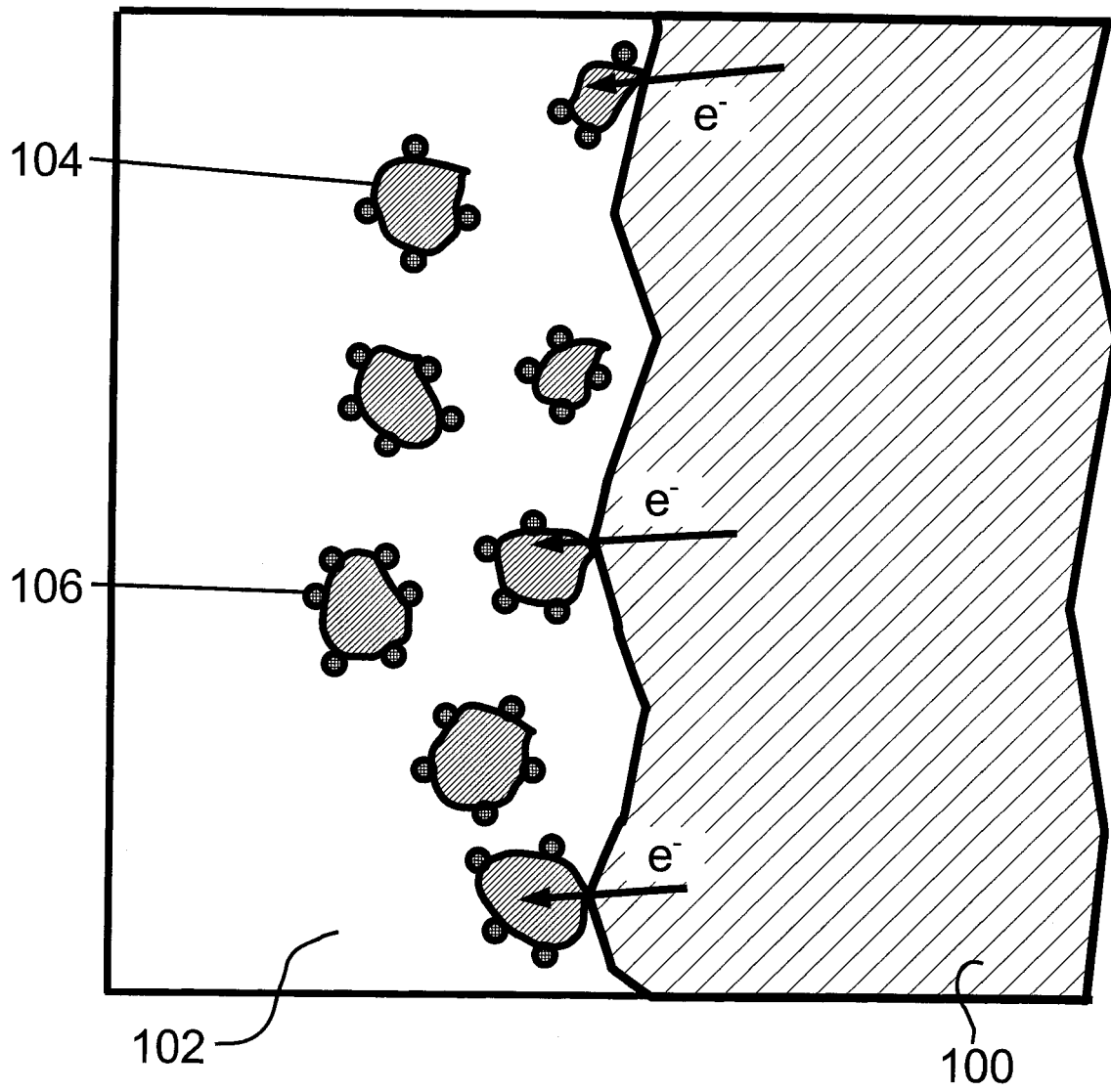


Fig. 2A

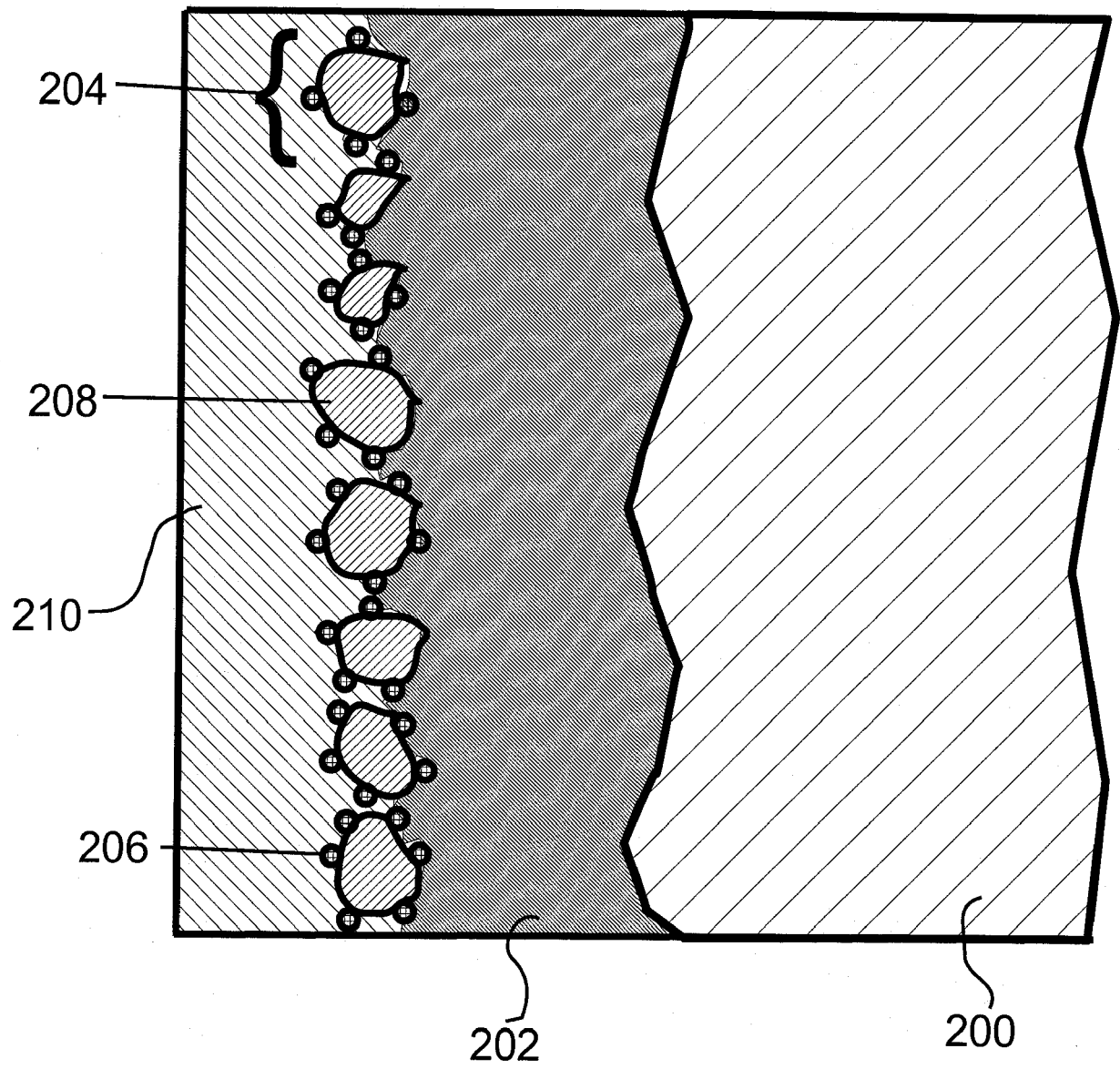


Fig. 2B

