(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 995 145**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **12 58197**

(51) Int Cl[8] : ***H 01 M 8/02*** *(2013.01)*

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 03.09.12.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 07.03.14 Bulletin 14/10.

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

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public* — FR.

(72) **Inventeur(s) :** VINCENT REMI, BARTHE BENOIT et TREMBLAY DENIS.

(73) **Titulaire(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

(74) **Mandataire(s) :** OPILEX Société à responsabilité limitée.

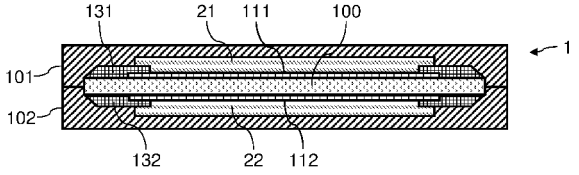
(54) PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE INCLUANT UN ASSEMBLAGE ELECTRODE/MEMBRANE.

(57) L'invention concerne une pile à combustible (1), qui comprend:

-un assemblage membrane/électrodes comportant une membrane échangeuse de protons (100) et des première et deuxième électrodes (111, 112) disposées sur deux faces respectives de la membrane;

-un renfort (131) recouvrant la périphérie de la première électrode avec un débordement sur la membrane échangeuse de protons, le renfort comportant une ouverture dans sa partie médiane;

-une couche de diffusion gazeuse (21) placée en contact avec la première électrode à travers l'ouverture et recouvrant la bordure interne du renfort, la couche de diffusion gazeuse comportant un évidement à sa périphérie, l'évidement étant disposé à l'aplomb de la bordure interne du renfort.



FR 2 995 145 - A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE INCLUANT UN ASSEMBLAGE ELECTRODE/MEMBRANE

L'invention concerne les piles à combustible à membranes échangeuses de protons (dites PEM pour Proton Exchange Membrane en langue anglaise), et en particulier les procédés de fabrication de piles à combustibles.

Les piles à combustible sont envisagées comme système d'alimentation électrique pour des véhicules automobiles produits à grande échelle dans le futur, ainsi que pour un grand nombre d'applications. Une pile à combustible est un dispositif électrochimique qui convertit de l'énergie chimique directement en énergie électrique. Du dihydrogène est utilisé comme carburant de la pile à combustible. Le dihydrogène est oxydé et ionisé sur une électrode de la pile et du dioxygène de l'air est réduit sur une autre électrode de la pile. La réaction chimique produit de l'eau au niveau de la cathode, de l'oxygène étant réduit et réagissant avec les protons. Le grand avantage de la pile à combustible est d'éviter des rejets de composés polluants atmosphériques sur le lieu de génération d'électricité.

Les piles à combustible à membrane d'échange de protons, dites PEM, 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 une deuxième face pour former un assemblage membrane/électrodes dit AME.

Au niveau de l'anode, le dihydrogène 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.

La pile à combustible peut comprendre plusieurs plaques d'écoulement, par exemple en métal, empilées les unes sur les autres. La membrane est disposée entre deux plaques d'écoulement. Les plaques d'écoulement peuvent comprendre des canaux et orifices pour guider 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 d'écoulement.

Les procédés d'assemblage de la pile à combustible, et en particulier les procédés de fabrication de l'AME, ont une importance déterminante sur les performances de la pile à combustible et sur sa durée de vie.

Un procédé connu de fabrication de l'assemblage membrane/électrodes est actuellement favorisé pour obtenir un compromis optimal entre les performances de l'AME et sa durée de vie. Ce procédé comprend une étape préalable d'impression d'une couche d'encre électrocatalytique sur un support lisse et hydrophobe, insensible aux solvants présents dans l'encre. Le support d'impression présente notamment une énergie de surface très faible et une rugosité très faible. Après formation d'une électrode par séchage de l'encre électrocatalytique, l'électrode est assemblée à la membrane par un pressage à chaud. Du fait de la faible adhésion de l'électrode sur le support d'impression, ce pressage à chaud peut être réalisé avec une température et une pression réduites. La dégradation de la membrane lors de l'étape de pressage à chaud est ainsi réduite. En outre, l'électrode formée par impression sur un support lisse présente une épaisseur et une composition homogènes, ce qui limite également l'altération de la membrane lors du pressage à chaud. En outre, l'électrode étant assemblée sur la membrane après séchage, la membrane n'est pas placée en contact avec les solvants de l'encre et ne subit pas d'altération correspondante.

Le document US2008/0105354 décrit un tel procédé d'assemblage membrane/électrodes pour une pile à combustible. L'assemblage membrane/électrodes formé comporte des renforts. Chaque renfort entoure les électrodes. Les renforts sont formés à partir de films polymères et renforcent l'assemblage membrane/électrodes au niveau des arrivées de gaz et de liquide de refroidissement. Les renforts facilitent la manipulation de l'assemblage membrane/électrodes pour éviter sa détérioration. Les renforts limitent également les variations dimensionnelles de la membrane en fonction de la température et de l'humidité. En pratique, les renforts se superposent à la périphérie des électrodes, afin de limiter le phénomène de perméation de gaz à l'origine d'une détérioration de l'assemblage membrane/électrodes.

