

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication : 2 995 146

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 12 58200

51 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 M 8/02 (2013.01), H 01 M 8/24

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 ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public — FR.

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

73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablis-  
sment public.

74 Mandataire(s) : OPILEX Société à responsabilité limi-  
tée.

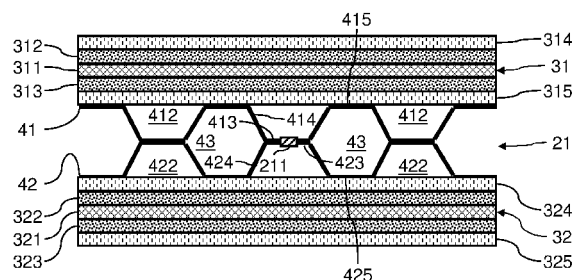
54 PILE A COMBUSTIBLE LIMITANT LE PHENOMENE DE CORROSION.

57 L'invention concerne une pile à combustible,  
comportant :

-des premier et deuxième assemblages membrane/  
électrodes (31,32); -une plaque bipolaire métallique (21)  
interposée entre les premier et deuxième assemblages mem-  
brane/électrodes, cette plaque bipolaire comprenant des  
première et deuxième feuilles métalliques (41, 42) en vis-à-  
vis des premier et deuxième assemblages membrane/élec-  
trodes et solidarisées par des soudures (211);

-une couche de diffusion gazeuse (315) interposée et  
comprimée entre le premier assemblage membrane/élec-  
trodes (31) et la plaque bipolaire (21).

La pression de contact de la couche de diffusion gazeuse (315) avec la plaque bipolaire au niveau des sou-  
dures est inférieure à sa pression de contact moyenne.



FR 2 995 146 - A1



## PILE A COMBUSTIBLE LIMITANT LE PHENOMENE DE CORROSION

L'invention concerne les piles à combustible, et en particulier les piles à combustible à membrane d'échange de protons (dites PEM pour Proton Exchange Membrane en langue anglaise).

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. Au niveau de la cathode, de l'oxygène est réduit et réagit avec les protons pour former de l'eau.

La pile à combustible peut comprendre plusieurs plaques d'écoulement, par exemple en métal, empilées les unes sur les autres. 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 plaques d'écoulement sont en contact avec des solutions très acides. Du côté de la cathode, la plaque est soumise à de l'air sous pression dans un environnement hautement oxydant. Du côté de l'anode, la plaque est en contact avec de l'hydrogène. Dans de telles conditions, les plaques métalliques

subissent des phénomènes de corrosion. La corrosion d'une plaque entraîne d'une part l'émission d'ions métalliques venant altérer le fonctionnement de la membrane électrolytique. La corrosion de la plaque entraîne d'autre part la formation d'une couche d'oxyde isolante sur le métal, ce qui augmente sa  
5 résistance de contact avec la couche de diffusion gazeuse. La résistance électrique entre la plaque d'écoulement et la couche de diffusion gazeuse est alors accrue. Ces phénomènes induisent une réduction des performances de la pile à combustible. Les plaques d'écoulement doivent donc présenter une conductivité électrique élevée tout en évitant des phénomènes d'oxydation et de  
10 corrosion.

Le développement industriel des piles à combustible implique une importante baisse des coûts de fabrication des différents composants. En particulier, les plaques d'écoulement présentent encore un coût rédhibitoire pour une utilisation à grande échelle.

15 Pour réduire le coût des plaques d'écoulement, celles-ci sont généralement formées sous forme de plaque bipolaire incluant deux plaques d'écoulement. Une solution éprouvée industriellement consiste à emboutir deux feuilles métalliques en acier inoxydable et à les assembler dos à dos par soudage laser pour former des plaques d'écoulement pour des cellules  
20 adjacentes. Les soudures sont réalisées dans le fond de canaux, les fonds des canaux des deux feuilles métalliques dos à dos étant placés en contact. Afin de réduire les coûts de fabrication, les feuilles métalliques dos à dos ont une même géométrie.

Le document US2006046130 décrit une pile à combustible destinée à  
25 limiter l'influence des variations de forces de compression sur un empilement de cellules. Les plaques bipolaires sont formées par assemblage de deux feuilles métalliques. Chaque feuille métallique présente un relief pour former des canaux d'écoulement de gaz. Une multitude de canaux adjacents s'étend selon une même direction. Deux feuilles métalliques sont assemblées en plaçant en  
30 contact le fond de certains canaux de ces feuilles, puis en réalisant des soudures dans ces fonds.

En pratique, les piles à combustible connues présentent un fonctionnement relativement hétérogène au niveau de l'assemblage membranes/électrodes. Cette hétérogénéité s'explique par divers phénomènes  
35 tels que l'évolution de l'humidité des gaz entre l'entrée et la sortie de l'assemblage membranes/électrodes. Cette hétérogénéité induit une augmentation locale de la densité de courant, favorisant la corrosion localisée du carbone. Par ailleurs, on a constaté qu'une plus grande densité de courant est présente au niveau des soudures, les soudures induisant une forte  
40 augmentation locale de conductivité. Les soudures des plaques bipolaires empilées étant le plus souvent superposées, on constate une plus forte densité

de courant à travers l'empilement au niveau d'une telle superposition de soudures.

L'invention vise notamment à résoudre cet inconvénient. L'invention vise notamment à obtenir une pile à combustible d'un coût réduit et favorisant une  
5 homogénéité de la densité de courant à travers les assemblages membranes/électrodes. L'invention porte ainsi sur une pile à combustible pile à combustible, comprenant :

- des premier et deuxième assemblages membrane/électrodes ;

- une plaque bipolaire métallique interposée entre les premier et  
10 deuxième assemblages membrane/électrodes, cette plaque bipolaire comprenant des première et deuxième feuilles métalliques en vis-à-vis des premier et deuxième assemblages membrane/électrodes et solidarisées par des soudures ;

- une couche de diffusion gazeuse interposée et comprimée entre le  
15 premier assemblage membrane/électrodes et la plaque bipolaire.

La pression de contact de la couche de diffusion gazeuse avec la plaque bipolaire au niveau des soudures est inférieure à sa pression de contact moyenne.

Selon une variante, en l'absence de compression sur la couche de  
20 diffusion gazeuse, des zones de la couche de diffusion gazeuse entourant les soudures présentent une épaisseur inférieure d'au moins 5µm par rapport à l'épaisseur moyenne de la couche de diffusion gazeuse.