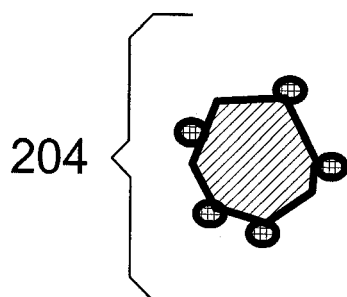


Fig. 2C

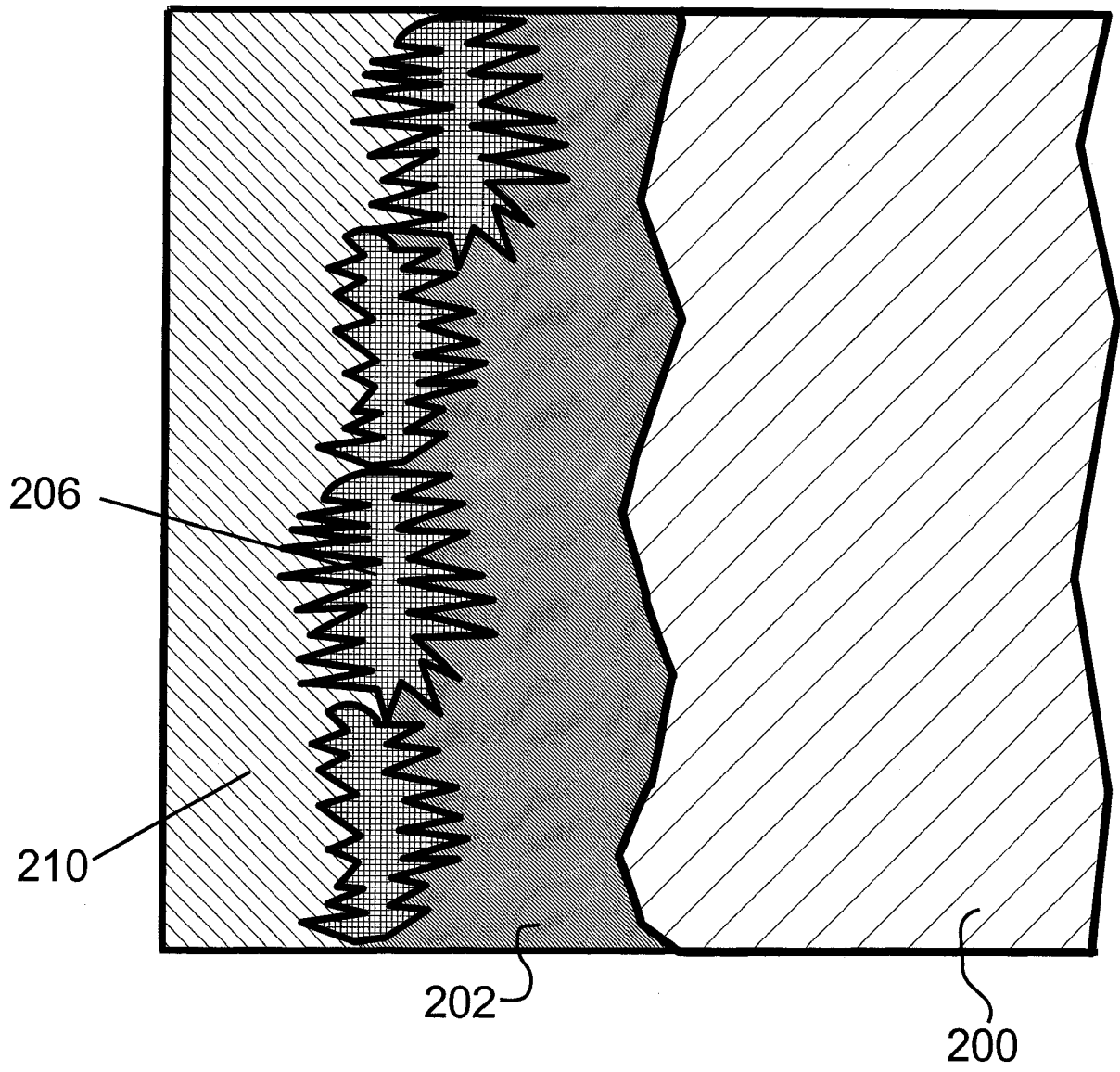


Fig. 2D

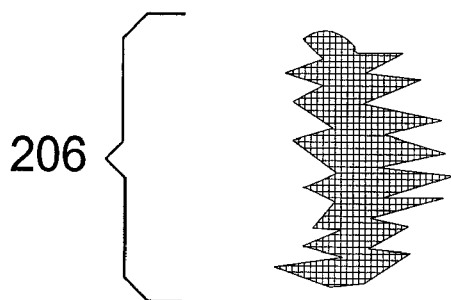