Selon ce procédé, on réalise un renfort en formant une ouverture dans la partie médiane d'un film polymère. Le renfort comporte un adhésif sensible à la pression sur une face. On récupère un assemblage membrane/électrodes et l'on vient placer l'ouverture du renfort à l'aplomb d'une électrode. Le renfort recouvre la périphérie de cette électrode. Un pressage est ensuite réalisé pour solidariser le renfort à la membrane et à la bordure de l'électrode, par l'intermédiaire de l'adhésif. Des découpes sont ensuite réalisées dans le renfort pour former les arrivées de gaz et de liquide.

Des couches de diffusion gazeuse sont ensuite placées en contact avec la partie découverte des électrodes. Une opération de pressage à chaud est fréquemment réalisée pour favoriser le contact entre une couche de diffusion

gazeuse et son électrode. La périphérie de chaque couche de diffusion gazeuse recouvre au moins une partie d'un renfort respectif, afin de limiter le cisaillement direct de la membrane. Localement, la superposition d'une électrode, d'un renfort et de la couche de diffusion gazeuse induit une surépaisseur. Lors d'une étape de pressage à chaud, cette zone subit une pression locale supérieure, potentiellement à l'origine de détériorations, en particulier sur la membrane, à l'origine d'une baisse de durée de vie de la pile à combustible. La non homogénéité de la pression lors du pressage à chaud peut en outre être à l'origine de lacunes entre le renfort, la couche de diffusion gazeuse et l'électrode, à l'origine de dégradations de performances de la pile à combustible.

L'invention vise à résoudre un ou plusieurs de ces inconvénients. L'invention porte ainsi sur une pile à combustible, comprenant :

-un assemblage membrane/électrodes comportant une membrane échangeuse de protons et des première et deuxième électrodes disposées sur deux faces respectives de la membrane ;

-un renfort recouvrant la périphérie de la première électrode avec un débordement sur la membrane échangeuse de protons, le renfort comportant une ouverture dans sa partie médiane ;

-une couche de diffusion gazeuse placée en contact avec la première électrode à travers l'ouverture et recouvrant la bordure interne du renfort, la couche de diffusion gazeuse comportant un évidement à sa périphérie, l'évidement étant disposé à l'aplomb de la bordure interne du renfort.

Selon une variante, l'évidement présente une profondeur comprise entre 0,8*Epr et 1,1*Epr, avec Epr l'épaisseur du renfort au niveau de sa bordure interne.

Selon une autre variante, l'évidement présente une profondeur comprise entre 25 et 75µm.

Selon encore une variante, l'évidement présente une largeur comprise entre 500 et 3000µm.

L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'une pile à combustible, comprenant les étapes de :

-solidarisation d'un renfort, comportant une ouverture dans sa partie médiane, à une membrane échangeuse de protons et à une électrode placée contre une face de la membrane, de sorte que la bordure interne du renfort solidarisé recouvre la périphérie de l'électrode avec un débordement sur la membrane échangeuse de protons ;

-placement d'une couche de diffusion gazeuse comportant un évidement à sa périphérie, de sorte que l'évidement est disposé à l'aplomb de la bordure interne du renfort.

Selon une variante, le procédé comprend une étape de formation de l'évidement par un procédé de formation de filigrane par voie humide dans la couche de diffusion gazeuse.

Selon une variante, l'étape de formation de filigrane comprend l'application d'une couche d'une solution aqueuse incluant des fibres de carbone et un matériau liant, et comprend la solidification des composants de la solution aqueuse pour former ladite couche de diffusion gazeuse.

Selon encore une variante, la couche de diffusion gazeuse formée comporte un évidement d'une profondeur de 25 à 75µm.

Selon une autre variante, la couche de diffusion gazeuse formée comporte un évidement d'une largeur comprise entre 500 et 3000µm.

Selon encore une autre variante, la couche de diffusion gazeuse placée présente une composition sensiblement homogène.

Selon une autre variante, la couche de diffusion gazeuse placée comporte une première face dans laquelle l'évidement est formé et une deuxième face, la partie de la deuxième face à l'aplomb de l'évidement étant dans l'alignement de la partie médiane de la deuxième face.

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

-la figure 1 est une vue en coupe schématique d'un exemple de pile à combustible ;

-la figure 2 est une vue en coupe de la périphérie d'un assemblage membrane/électrodes dépourvu de couche de diffusion gazeuse ;

-la figure 3 est une vue en coupe de la périphérie d'une couche de diffusion gazeuse pouvant être intégrée dans une pile à combustible selon l'invention ;

-les figures 4 à 10 illustrent différentes étapes d'un exemple de procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'invention.

La figure 1 est une vue en coupe schématique d'un exemple de pile à combustible 1, incluant un assemblage membrane/électrodes fabriqué selon un exemple de procédé selon l'invention. La pile à combustible 1 est du type à membrane échangeuse de protons ou membrane à électrolyte polymère. Bien que non illustré, la pile à combustible 1 peut comprendre plusieurs cellules superposées. La pile à combustible 1 comprend une source de carburant alimentant en dihydrogène une entrée de chaque cellule. La pile à combustible 1 comprend également une source d'air alimentant une entrée de chaque cellule en air, contenant de l'oxygène utilisé comme oxydant. Chaque cellule comprend

également des canaux d'échappement. Chaque cellule peut également présenter un circuit de refroidissement de façon connue en soi.