Selon encore une variante, lesdites zones entourant les soudures présentent une épaisseur homogène.

25 Selon une autre variante, ladite couche de diffusion gazeuse, en l'absence de compression, comporte une première face plane et une deuxième face en relief.

Selon une autre variante, la pression de contact de la couche de diffusion gazeuse au niveau des soudures est au moins inférieure de 15% à sa pression  
30 de contact moyenne.

Selon encore une variante :

- la première feuille métallique de la plaque bipolaire comporte des surfaces en contact avec la couche de diffusion gazeuse et entre lesquelles des canaux de guidage de gaz entre la feuille et la couche de diffusion gazeuse  
35 sont ménagées ;

- lesdites soudures sont ménagées dans le fond des canaux de guidage ;et

- lesdites surfaces de la première feuille disposées de part et d'autre desdites soudures présentent une pression de contact avec la couche de  
40 diffusion gazeuse inférieure à la pression de contact moyenne entre la couche de diffusion gazeuse et la première feuille métallique.

Selon encore une autre variante, la pile comprend :

-des troisième et quatrième assemblages membrane/électrodes ;

5 -une autre plaque bipolaire métallique interposée entre les troisième et quatrième assemblages membrane/électrodes, cette plaque bipolaire comprenant des troisième et quatrième feuilles métalliques en vis-à-vis des troisième et quatrième assemblages membrane/électrodes et solidarisées par des soudures, les soudures des première et deuxième feuilles métalliques étant superposées aux soudures des troisième et quatrième feuilles métalliques ;

10 -une autre couche de diffusion gazeuse interposée et comprimée entre le troisième assemblage membrane/électrodes et l'autre plaque bipolaire, la pression de contact de l'autre couche de diffusion gazeuse au niveau des soudures étant inférieure à sa pression de contact moyenne.

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

15 -former le coeur d'une cellule électrochimique en plaçant une couche de diffusion gazeuse en contact avec une première électrode d'un assemblage membrane/électrodes comportant une membrane échangeuse de protons, ladite couche de diffusion gazeuse présentant une zone ayant une épaisseur inférieure à l'épaisseur moyenne de cette couche de diffusion gazeuse ;

20 -séparer le coeur de la cellule électrochimique formée et le coeur d'une autre cellule électrochimique, par l'intermédiaire d'une plaque bipolaire comportant deux feuilles métalliques solidarisées par des soudures, en positionnant les soudures au niveau desdites zones d'épaisseur inférieure ;

25 -comprimer ledit empilement de sorte que ladite couche de diffusion gazeuse dudit coeur de la cellule électrochimique est comprimée en contact avec la plaque bipolaire avec une pression de contact inférieure au niveau des zones d'épaisseur inférieure par rapport à sa pression de contact moyenne.

30 Selon une variante, le procédé comprend une étape préalable de fabrication de la couche de diffusion gazeuse présentant une zone d'épaisseur inférieure par un procédé de formation de filigrane par voie humide.

Selon encore une variante, l'étape de fabrication de la couche de diffusion gazeuse 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.

35 Selon une autre variante, ladite couche de diffusion gazeuse solidifiée présente une composition sensiblement homogène.

Selon encore une autre variante, la couche de diffusion gazeuse solidifiée comporte une première face plane et une deuxième face en relief.

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 :

- 5 -la figure 1 est une vue en perspective éclatée d'un exemple de pile à combustible ;
- la figure 2 est une vue en coupe de la pile à combustible de la figure 1 ;
- la figure 3 est une vue en coupe agrandie au niveau d'une soudure d'une pile à combustible selon un mode de réalisation de l'invention ;
- 10 -la figure 4 est une vue schématique de dessus de soudures illustrant un exemple de positionnement de retraits dans une couche de diffusion gazeuse ;
- la figure 5 est un exemple de diagramme permettant de déterminer l'épaisseur d'une couche de diffusion gazeuse en fonction de la compression qui lui est appliquée, pour différentes valeurs d'épaisseur initiales ;
- 15 -la figure 6 est un exemple de diagramme permettant de déduire la conductivité électrique dans l'épaisseur d'une couche de diffusion gazeuse en fonction de la contrainte de compression qui lui est appliquée ;
- la figure 7 est une vue en coupe d'une couche de diffusion gazeuse durant un exemple de procédé par voie humide de formation d'un relief par filigrane ;
- 20 -la figure 8 est une vue de dessus d'un dispositif pour la mise en œuvre d'un procédé par voie humide de formation d'un relief par filigrane.

L'invention propose une pile à combustible munie de deux assemblages membrane/électrodes et d'une plaque bipolaire métallique interposée entre ces  
25 assemblages. La plaque bipolaire comprend deux feuilles métalliques en vis-à-vis d'assemblages membrane/électrodes respectifs et solidarisées par des soudures. Une couche de diffusion gazeuse est interposée et comprimée entre un assemblage membrane/électrodes et la plaque bipolaire. La pression de contact de la couche de diffusion gazeuse avec la plaque bipolaire au niveau  
30 des soudures est inférieure à sa pression de contact moyenne. À cet effet, la couche de diffusion gazeuse au repos présente avantageusement une épaisseur au niveau des soudures inférieure à l'épaisseur moyenne de la couche de diffusion gazeuse.

Ainsi, la conductivité dans l'épaisseur de la couche de diffusion gazeuse  
35 au niveau des soudures est réduite, ce qui compense la conductivité à travers la plaque d'écoulement au niveau des soudures très supérieure à sa conductivité dans les autres zones. L'invention permet ainsi d'optimiser de façon significative l'homogénéité de la densité de courant à travers la pile à combustible (et donc d'améliorer la résistance à la corrosion et la longévité de la pile à combustible),  
40 sans nécessiter une augmentation de la densité de soudures et donc sans surcoût industriel. L'invention va à l'encontre de la démarche usuelle de

l'homme du métier d'augmenter systématiquement la conductivité des plaques bipolaires en vue d'une résistance électrique minimale.

La figure 1 est une vue en perspective éclatée schématique d'une partie  
5 d'une pile à combustible 1 selon un mode de réalisation de l'invention. La pile à combustible 1 est du type à membrane échangeuse de protons ou membrane à électrolyte polymère. La pile à combustible 1 comprend plusieurs cellules 5 superposées. La pile à combustible 1 comprend une source de carburant 110 alimentant en dihydrogène une entrée de chaque cellule 5. La pile à  
10 combustible 1 comprend également une source d'air 112 alimentant une entrée de chaque cellule en air, contenant de l'oxygène utilisé comme oxydant. Chaque cellule 5 comprend également des canaux d'échappement non illustrés. Chaque cellule 5 peut également présenter un circuit de refroidissement non illustré.