Fig. 3A

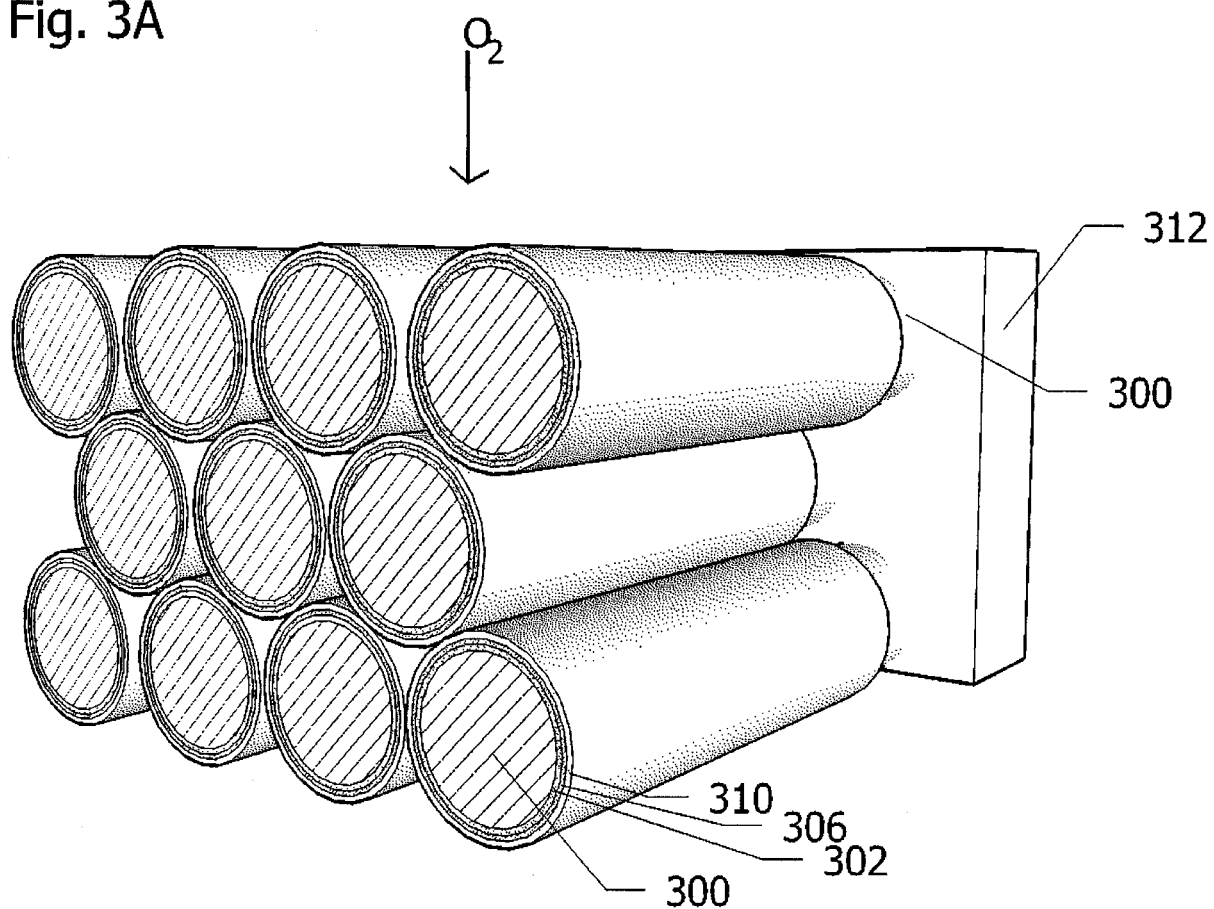


Fig. 3B

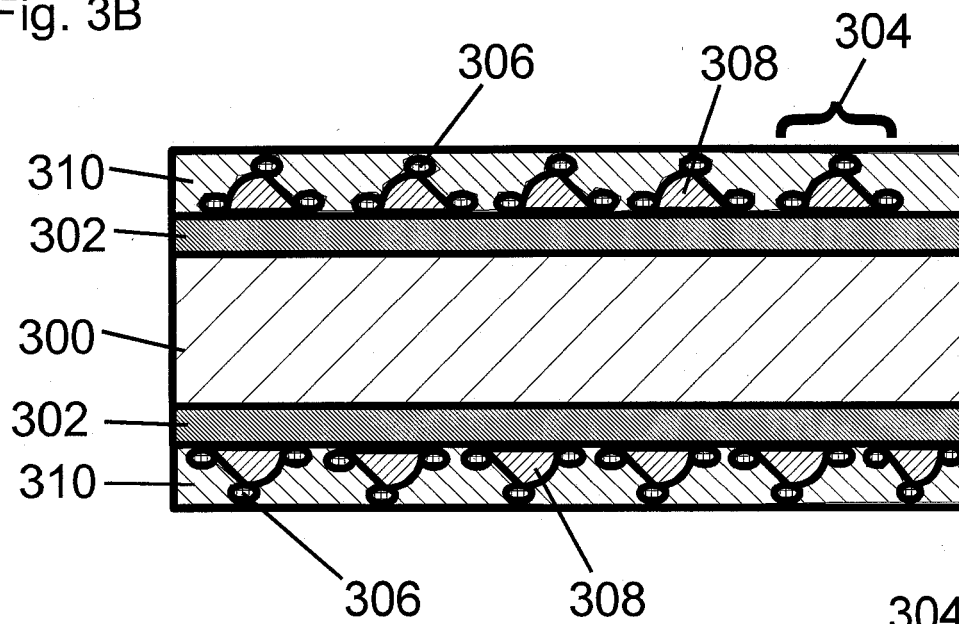