Chaque cellule comprend un assemblage membrane/électrodes ou AME. Chaque assemblage membrane/électrodes comprend une couche d'électrolyte formée par exemple d'une membrane polymère 100.

L'assemblage membrane/électrodes comprend également une cathode 111 et une anode 112 placées de part et d'autre de la membrane 100. La cathode 111 et l'anode 112 sont avantageusement fixées sur cette membrane 100, par tout moyen approprié (par exemple par pressage à chaud).

La couche d'électrolyte forme une membrane semi-perméable 100 permettant une conduction protonique tout en étant imperméable aux gaz présents dans la cellule. La membrane 100 empêche également un passage des électrons entre l'anode 112 et la cathode 111.

La pile à combustible 1 comporte en outre des renforts 131 et 132 disposés à la périphérie respectivement de la cathode 111 et de l'anode 112. Les renforts 131 et 132 se superposent à la périphérie des électrodes avec un débordement sur la membrane 100, afin de limiter le phénomène de perméation de gaz à l'origine d'une détérioration de l'assemblage membrane/électrodes. Les renforts 131 et 132 sont typiquement formés à partir de films polymères et renforcent l'assemblage membrane/électrodes au niveau des arrivées de gaz et de liquide de refroidissement. Les renforts 131 et 132 facilitent également la manipulation de l'assemblage membrane/électrodes pour éviter sa détérioration. Les renforts 131 et 132 limitent également les variations dimensionnelles de la membrane 100 en fonction de la température et de l'humidité.

Chaque cellule présente des plaques de guidage d'écoulement 101 et 102, disposées en vis-à-vis respectivement de la cathode 111 et de l'anode 112. Chaque cellule présente une couche de diffusion de gaz 21 disposée entre la cathode 111 et la plaque de guidage 101. Chaque cellule présente par ailleurs une couche de diffusion de gaz 22 disposée entre l'anode 112 et la plaque de guidage 102. Deux plaques de guidage de cellules adjacentes peuvent former une plaque bipolaire, de façon connue en soi. Les plaques de guidage peuvent être formées de feuilles métalliques comportant une surface en relief définissant des canaux d'écoulement.

De façon connue en soi, durant le fonctionnement de la pile à combustible 1, de l'air s'écoule entre l'AME et la plaque de guidage 101, et du dihydrogène s'écoule entre l'AME et la plaque de guidage 102. Au niveau de l'anode 112, le dihydrogène est ionisé pour produire des protons qui traversent l'AME. Les électrons produits par cette réaction sont collectés par la plaque de guidage 101. Les électrons produits sont ensuite appliqués sur une charge électrique connectée à la pile à combustible 1 pour former un courant électrique. Au niveau de la cathode 111, 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 :

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ au niveau de l'anode ;

$4H^+ + 4e^- + O_2 \rightarrow 2H_2O$ au niveau de la cathode.

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

La figure 2 est une vue en coupe de la périphérie de l'assemblage membrane/électrodes de la pile à combustible de la figure 1. Pour des raisons de lisibilité, les couches de diffusion gazeuse ne sont pas illustrées sur cette vue.

Le renfort 131 sera détaillé par la suite, le renfort 132 pouvant présenter une structure sensiblement identique. Le renfort 131 comporte une bordure interne 134 qui recouvre la périphérie de la cathode 111. Le recouvrement de la périphérie de la cathode 111 par la bordure interne 134 s'étend avantageusement sur une largeur comprise entre 500 et 3000 µm. La bordure interne 134 est solidarisée à la cathode 111. Le renfort 131 s'étend au-delà de la périphérie de la cathode 111 et forme un débordement sur la membrane 100. Le renfort 131 est solidarisé à la membrane 100. La solidarisation du renfort 131 à la cathode 111 et à la membrane 100 peut être réalisée par tout moyen approprié, par exemple par pressage à chaud ou par impression de la cathode 111 sur le renfort 131. Le renfort 131 comporte une ouverture 133 dans sa partie médiane. L'ouverture 133 découvre ainsi la partie médiane de la cathode 111.

Les renforts 131, 132 et les électrodes 111, 112 présentent généralement des épaisseurs homogènes. Par conséquent, le recouvrement entre la bordure interne d'un renfort et la périphérie d'une électrode peut créer une légère surépaisseur locale. Cette surépaisseur peut correspondre sensiblement à l'épaisseur de l'électrode. Les électrodes 111 et 112 présentent généralement une épaisseur comprise entre 5 et 25µm. Les renforts 131 et 132 présentent généralement une épaisseur comprise entre 25 et 75µm.

La figure 3 est une vue en coupe agrandie de la périphérie d'un exemple de couche de diffusion gazeuse utilisable côté anode ou côté cathode d'une pile à combustible 1 selon l'invention.

La couche de diffusion gazeuse 21 illustrée comporte deux faces 214 et 215. La face 214 est destinée à venir en contact avec la plaque de guidage 101. La face 215 est destinée à venir en contact avec une électrode (la cathode 111 en l'occurrence), à travers l'ouverture 133 du renfort 131. La couche de diffusion

gazeuse 21 comporte un évidement 211 à sa périphérie, l'évidement 211 étant ménagé dans la face 215. La partie médiane de la face 215 forme ainsi un renflement (par rapport à l'évidement 211) traversant l'ouverture 133 du renfort 131, afin de venir en contact avec la cathode 111.