Chaque cellule 5 comprend un assemblage membrane/électrodes. La pile  
15 à combustible 1 illustrée comprend notamment des assemblages membrane/électrodes ou AME 31, 32 et 33. Les assemblages membrane/électrodes sont ici superposés et connectés électriquement en série. Chaque assemblage membrane/électrodes comprend une couche d'électrolyte formée par exemple d'une membrane polymère (respectivement 311, 321 et  
20 331 pour les assemblages 31, 32 et 33).

Un assemblage membrane/électrodes comprend également une cathode (non illustrée à la figure 1) et une anode (respectivement 312, 322 et 332 pour les assemblages 31, 32 et 33) placées de part et d'autre de l'électrolyte et fixées sur cet électrolyte.

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

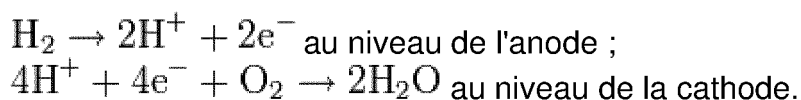
Chaque cellule 5 présente des plaques de guidage d'écoulement  
30 disposées en vis-à-vis respectivement de l'anode et de la cathode. Chaque cellule 5 présente de plus une couche de diffusion de gaz (non illustrée) disposée entre l'anode et la plaque de guidage. Chaque cellule 5 présente par ailleurs une couche de diffusion de gaz (non illustrée) disposée entre la cathode et la plaque de guidage.

35 Entre chaque couple d'AME adjacents, un couple de guides d'écoulement est disposé. Les guides d'écoulement de chaque couple sont solidaires pour former une plaque bipolaire. Ainsi, la pile à combustible 1 comporte une plaque bipolaire 21 (disposée entre les AME 31 et 32), une plaque bipolaire 22 (disposée entre les AME 32 et 33) et une plaque bipolaire 23. Chaque guide  
40 d'écoulement est formé d'une feuille métallique. La plaque bipolaire 21 comprend ainsi une feuille métallique 41 orientée vers la cathode de l'AME 31 et

une feuille métallique 42 orientée vers l'anode de l'AME 32. La feuille métallique 41 comporte une surface en relief 411 définissant des canaux d'écoulement 412. La feuille métallique 42 comporte une surface en relief définissant des canaux d'écoulement 422. Les feuilles métalliques 41 et 42 sont solidarisées par les soudures 211, 221 et 231 respectivement pour les plaques bipolaires 21, 22 et 23. Pour des raisons de lisibilité, seul un nombre réduit de soudures est illustré, ces soudures étant illustrées très schématiquement. Les soudures 211, 221 et 231 des différentes plaques bipolaires sont ici superposées dans un but de simplification industrielle. L'invention s'avère particulièrement avantageuse avec une telle superposition (selon la direction de l'empilement) des soudures de différentes plaques bipolaires de l'empilement de cellules 5. Une telle superposition de zones ayant des conductivités potentiellement élevées est susceptible d'induire des densités de courant selon la direction de l'empilement accrues localement.

De façon connue en soi, durant le fonctionnement de la pile à combustible 1, de l'air s'écoule entre les AME et les feuilles métalliques 41, et du dihydrogène s'écoule entre les AME et les feuilles métalliques 42. Un courant série s'établit ainsi à travers l'empilement de cellules 5. Au niveau des anodes, le dihydrogène est ionisé pour produire des protons qui traversent les AME. Les électrons produits par cette réaction sont collectés par une plaque 21. Les électrons produits sont ensuite appliqués sur une charge électrique connectée à la pile à combustible 1 pour former un courant électrique. Au niveau des cathodes, 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 :

25



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.

30

La figure 2 est une vue en coupe schématique de la pile à combustible 1 au niveau d'une plaque bipolaire 21. L'AME 31 comporte des couches de diffusion de gaz 314 et 315 disposées respectivement sur l'anode 312 et sur la cathode 313. L'AME 32 comporte des couches de diffusion de gaz 324 et 325 disposées respectivement sur l'anode 322 et sur la cathode 323. Les couches de diffusion de gaz 314 et 324 servent à diffuser du dihydrogène vers leur anode respective. Les couches de diffusion de gaz 315 et 325 servent à diffuser du dioxygène vers leur cathode respective. La couche de diffusion gazeuse 315 est interposée et comprimée entre la feuille métallique 41 de la plaque bipolaire 21 et la cathode 313 de l'AME 31. La couche de diffusion gazeuse 324 est

40

interposée et comprimée entre la feuille métallique 42 de la plaque bipolaire 21 et l'anode 322 de l'AME 32.

La feuille métallique 41 présente un relief dans lequel sont formés des canaux d'écoulement 412 successifs, s'étendant selon une direction  
5 longitudinale. Les canaux d'écoulement 412 sont répartis selon une direction transversale. La feuille métallique 42 présente un relief dans lequel sont formés des canaux d'écoulement 422 successifs, s'étendant selon une direction longitudinale. Les canaux d'écoulement 422 sont répartis selon une direction transversale. Les canaux d'écoulement 412 et 422 sont avantageusement  
10 superposés. Les feuilles métalliques 41 et 42 ainsi accolées définissent avantageusement entre elles un circuit d'écoulement 43 pour du liquide de refroidissement. Les canaux d'écoulement 412 sont délimités par des fonds 413, des flancs 414 et des crêtes 415. De façon similaire, les canaux d'écoulement 422 sont délimités par des fonds 423, des flancs 424 et des crêtes 425. Les  
15 fonds 413 et 423 sont disposés en contact pour minimiser la résistance de contact entre les feuilles métalliques 41 et 42. Les crêtes 415 et 425 forment des zones de contact respectivement avec les couches de diffusion gazeuse 315 et 324. Dans la plaque bipolaire 21, les soudures 211 sont ménagées localement dans le fond 413 et 423 de certains canaux d'écoulement. Dans un  
20 souci de simplification les entrées et sorties ménagées dans les feuilles métalliques 41 et 42 pour communiquer avec les canaux d'écoulement 412 et 422 ne sont pas illustrées.