Fig. 3C

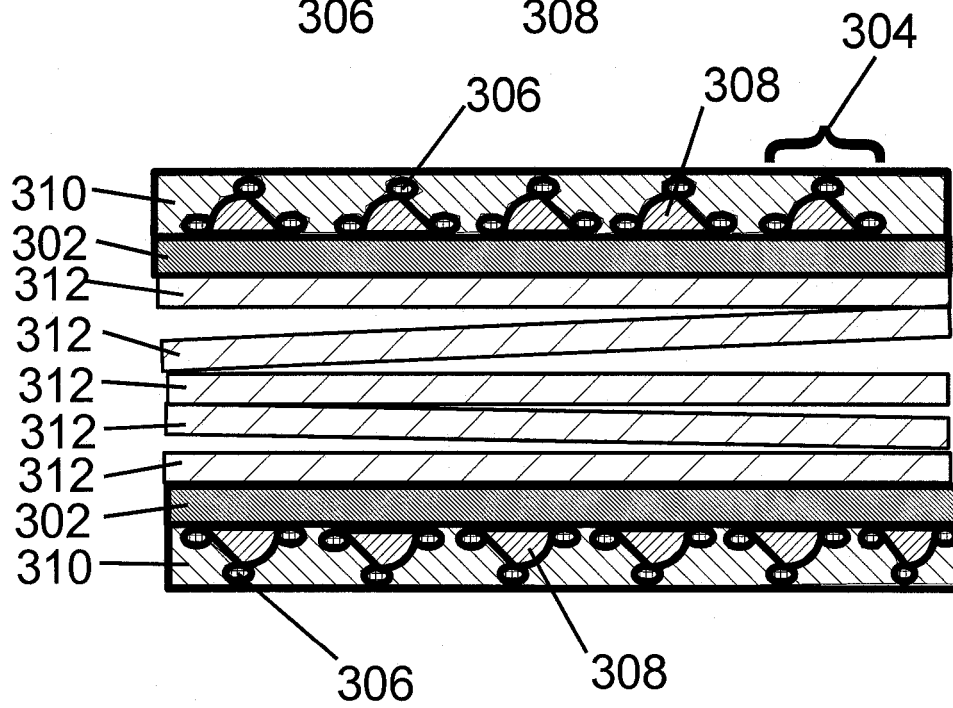


Fig. 3D

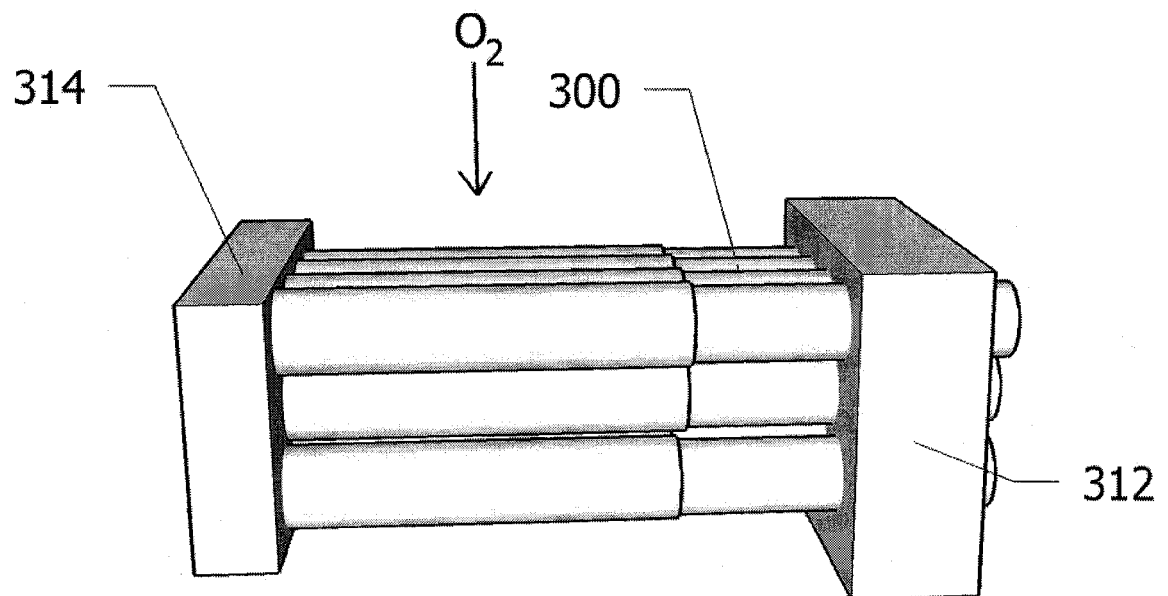


Fig. 3E