L'évidement 211 est destiné à venir à l'aplomb de la bordure interne 134 du renfort 131. Ainsi, on crée une superposition entre la bordure interne 134, en limitant ou supprimant la surépaisseur formée localement par cette superposition. A cet effet, l'évidement 211 présente avantageusement une profondeur Pr comprise entre 0,8*Epr et 1,1*Epr, avec Epr l'épaisseur du renfort 131 au niveau de sa bordure interne 134. La profondeur Pr est avantageusement comprise entre 25 et 75 µm. La couche de diffusion gazeuse 21 comporte avantageusement une épaisseur Ep comprise entre 200 et 400 µm au niveau de sa partie médiane. La largeur de l'évidement 211 est avantageusement comprise entre 500 et 3000µm. Le dimensionnement de l'évidement 211 est avangageusement réalisé de sorte que la bordure interne 134 ne s'étende pas jusqu'à la partie médiane de la face 215, ou de sorte que le renflement formé se loge à l'intérieur de l'ouverture 133.

La jonction entre l'évidement 211 et la partie médiane de la face 215 peut avantageusement présenter un chanfrein ou un rayon de raccordement.

Pour limiter les surpressions locales lors d'une éventuelle étape de pressage à chaud, la couche de diffusion gazeuse 211 présente avantageusement une face 214 dans laquelle une portion 212 est dans l'alignement d'une portion 213. La portion 212 correspond à la partie de la face 214 se trouvant à l'aplomb de l'évidement 211. La partie 213 correspond à la partie médiane de la face 214. Ainsi, le niveau de la face 214 est sensiblement homogène lors d'une étape de pressage à chaud ou lors de l'assemblage des plaques 101 et 102. Avantageusement, la face 214 est sensiblement plane. Avantageusement, la couche de diffusion gazeuse 211 comporte une composition sensiblement homogène sur toute sa surface.

Les figures 4 à 10 illustrent différentes étapes de la fabrication d'une pile à combustible 1 selon un exemple de procédé de l'invention. Le procédé décrit en référence aux figures 4 à 10 pourra être mis en œuvre côté cathode 111 et/ou côté anode 112.

La figure 4 est une vue de dessus d'un support 130 fourni. Le support 130 est avantageusement plan. Un contour prédécoupé 135 peut être réalisé dans le support 130. Le contour prédécoupé 135 sépare ainsi le support 130 entre une partie périphérique et une partie médiane.

La figure 5 est une vue de dessus du support 130 après le dépôt d'une encre électrocatalytique en phase liquide, destinée à former une électrode 110 après séchage. L'électrode 110 peut être solidifiée par tous moyens appropriés.

L'électrode 110 formée s'étend au-delà du contour prédécoupé 135. On crée ainsi une superposition entre une bordure interne de la partie périphérique et la périphérie de l'électrode 110.

Le matériau électrocatalytique présente des propriétés catalytiques adaptées pour la réaction catalytique à réaliser. Le matériau électrocatalytique peut se présenter sous la forme de particules ou de nano particules incluant des atomes métalliques. Le matériau catalyseur peut notamment comprendre des oxydes métalliques. Le matériau électrocatalytique peut être un métal tel que le platine, l'or, l'argent, le cobalt, le ruthénium.

La figure 6 est une vue en coupe d'une cellule de pile à combustible 1 formée en utilisant un support (comme renfort 131) et une cathode 111, ainsi qu'un support (comme renfort 132) et une anode 112, obtenus selon les étapes illustrées aux figures 4 et 5. À cette étape du processus de fabrication, un assemblage membrane/électrodes est réalisé en solidarisant d'une part le support/renfort 131 et la cathode 111 sur une face de la membrane 100, et en solidarisant d'autre part le support/renfort 132 et l'anode 112 sur une autre face de la membrane 100. Un renfort et une électrode peuvent ainsi être solidarisés à la membrane 100 durant une même étape de pressage à chaud.

Pour favoriser l'adhésion d'une électrode 110 à la membrane 100 lors d'une étape de pressage à chaud, la membrane 100 et l'électrode 110 comportent avantageusement un même matériau polymère. Ce matériau polymère présente avantageusement une température de transition vitreuse inférieure à la température du pressage à chaud. Le matériau polymérisable utilisé pour former ce matériau polymère pourra être le ionomère commercialisé sous la référence commerciale Nafion DE2020.

Pour une adhésion par pressage à chaud, la température du pressage à chaud est avantageusement comprise entre 100 et 130°C, et de préférence comprise entre 110 et 125°C.

La figure 7 est une vue en coupe de la cellule de pile à combustible 1 après le retrait (découpe le long des contours 135) de la partie médiane des renforts 131 et 132 respectivement, de façon à ménager leur ouverture 133. Les ouvertures 133 découvrent respectivement la partie médiane de la cathode 111 et la partie médiane de l'anode 112. On peut ainsi former des renforts à partir de supports de dépôt d'une encre électrocatalytique.