La figure 3 est une vue en coupe agrandie au niveau d'une soudure 211  
25 entre les feuilles métalliques 41 et 42. Les couches de diffusion gazeuse 315 et 324 sont ici illustrées au repos, c'est-à-dire en l'absence de compression entre leur assemblage membrane/électrodes et la plaque bipolaire 21. Les couches de diffusion gazeuse 315 et 324 sont conçues pour qu'après assemblage de la pile à combustible 1 et serrage de l'empilement de cellules 5, leur pression de  
30 contact au niveau des soudures 211 soit inférieure à leur pression de contact moyenne. La pression de contact moyenne d'une couche de diffusion gazeuse avec une plaque bipolaire peut être calculée en divisant l'effort de contact entre la couche de diffusion gazeuse et la plaque bipolaire par la surface de contact entre cette couche de diffusion gazeuse et cette plaque bipolaire.  
35 Avantagement, la pression de contact de la couche de diffusion gazeuse au niveau des soudures 211 est au moins inférieure de 15 % à sa pression de contact moyenne.

À cet effet, les couches de diffusion gazeuse 315 et 324 comportent des  
40 zones 316 et 326 respectivement, disposées au niveau des soudures 211. Les zones 316 et 326 sont disposées à l'aplomb des soudures 211. L'épaisseur des

zones 316 et 326 est inférieure à l'épaisseur moyenne de leur couche de diffusion gazeuse. Ainsi, lors de la compression liée au serrage de l'empilement de la pile à combustible 1, les zones 316 et 326 seront soumises à une déformation moindre et donc à une pression de contact réduite avec la plaque bipolaire 21 et les assemblages AME. Les zones 316 et 326 présentent typiquement une épaisseur inférieure de 5  $\mu\text{m}$  par rapport à l'épaisseur moyenne de leur couche de diffusion gazeuse. Ces zones 316 et 326 présentent ici une épaisseur homogène. Les couches de diffusion gazeuse 316 et 326 comportent avantageusement, en l'absence de compression, une première face plane et une deuxième face en relief délimitant respectivement les zones 316 et 326. En l'occurrence, la face en relief est placée en contact avec un assemblage membrane/électrodes, cependant on peut également placer la face en relief en contact avec la plaque bipolaire 21.

Les zones 316 et 326 s'étendent latéralement jusqu'à des canaux d'écoulement adjacents 412 et 422 respectivement. Les zones 316 et 326 sont ainsi respectivement en contact avec les crêtes 415 et 425 disposées de part et d'autre des soudures 211.

Comme illustré à la figure 4, les zones de moindre pression de contact 316 entourent les soudures 211. Les soudures 211 sont ici ménagées de façon répartie longitudinalement dans un canal d'écoulement 412. Les soudures 211 sont ici réalisées localement sous la forme d'une série de points de soudure rapprochés.

Au stade de la conception, on peut déterminer la différence d'épaisseur au repos entre les zones 316 et l'épaisseur moyenne ou nominale d'une couche de diffusion gazeuse, cette différence d'épaisseur permettant après montage d'obtenir une pression inférieure au niveau des soudures, et ainsi de compenser la conductivité supérieure des soudures.

À cet effet, on peut déterminer au préalable :

-une loi permettant de déduire l'épaisseur de la couche de diffusion gazeuse en fonction de sa pression de contact, et en fonction de son épaisseur au repos. Cette loi peut par exemple être déterminée lors de tests de déformation effectués avec le matériau de la couche de diffusion gazeuse. Dans l'exemple détaillé par la suite, une telle loi est définie par l'intermédiaire d'un abaque tel que celui illustré à la figure 5. Pour différentes épaisseurs au repos de la couche de diffusion gazeuse, cet abaque fournit l'épaisseur  $E_p$  de cette couche pour différentes pressions de contact  $C$  ;

-une loi permettant de déduire la conductivité dans l'épaisseur de la couche de diffusion gazeuse en fonction de la pression de contact qui lui est appliquée. Cette loi peut par exemple être déterminée lors de tests de conductivité effectués en compression, avec le matériau de la couche de

diffusion gazeuse. Dans l'exemple détaillé par la suite, une telle loi est définie par l'intermédiaire d'un diagramme tel que celui illustré à la figure 6. Ce diagramme fournit la conductivité électrique dans l'épaisseur  $Co$  de la couche de diffusion gazeuse pour différentes pressions de contact  $C$ .

5

Un exemple de dimensionnement peut être le suivant : on suppose que la résistance de contact entre les feuilles métalliques 41 et 42 est de  $0,06\Omega$  alors que la résistance des soudures 211 est sensiblement nulle. Par conséquent, le dimensionnement des zones 316 a pour objectif d'ajouter  $0,06\Omega$  au niveau des

10 soudures 211.

On suppose que l'on souhaite une pression moyenne de contact de 1 MPa pour la couche de diffusion gazeuse et que celle-ci présente une épaisseur de  $200\ \mu\text{m}$  sous cette pression. On suppose que l'on souhaite une épaisseur identique de  $200\ \mu\text{m}$  pour les zones 316. On suppose que les zones 316

15 formeront deux contacts géométriques rectangulaires de  $2,5$  par  $5\ \text{mm}$  chacun avec les crêtes disposées de part et d'autre des soudures.

La résistance  $R$  au niveau des soudures peut s'exprimer de la façon suivante :

$R=L/(Co*S)$ , avec  $L$  l'épaisseur au niveau de la zone 316,  $S$  la surface de

20 contact de la zone 316, et  $Co$  sa conductivité dans son épaisseur.

En consultant le diagramme de la figure 6, on constate qu'une couche de diffusion gazeuse comprimée à 1 MPa présente une conductivité de  $135\ \text{S/m}$ . Ainsi, une zone 316 comprimée à 1 MPa présenterait une résistance de  $0,06\Omega$ . Comme on souhaite ajouter une résistance de  $0,06\Omega$  à cette valeur, il faut

25 déterminer la pression de contact permettant d'obtenir une résistance de  $0,12\Omega$ . On déduit du diagramme de la figure 6 qu'une pression de  $0,6\ \text{MPa}$  fournit une conductivité approximative de  $68\ \text{S/m}$ , permettant d'obtenir une telle valeur de résistance.

On peut ensuite extrapoler l'épaisseur au repos nécessaire pour la zone

30 316 à partir de l'abaque de la figure 5. On peut ainsi noter qu'une couche de diffusion gazeuse ayant une épaisseur au repos de  $240\ \mu\text{m}$  présente une pression de contact de 1 MPa avec une épaisseur de  $200\ \mu\text{m}$ . On cherche ensuite quelle courbe correspond à une couche de diffusion gazeuse présentant une même épaisseur sous une pression de contact de  $0,6\ \text{MPa}$ . La courbe
35 recherchée correspond à une couche de diffusion gazeuse présentant une épaisseur au repos de  $230\ \mu\text{m}$ . On en déduit donc que la zone 316 doit être ménagée avec une épaisseur réduite de  $10\ \mu\text{m}$  par rapport à une épaisseur nominale de  $240\ \mu\text{m}$ .