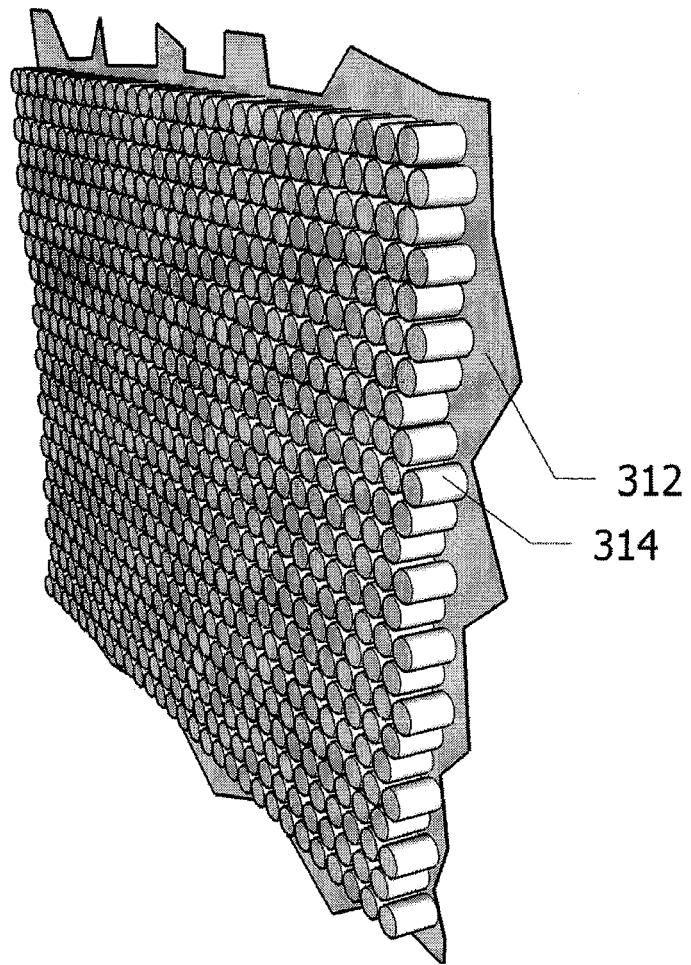


Fig. 4A

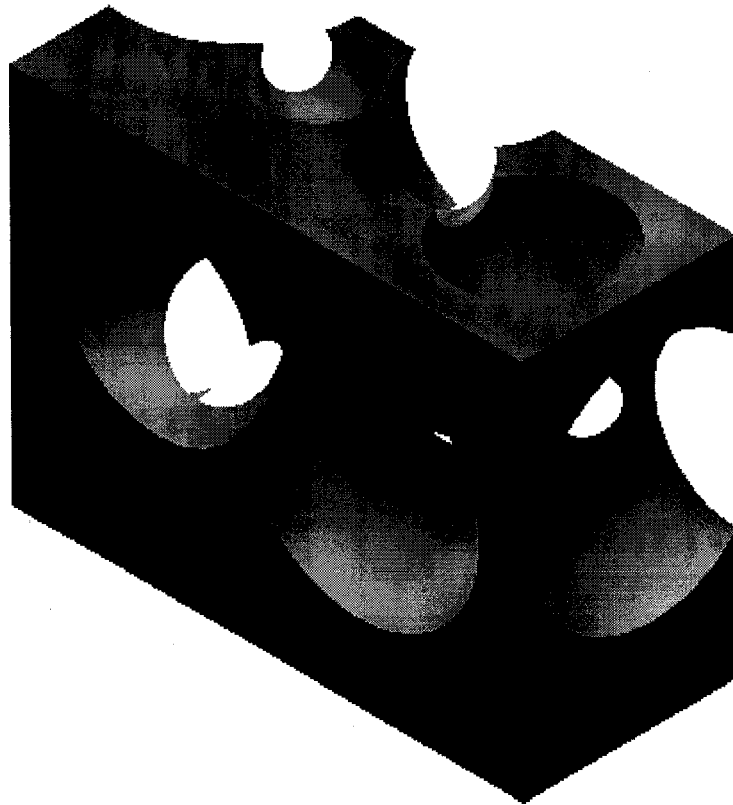


Fig. 4B