Avantageusement, à l'issue de cette étape de retrait, les renforts 131 et 132 peuvent faire l'objet de découpes d'orifices traversants à leur périphérie, par exemple pour ménager des passages d'écoulement de gaz ou de liquide de refroidissement.

La figure 8 est une vue en coupe de la cellule de pile à combustible 1 après la mise en place de couches de diffusion gazeuse 21 et 22. La couche de diffusion gazeuse 21 est ainsi placée en contact avec la partie découverte de la

cathode 111, à travers l'ouverture 133. La périphérie de la couche de diffusion gazeuse 21 recouvre la bordure interne 134 du renfort 131. La bordure interne 134 du renfort 131 vient donc se loger dans l'évidement 211 de la couche de diffusion gazeuse 21. La couche de diffusion gazeuse 22 est placée en contact avec la partie découverte de l'anode 112, à travers l'ouverture 133. La périphérie de la couche de diffusion gazeuse 22 recouvre la bordure interne 134 du renfort 132. La bordure interne 134 du renfort 132 vient donc se loger dans l'évidement 211 de la couche de diffusion gazeuse 22.

Pour obtenir la cellule de pile à combustible 1 illustrée à la figure 1, l'assemblage membrane/électrodes muni des couches de diffusion gazeuse 21 et 22 peut ensuite être inclus entre deux plaques métalliques de guidage d'écoulement 101 et 102.

Un évidement 211 peut être formé en utilisant des procédés connus de formation de filigranes dans des pâtes à papier. Une couche de diffusion gazeuse comportant un évidement 211 sous forme de filigrane peut notamment être réalisée par voie humide. La figure 9 est une vue en coupe schématique illustrant une étape d'un exemple de procédé de fabrication par voie humide d'une couche de diffusion gazeuse comportant un évidement 211.

Selon un tel procédé par voie humide, on applique une solution aqueuse 12 sur un support 31 poreux présentant une structure connue en soi. Ce support 31 est surmonté d'un relief rapporté 32 (parfois appelé galvano), définissant une forme pour l'évidement 211. La combinaison d'un support 31 et d'un relief rapporté 32 pour la formation d'une couche de diffusion gazeuse avec évidement est illustrée en vue de dessus à la figure 10. Un dispositif 34 de récupération d'eau en excès est disposé sous le support 31, et inclut par exemple un dispositif d'aspiration par dépression. Le support 31 est destiné à laisser filtrer l'eau incluse dans la solution aqueuse 12 pour conserver le reste des composants de la solution au-dessus de ce support 31.

La solution aqueuse inclut des fibres de carbone (connues en soi dans la formation de couches de diffusion gazeuse) et un matériau liant (par exemple de l'alcool de polyvinyle). La solution aqueuse 12 peut se présenter sous la forme d'une dispersion incluant les différents éléments.

Comme illustré dans l'exemple, la solution aqueuse 12 peut par exemple être appliquée par l'intermédiaire d'une buse de projection 33 mobile par rapport au support 31. En vue d'une telle application de la solution aqueuse 12, celle-ci pourra présenter une proportion massique en fibres de carbone inférieure ou égale à 0,02% (par exemple égale à 0,01%) lors de la projection. Le matériau liant peut par exemple constituer 5 à 10% de la proportion massique de la couche de diffusion gazeuse formée.

Une fois la solution aqueuse 12 appliquée sur le support 31, on laisse la majeure partie de l'eau de celle-ci s'évacuer à travers le support 31, jusqu'à obtenir un élément suffisamment solide pour permettre sa manipulation. L'élément solidifié comporte l'évidement 211 défini par la forme du relief 32. L'élément solidifié peut ensuite subir d'autres traitements tels qu'un séchage au four, un pressage, une imprégnation ou une graphitisation, jusqu'à obtenir une couche de diffusion gazeuse 21 devant être assemblée à l'intérieur de la pile à combustible 1.

L'élément solidifié peut présenter une profondeur d'évidement supérieure à celle de la couche de diffusion gazeuse formée, en particulier lorsque l'élément solidifié subit une étape de pressage. L'épaisseur du relief 32 sera avantageusement définie pour prendre en compte ces étapes ultérieures du processus. La largeur du relief sera avantageusement comprise entre 500 et 3000µm, afin de définir la largeur de l'évidement 211 à former.

REVENDICATIONS

1. Pile à combustible (1), caractérisée en ce qu'elle comprend :
-un assemblage membrane/électrodes comportant une membrane échangeuse de protons (100) et des première et deuxième électrodes (111, 112) disposées sur deux faces respectives de la membrane ;
-un renfort (131) recouvrant la périphérie de la première électrode avec un débordement sur la membrane échangeuse de protons, le renfort comportant une ouverture dans sa partie médiane ;
-une couche de diffusion gazeuse (21) placée en contact avec la première électrode à travers l'ouverture et recouvrant la bordure interne du renfort, la couche de diffusion gazeuse comportant un évidement à sa périphérie, l'évidement (211) étant disposé à l'aplomb de la bordure interne du renfort.

2. Pile à combustible (1) selon la revendication 1, dans laquelle l'évidement présente une profondeur comprise entre 0,8*Epr et 1,1*Epr, avec Epr l'épaisseur du renfort au niveau de sa bordure interne.