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

Les figures 7 et 8 illustrent un exemple de procédé de fabrication de couches de diffusion gazeuse avec des zones de moindre épaisseur. Une moindre épaisseur locale peut être obtenue en utilisant des procédés connus de formation de filigranes à partir de suspensions fibreuses. Une couche de diffusion gazeuse comportant des zones de moindre épaisseur sous forme de filigrane peut notamment être réalisée par voie humide.

Selon un tel procédé par voie humide, on applique (comme illustré à la figure 7) une solution aqueuse 12 sur un support 51 poreux présentant une structure connue en soi. Ce support 51 est surmonté d'un relief rapporté 52 (parfois appelé galvano), définissant des zones de moindre épaisseur dans la couche de diffusion gazeuse à fabriquer. La combinaison d'un support 51 et d'un relief rapporté 52 pour la formation d'une telle couche de diffusion gazeuse est illustrée en vue de dessus à la figure 8. Un dispositif 54 de récupération d'eau en excès est disposé sous le support 51, et inclut par exemple un dispositif d'aspiration par dépression. Le support 51 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 51.

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 53 mobile par rapport au support 51. 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 51, on laisse la majeure partie de l'eau de celle-ci s'évacuer à travers le support 51, jusqu'à obtenir un élément suffisamment solide pour permettre sa manipulation. L'élément solidifié comporte une zone amincie dont l'épaisseur est définie par la forme du relief 52. L'élément solidifié peut ensuite subir d'autres traitements tels qu'un séchage au four ou un pressage, jusqu'à obtenir une couche de diffusion gazeuse devant être assemblée à l'intérieur de la pile à combustible 1. On réalise avantageusement une couche de diffusion gazeuse présentant une composition sensiblement homogène.

Un procédé de fabrication par voie humide permet en particulier d'obtenir une couche de diffusion gazeuse présentant une première face plane (à la rugosité près du matériau de la couche de diffusion gazeuse) et une deuxième face en relief.

5

Concernant les soudures des feuilles métalliques 41 et 42, leur densité est essentiellement définie par la résistance mécanique souhaitée de la liaison entre les feuilles 41 et 42 d'une plaque bipolaire. Cette densité de soudures est avantageusement comprise entre 0,1 et 1 soudures par cm<sup>2</sup>. La densité de  
10 soudure peut également être définie par un rapport entre la surface de soudure et la section de la plaque bipolaire. Les soudures réalisées peuvent être ponctuelles, rectilignes ou curvilignes avec des croisements.

Les feuilles métalliques 41 et 42 sont avantageusement réalisées en acier inoxydable, matériau très courant et adapté à de nombreux procédés de  
15 transformation industriels largement répandus. Le relief des feuilles métalliques 41 et 42, notamment les canaux d'écoulements 412 et 422, est par exemple généré par emboutissage ou estampage de feuilles métalliques plates. Les feuilles métalliques 41 et 42 des différentes plaques bipolaires peuvent être identiques, afin d'accroître l'effet d'échelle dans les composants destinés à la  
20 fabrication de la pile à combustible 1.

**REVENDEICATIONS**

1. Pile à combustible, comprenant :
  - des premier et deuxième assemblages membrane/électrodes (31,32) ;
- 5 -une plaque bipolaire métallique (21) interposée entre les premier et deuxième assemblages membrane/électrodes, cette plaque bipolaire comprenant des première et deuxième feuilles métalliques (41, 42) en vis-à-vis des premier et deuxième assemblages membrane/électrodes et solidarisées par des soudures (211) ;
- 10 -une couche de diffusion gazeuse (315) interposée et comprimée entre le premier assemblage membrane/électrodes (31) et la plaque bipolaire (21) ; caractérisée en ce que la pression de contact de la couche de diffusion gazeuse (315) avec la plaque bipolaire au niveau des soudures est inférieure à sa pression de contact moyenne.
- 15
2. Pile à combustible (1) selon la revendication 1, dans laquelle, en l'absence de compression sur la couche de diffusion gazeuse (315), des zones de la couche de diffusion gazeuse entourant les soudures (211) présentent une épaisseur inférieure d'au moins 5µm par rapport à l'épaisseur moyenne de la
- 20 couche de diffusion gazeuse.
3. Pile à combustible (1) selon la revendication 2, dans laquelle lesdites zones (316) entourant les soudures présentent une épaisseur homogène.
- 25
4. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite couche de diffusion gazeuse (21), en l'absence de compression, comporte une première face plane et une deuxième face en relief.
- 30
5. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la pression de contact de la couche de diffusion gazeuse (315) au niveau des soudures (211) est au moins inférieure de 15% à sa pression de contact moyenne.
- 35
6. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle :
  - la première feuille métallique (41) de la plaque bipolaire (21) comporte des surfaces (415) en contact avec la couche de diffusion gazeuse (315) et entre lesquelles des canaux de guidage de gaz entre la feuille et la couche de
  - 40 diffusion gazeuse (315) sont ménagées ;
  - lesdites soudures (211) sont ménagées dans le fond (413) des canaux de guidage ; et

-lesdites surfaces (415) de la première feuille disposées de part et d'autre desdites soudures présentent une pression de contact avec la couche de diffusion gazeuse inférieure à la pression de contact moyenne entre la couche de diffusion gazeuse et la première feuille métallique.

5

7. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant :

-des troisième et quatrième assemblages membrane/électrodes ;

10 -une autre plaque bipolaire métallique interposée entre les troisième et quatrième assemblages membrane/électrodes, cette plaque bipolaire comprenant des troisième et quatrième feuilles métalliques en vis-à-vis des troisième et quatrième assemblages membrane/électrodes et solidarisées par des soudures, les soudures des première et deuxième feuilles métalliques étant superposées aux soudures des troisième et quatrième

15

feuilles métalliques ;  
-une autre couche de diffusion gazeuse interposée et comprimée entre le troisième assemblage membrane/électrodes et l'autre plaque bipolaire, la pression de contact de l'autre couche de diffusion gazeuse au niveau des soudures étant inférieure à sa pression de contact moyenne.