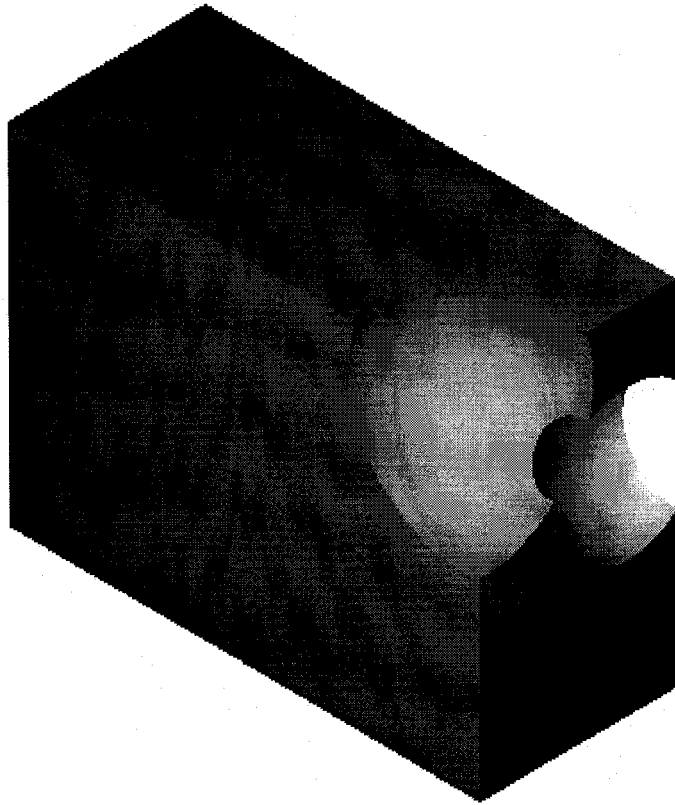


Fig. 4C

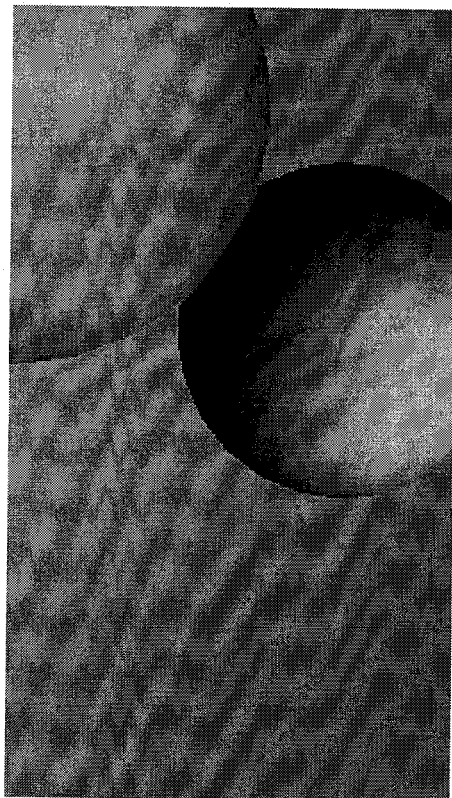
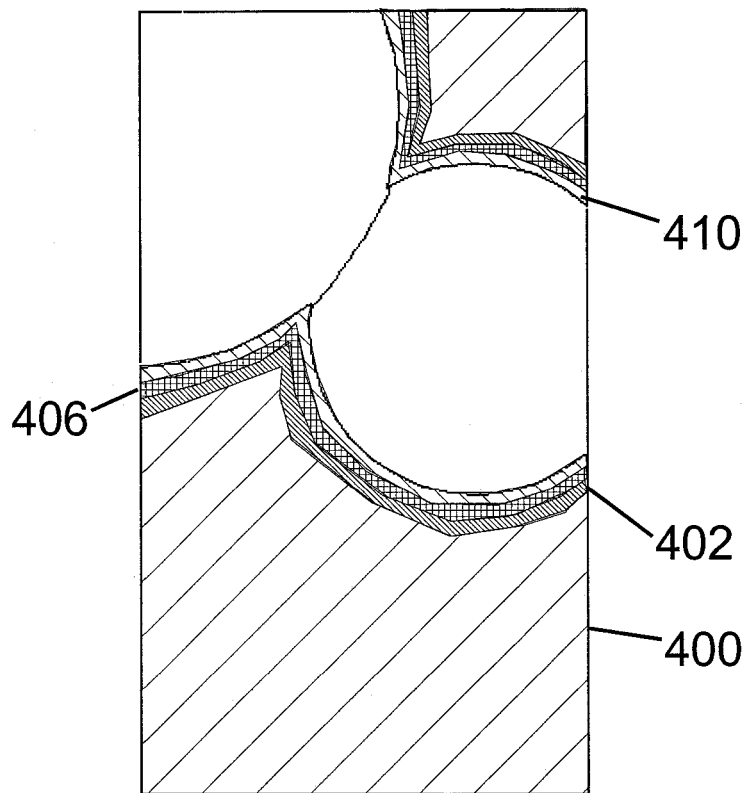