3. Pile à combustible (1) selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'évidement présente une profondeur comprise entre 25 et 75µm.

4. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle l'évidement présente une largeur comprise entre 500 et 3000µm.

5. Procédé de fabrication d'une pile à combustible (1), comprenant les étapes de :
-solidarisation d'un renfort, comportant une ouverture dans sa partie médiane, à une membrane échangeuse de protons et à une électrode placée contre une face de la membrane, de sorte que la bordure interne du renfort solidarisé recouvre la périphérie de l'électrode avec un débordement sur la membrane échangeuse de protons ;
-placement d'une couche de diffusion gazeuse comportant un évidement à sa périphérie, de sorte que l'évidement est disposé à l'aplomb de la bordure interne du renfort.

6. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 5, comprenant une étape de formation de l'évidement par un procédé de formation de filigrane par voie humide dans la couche de diffusion gazeuse.

7. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 6, dans lequel l'étape de formation de filigrane comprend l'application d'une

couche d'une solution aqueuse incluant des fibres de carbone et un matériau liant, et comprend la solidification des composants de la solution aqueuse pour former ladite couche de diffusion gazeuse.

8. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 7, dans lequel la couche de diffusion gazeuse formée comporte un évidement d'une profondeur de 25 à 75µm.

9. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 7 ou 8, dans lequel la couche de diffusion gazeuse formée comporte un évidement d'une largeur comprise entre 500 et 3000µm.

10. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, dans lequel la couche de diffusion gazeuse placée présente une composition sensiblement homogène.

11. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 5 à 10, dans lequel la couche de diffusion gazeuse placée comporte une première face dans laquelle l'évidement est formé et une deuxième face, la partie de la deuxième face à l'aplomb de l'évidement étant dans l'alignement de la partie médiane de la deuxième face.

Fig. 1

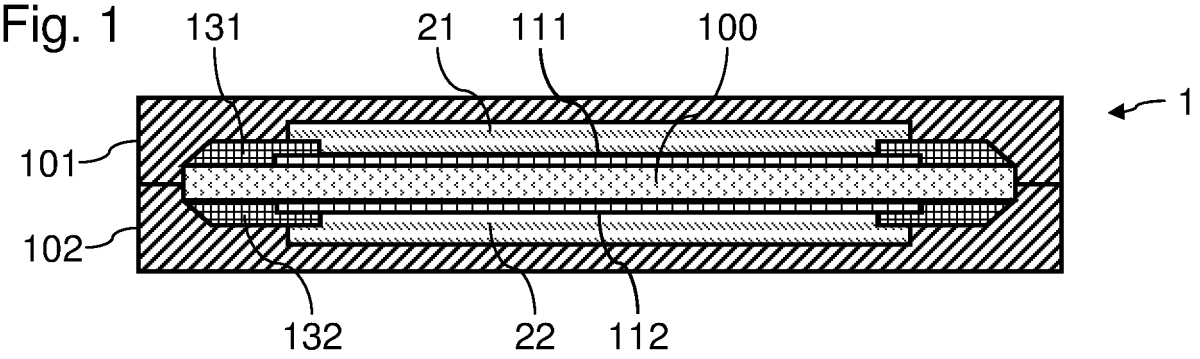


Fig. 2

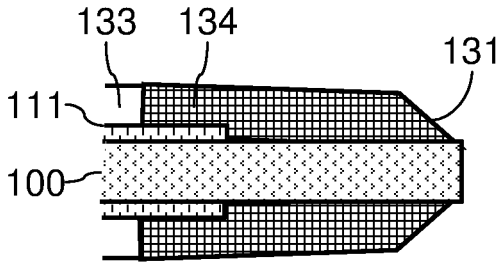


Fig. 3

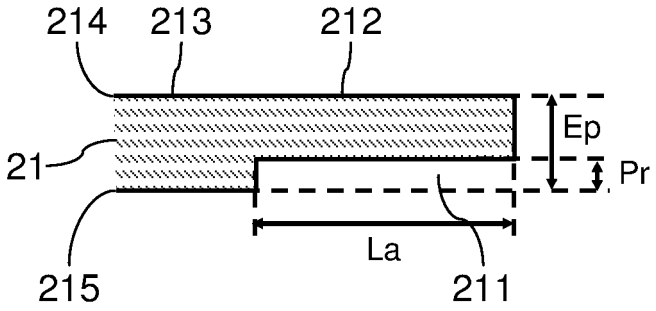


Fig. 4

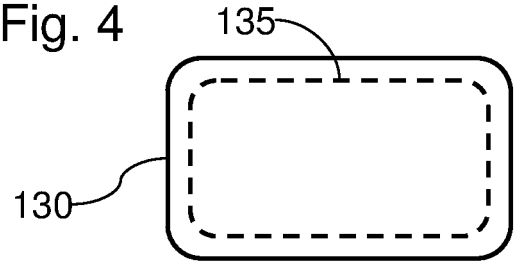


Fig. 5

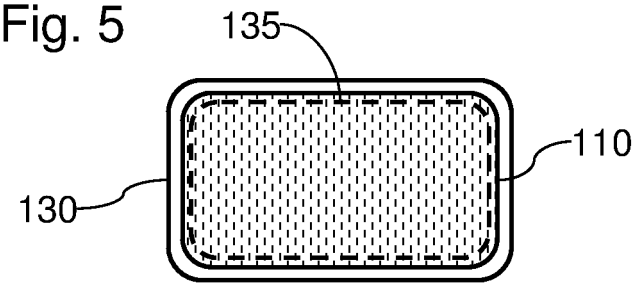


Fig. 6

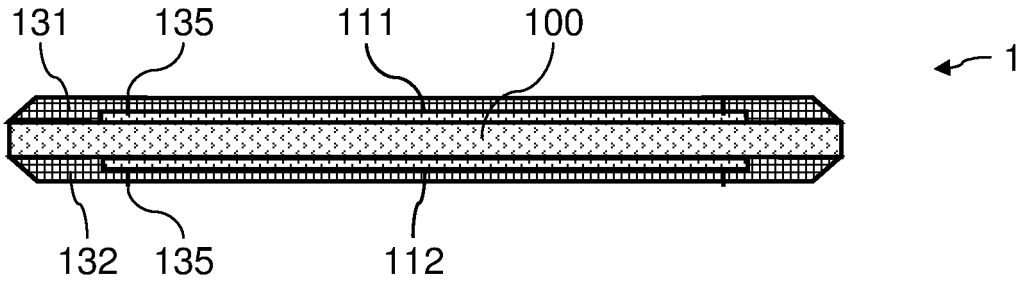


Fig. 7

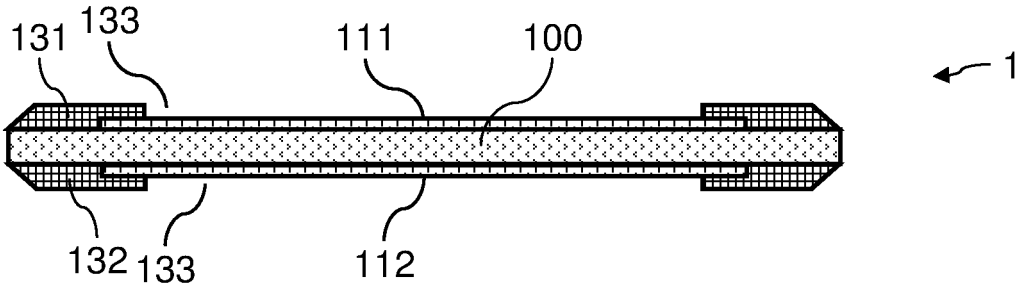


Fig. 8

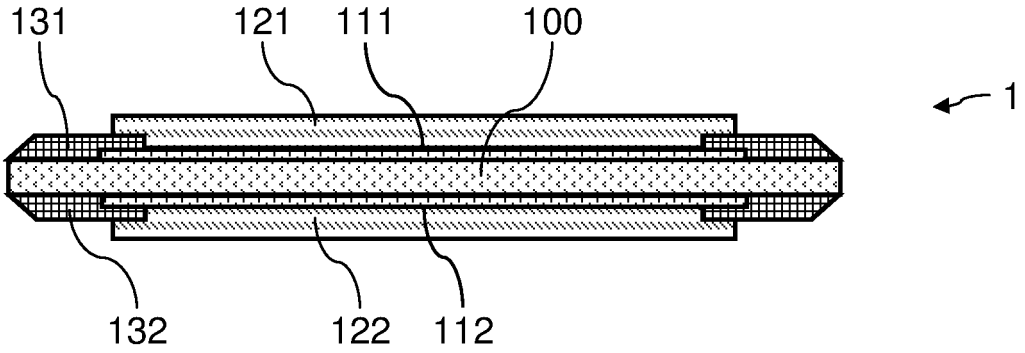


Fig. 9

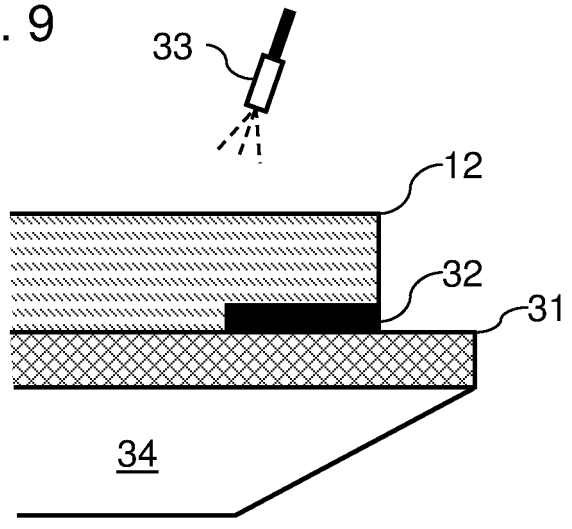
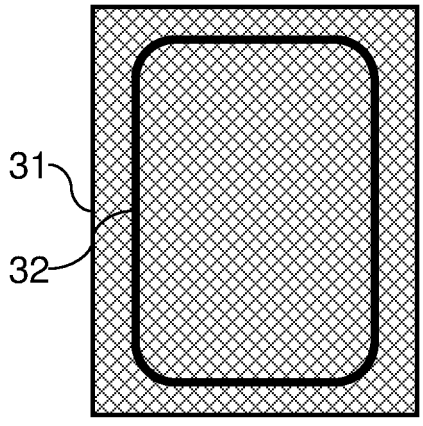


Fig. 10



RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 771806
FR 1258197

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	JP 2009 193700 A (NISSAN MOTOR) 27 août 2009 (2009-08-27) * figures 4, 21 * * alinéa [0019] * * alinéa [0025] - alinéa [0027] * * alinéa [0073] *	1-5,10, 11	H01M8/02
X	EP 2 131 429 A1 (PANASONIC CORP [JP]; ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 9 décembre 2009 (2009-12-09) * page 3, alinéa 8 - alinéa 9 * * page 4, alinéa 24 - alinéa 29 * * page 11, alinéa 55 - page 12, alinéa 60 *	1-5,11	
X	JP 2010 198903 A (TOYOTA MOTOR CORP) 9 septembre 2010 (2010-09-09) * figure 2 * * alinéa [0026] - alinéa [0027] * * alinéa [0030] - alinéa [0033] *	1-5,10, 11	
X	US 2012/141921 A1 (HAN KOOK IL [KR]) 7 juin 2012 (2012-06-07) * page 1, alinéa 12 - alinéa 13; figures 3,4 * * page 2, alinéa 26 - alinéa 27 *	1,2,5,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
A	JP 2009 245797 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 22 octobre 2009 (2009-10-22) * figures 2,5 * * alinéa [0013] - alinéa [0017] *	1-11	
A,D	US 2008/105354 A1 (JAMES RONALD L [US] ET AL) 8 mai 2008 (2008-05-08) * figure 1 * * page 2, alinéa 20 - alinéa 21 * * page 4, alinéa 35 - alinéa 36 *	1-11	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
6 juin 2013	Gamez, Agnès

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1258197 FA 771806

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 06-06-2013
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
JP 2009193700 A	27-08-2009	JP 5141281 B2	13-02-2013
		JP 2009193700 A	27-08-2009
EP 2131429 A1	09-12-2009	CN 101632192 A	20-01-2010
		EP 2131429 A1	09-12-2009
		US 2010104913 A1	29-04-2010
		WO 2008126350 A1	23-10-2008
JP 2010198903 A	09-09-2010	AUCUN	
US 2012141921 A1	07-06-2012	KR 20120063300 A	15-06-2012
		US 2012141921 A1	07-06-2012
JP 2009245797 A	22-10-2009	AUCUN	
US 2008105354 A1	08-05-2008	CN 101262063 A	10-09-2008
		DE 102007052637 A1	29-05-2008
		JP 2008124021 A	29-05-2008
		US 2008105354 A1	08-05-2008

EPO FORM P0465

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement national

FA 771806
FR 1258197

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	JP 2009 193700 A (NISSAN MOTOR) 27 août 2009 (2009-08-27) * figures 4, 21 * * alinéa [0019] * * alinéa [0025] - alinéa [0027] * * alinéa [0073] *	1-5,10, 11	H01M8/02
X	EP 2 131 429 A1 (PANASONIC CORP [JP]; ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 9 décembre 2009 (2009-12-09) * page 3, alinéa 8 - alinéa 9 * * page 4, alinéa 24 - alinéa 29 * * page 11, alinéa 55 - page 12, alinéa 60 *	1-5,11	
X	JP 2010 198903 A (TOYOTA MOTOR CORP) 9 septembre 2010 (2010-09-09) * figure 2 * * alinéa [0026] - alinéa [0027] * * alinéa [0030] - alinéa [0033] *	1-5,10, 11	
X	US 2012/141921 A1 (HAN KOOK IL [KR]) 7 juin 2012 (2012-06-07) * page 1, alinéa 12 - alinéa 13; figures 3,4 * * page 2, alinéa 26 - alinéa 27 *	1,2,5,11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
A	JP 2009 245797 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 22 octobre 2009 (2009-10-22) * figures 2,5 * * alinéa [0013] - alinéa [0017] *	1-11	
A,D	US 2008/105354 A1 (JAMES RONALD L [US] ET AL) 8 mai 2008 (2008-05-08) * figure 1 * * page 2, alinéa 20 - alinéa 21 * * page 4, alinéa 35 - alinéa 36 *	1-11	

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
6 juin 2013	Gamez, Agnès

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

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1258197 FA 771806

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 06-06-2013
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
JP 2009193700 A	27-08-2009	JP 5141281 B2	13-02-2013
		JP 2009193700 A	27-08-2009
EP 2131429 A1	09-12-2009	CN 101632192 A	20-01-2010
		EP 2131429 A1	09-12-2009
		US 2010104913 A1	29-04-2010
		WO 2008126350 A1	23-10-2008
JP 2010198903 A	09-09-2010	AUCUN	
US 2012141921 A1	07-06-2012	KR 20120063300 A	15-06-2012
		US 2012141921 A1	07-06-2012
JP 2009245797 A	22-10-2009	AUCUN	
US 2008105354 A1	08-05-2008	CN 101262063 A	10-09-2008
		DE 102007052637 A1	29-05-2008
		JP 2008124021 A	29-05-2008
		US 2008105354 A1	08-05-2008

EPO FORM P0465