20

8. Procédé de fabrication d'une pile à combustible (1) comprenant les étapes de :

-former le coeur d'une cellule électrochimique (5) en plaçant une couche de diffusion gazeuse (315) en contact avec une première électrode d'un assemblage membrane/électrodes comportant une membrane échangeuse de protons (100), ladite couche de diffusion gazeuse présentant une zone (316) ayant une épaisseur inférieure à l'épaisseur moyenne de cette couche de diffusion gazeuse ;

25

-séparer le coeur de la cellule électrochimique formée et le coeur d'une autre cellule électrochimique, par l'intermédiaire d'une plaque bipolaire comportant deux feuilles métalliques solidarisées par des soudures, en positionnant les soudures au niveau desdites zones d'épaisseur inférieure ;

30

-comprimer ledit empilement de sorte que ladite couche de diffusion gazeuse (315) dudit coeur de la cellule électrochimique est comprimée en contact avec la plaque bipolaire avec une pression de contact inférieure au niveau des zones d'épaisseur inférieure par rapport à sa pression de contact moyenne.

35

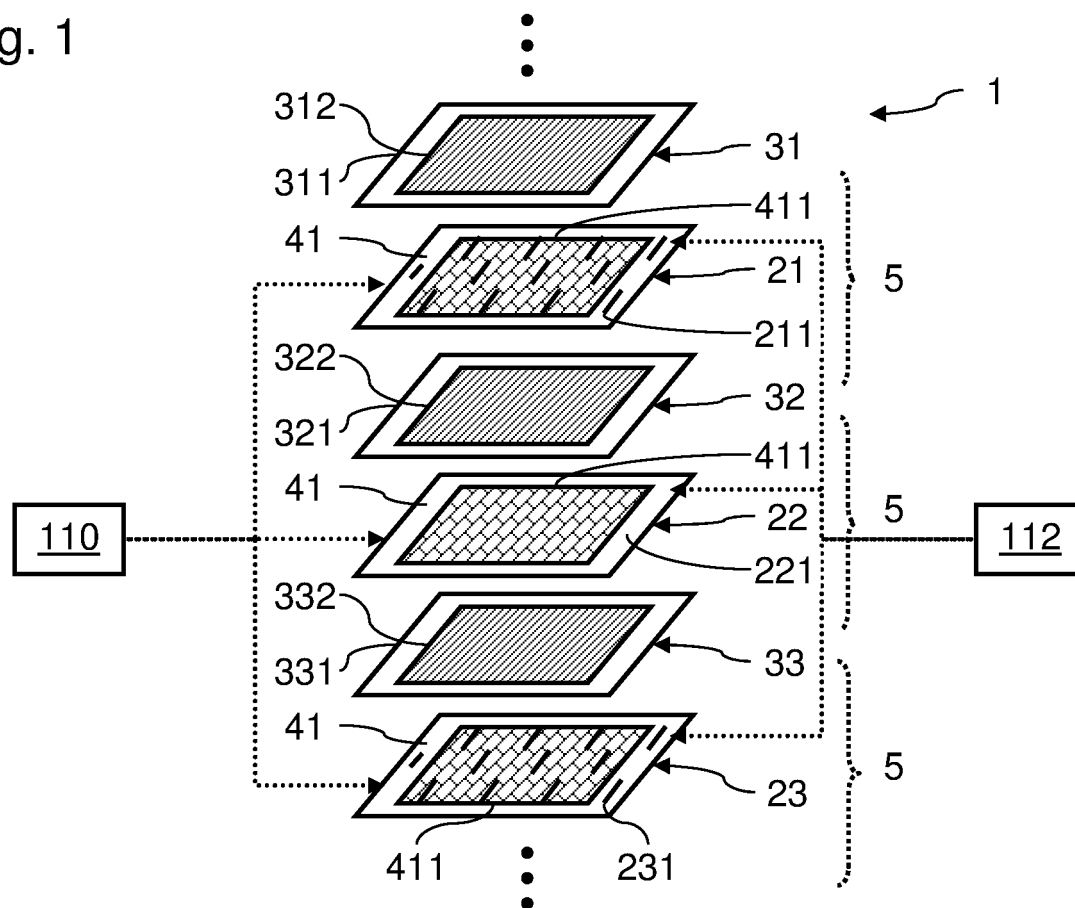
9. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 8, comprenant une étape préalable de fabrication de la couche de diffusion gazeuse (315) présentant une zone d'épaisseur inférieure par un procédé de formation de filigrane par voie humide.

40

- 5 10. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon la revendication 9, dans lequel l'étape de fabrication de la couche de diffusion gazeuse (315) 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.
- 10 11. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans lequel ladite couche de diffusion gazeuse solidifiée présente une composition sensiblement homogène.
- 15 12. Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans lequel la couche de diffusion gazeuse solidifiée comporte une première face plane et une deuxième face en relief.

1/4

Fig. 1



2/4

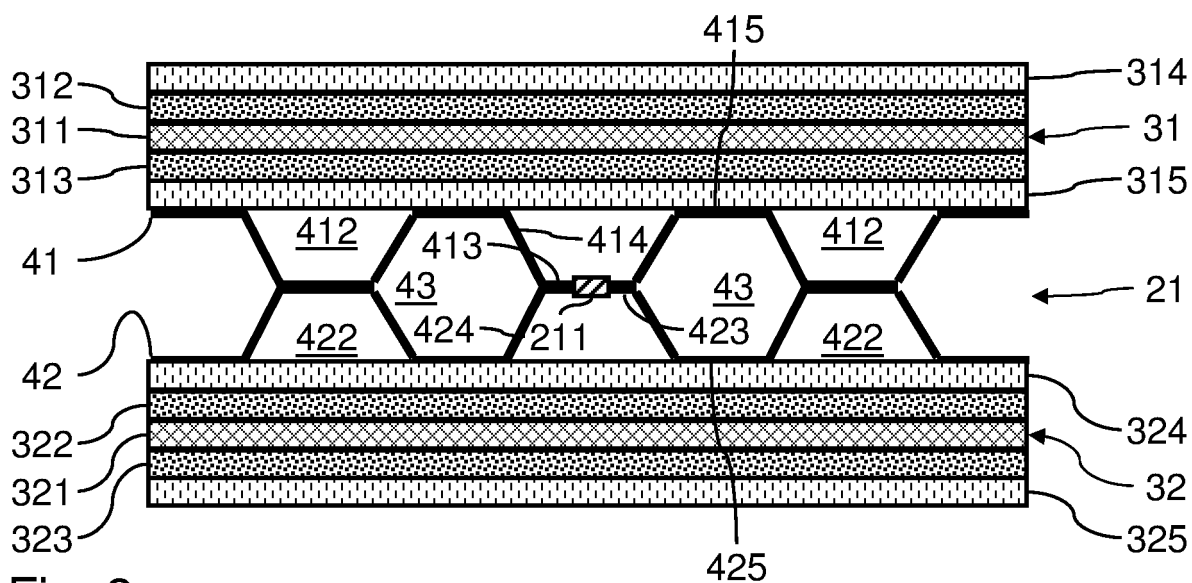


Fig. 2

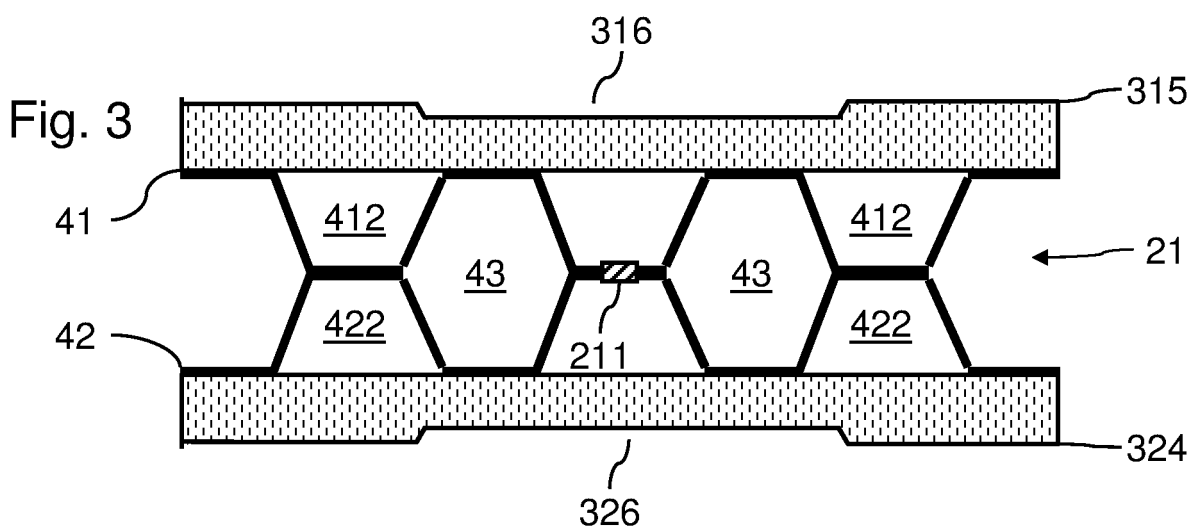
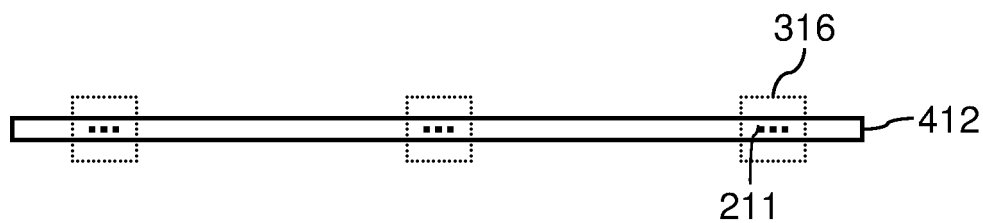


Fig. 4



3/4

Fig. 5

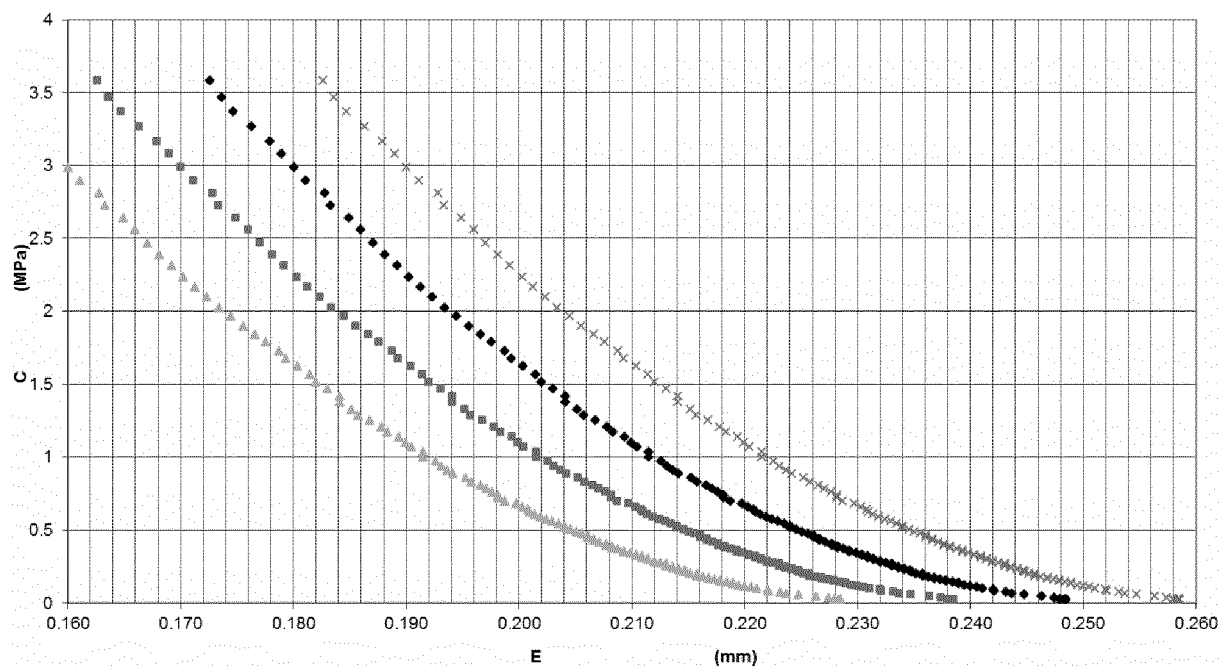
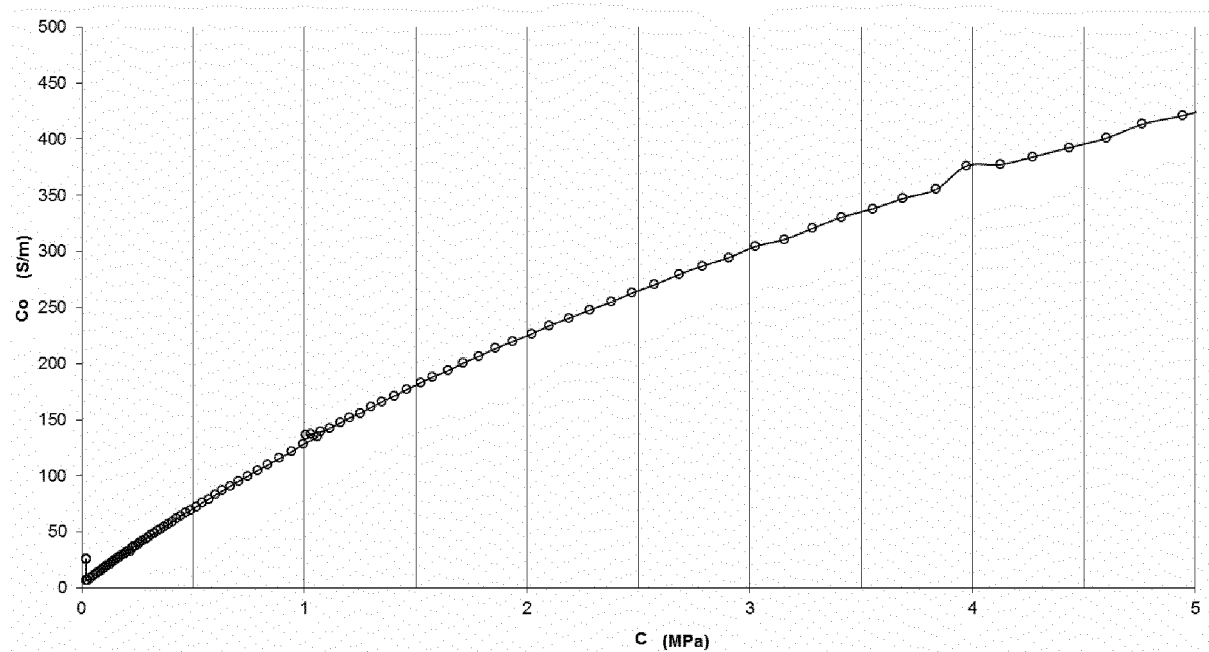


Fig. 6



4/4

Fig. 7

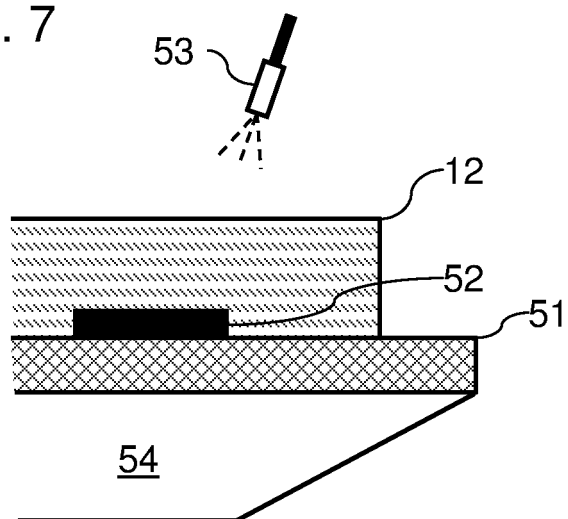
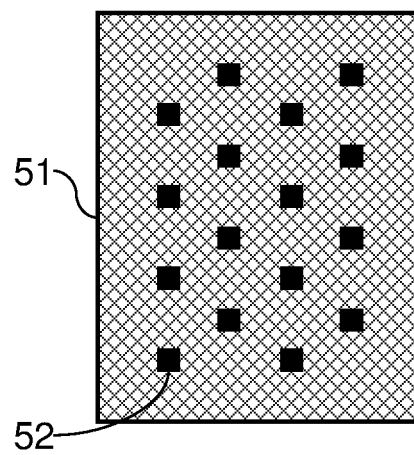


Fig. 8





**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

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

N° d'enregistrement  
national

FA 771808  
FR 1258200

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		
A	JP 2008 293744 A (HONDA MOTOR CO LTD) 4 décembre 2008 (2008-12-04) * page 2, alinéa 11 - alinéa 14 * * page 4, alinéa 28 - alinéa 31; figures 2-6 *	1-12	H01M8/02 H01M8/24
A	WO 2009/043600 A1 (REINZ DICHTUNG GMBH [DE]; GAUGLER BERND [DE]; SCHLEIER CHRISTIAN [DE];) 9 avril 2009 (2009-04-09) * page 2, alinéa 5 - page 3, alinéa 2 * * page 4, alinéa 4 - alinéa 7 * * page 7, alinéa 9 - page 8, alinéa 2 *	1-12	
A	US 2008/292916 A1 (NEWMAN KEITH E [US] ET AL) 27 novembre 2008 (2008-11-27) * page 2, alinéa 20 - alinéa 21 * * page 3, alinéa 30 - alinéa 34 * * page 4, alinéa 37 *	1-12	
A	WO 2006/016462 A1 (NISSAN MOTOR [JP]; YOSHIZAWA KOUDAI) 16 février 2006 (2006-02-16) * page 2, ligne 8 - ligne 29 * * page 7, ligne 24 - page 8, ligne 17 *	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
E	WO 2012/163842 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; VINCENT REMI [FR]; POIROT-CROUVEZI) 6 décembre 2012 (2012-12-06) * le document en entier *	1-12	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 juillet 2013		Gamez, Agnès	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date	
autre document de la même catégorie		de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1258200 FA 771808**

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 **16-07-2013**

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 2008293744	A	04-12-2008	AUCUN	
-----				
WO 2009043600	A1	09-04-2009	CA 2701366 A1	09-04-2009
			CN 101816089 A	25-08-2010
			DE 102007048184 B3	22-01-2009
			JP 2010540776 A	24-12-2010
			WO 2009043600 A1	09-04-2009
-----				
US 2008292916	A1	27-11-2008	CN 101312249 A	26-11-2008
			DE 102008024478 A1	11-12-2008
			US 2008292916 A1	27-11-2008
-----				
WO 2006016462	A1	16-02-2006	CA 2575016 A1	16-02-2006
			EP 1759432 A1	07-03-2007
			JP 2006049226 A	16-02-2006
			US 2008038609 A1	14-02-2008
			WO 2006016462 A1	16-02-2006
-----				
WO 2012163842	A1	06-12-2012	FR 2976128 A1	07-12-2012
			WO 2012163842 A1	06-12-2012
-----				