Fig. 4D



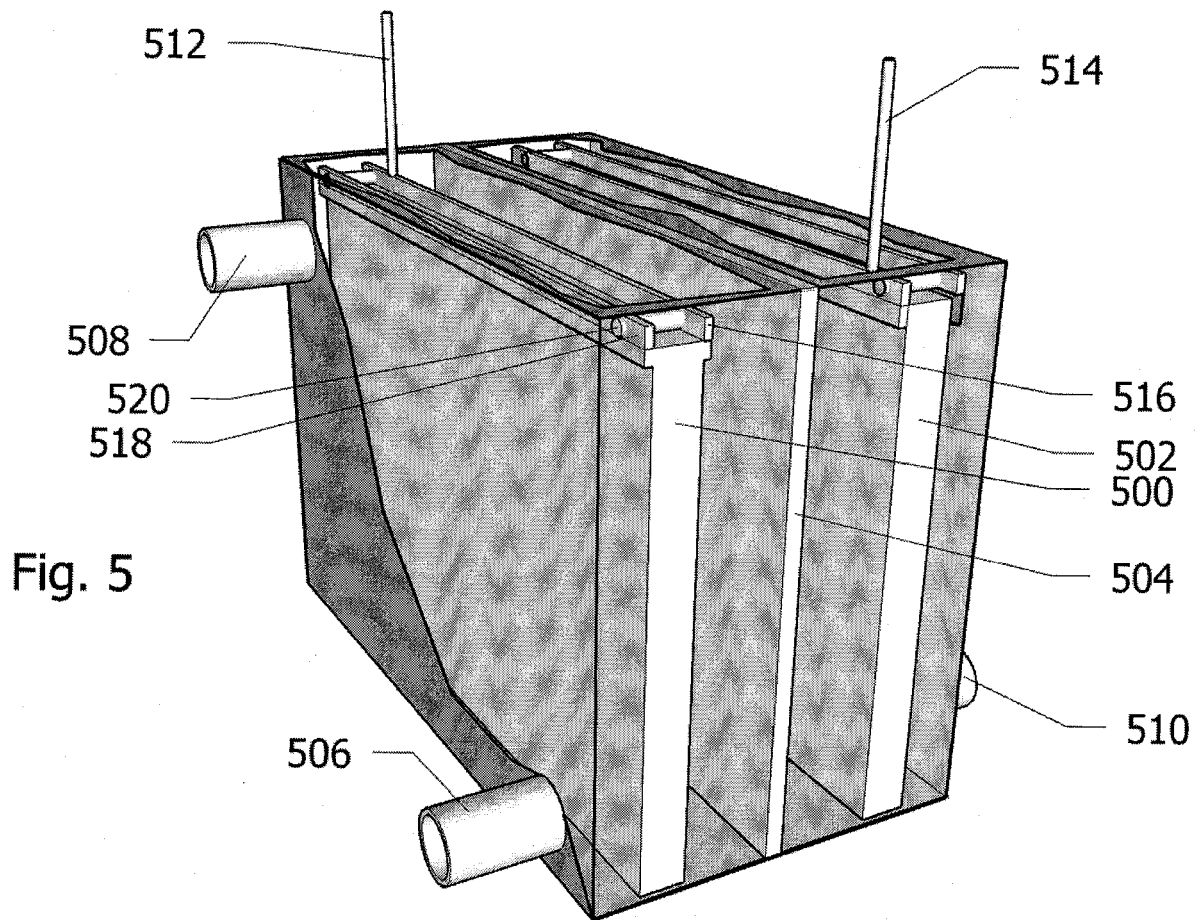


Fig. 6

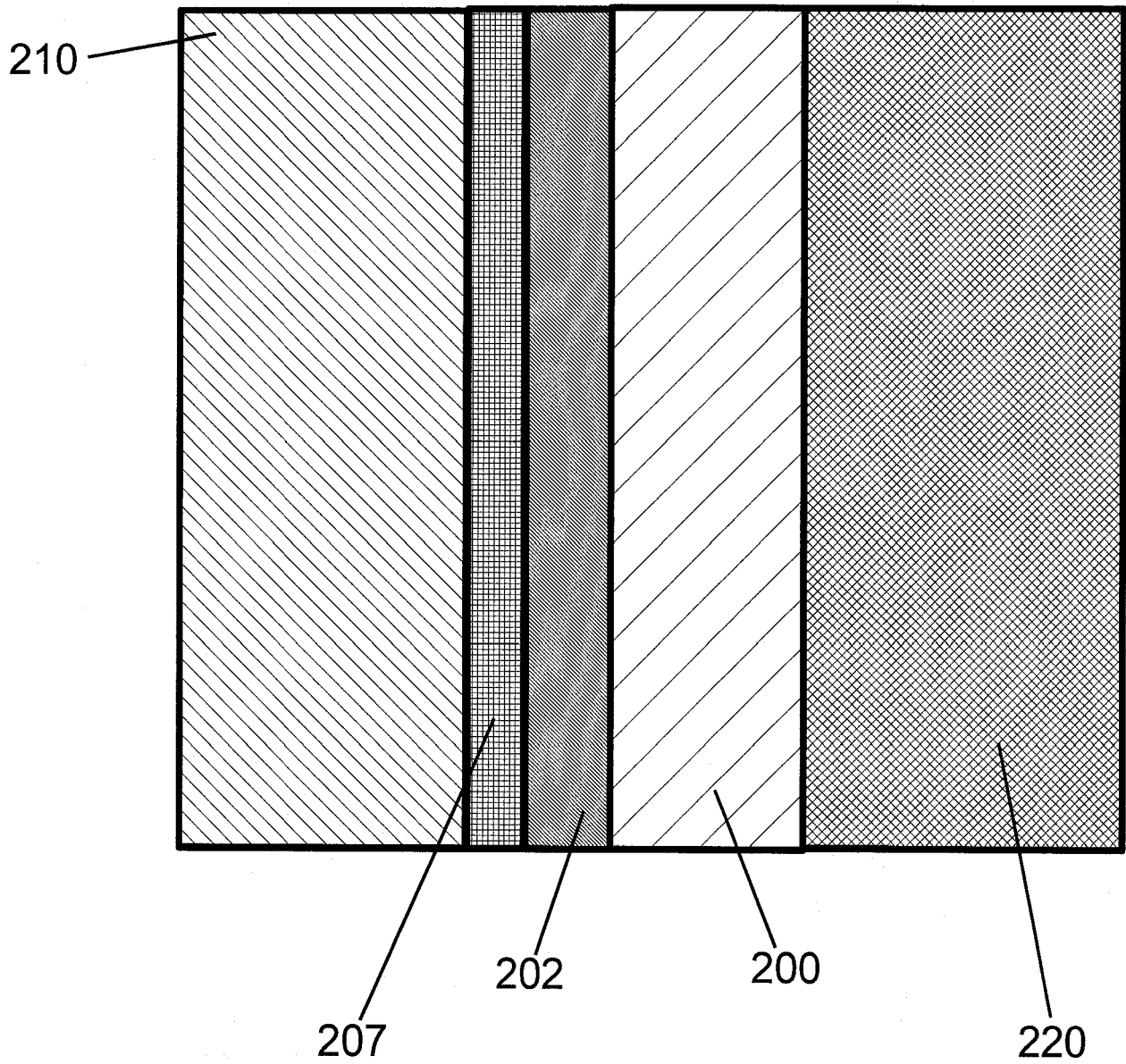
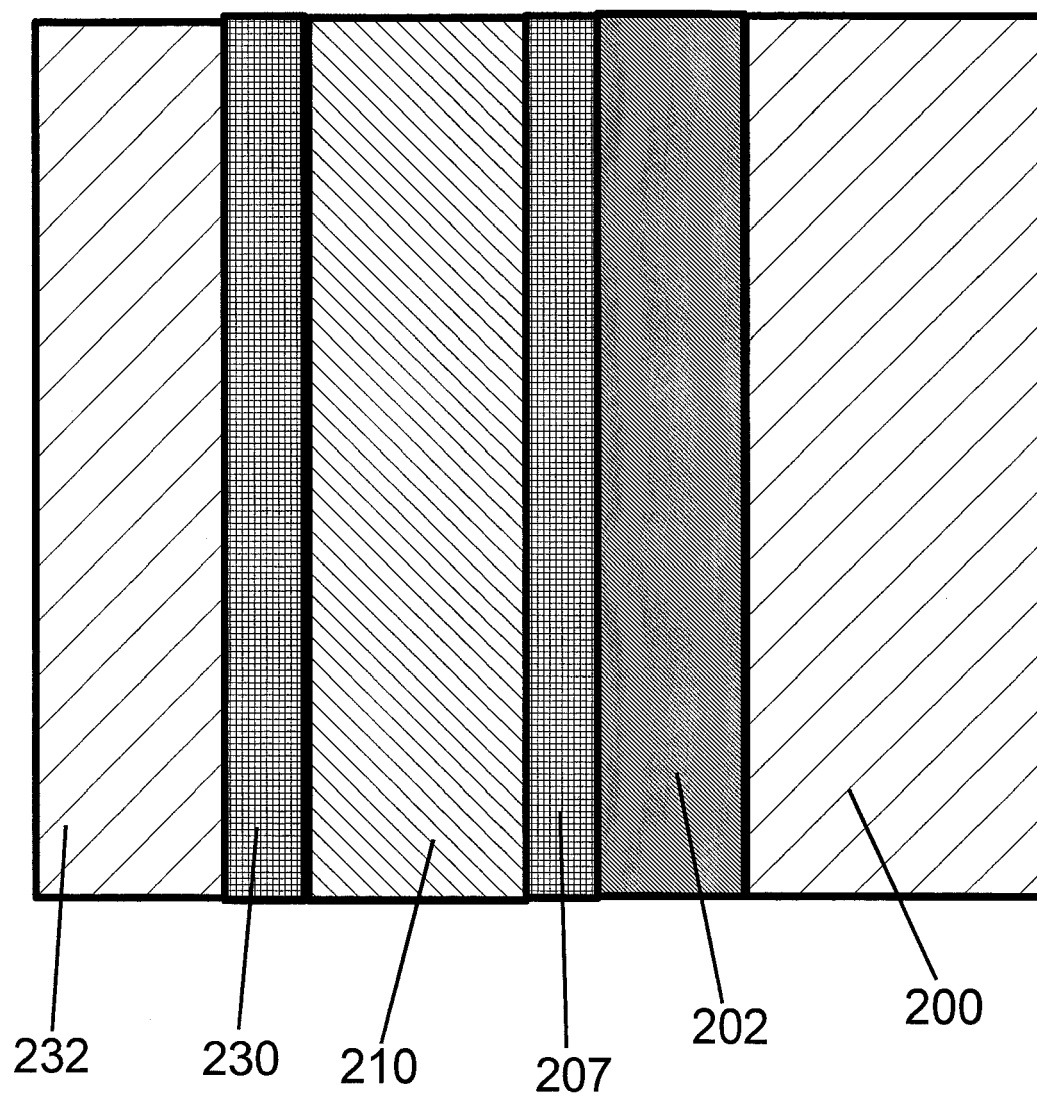


Fig. 7



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 7 052 741 B2 (Medeiros et al [US]) 30 mai 2006 (20060530)

US 2006 172 179 A1 (Gu et al [US]) 3 août 2006 (20060803)

US 2009 075 133 A1 (Song et al [KR]) 19 mars 2009 (20090319)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT