

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 12.11.14.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.05.16 Bulletin 16/19.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR.

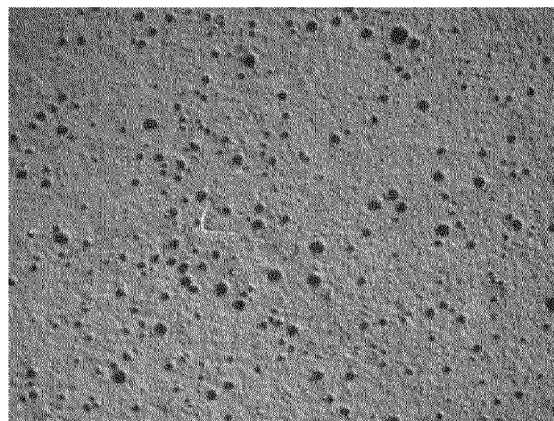
⑦② Inventeur(s) : JABBOUR LARA, SCHRODER
MAXIME et VINCENT REMI.

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

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HECKE Société anonyme.

⑤④ PROCEDE DE REALISATION D'UNE COUCHE DE DIFFUSION DE GAZ.

⑤⑦ Procédé de réalisation d'une couche de diffusion de
gaz, comprenant les étapes successives suivantes :
- fournir une encre contenant au moins des éléments so-
lides à base de carbone, un solvant et un agent filmogène,
- déposer l'encre sur un substrat par une technique d'im-
pression, de manière à former un film,
- fritter le film à une température comprise entre 200°C
et 500°C, de manière à former la couche de diffusion de
gaz.



Procédé de réalisation d'une couche de diffusion de gaz.

Domaine technique de l'invention

5

L'invention est relative à un procédé de réalisation d'une couche de diffusion de gaz.

10 État de la technique

Les piles à combustible comprennent, classiquement, une membrane électrolytique échangeuse de cations, chaque face de la membrane étant recouverte d'une couche de catalyseur. Chaque couche de catalyseur est en
15 contact avec une couche de diffusion de gaz, aussi appelée couche de diffusion. Les couches de diffusion sont, finalement, entourées par les plaques bipolaires.

Chaque ensemble composé d'une couche de catalyseur et d'une couche de diffusion forme une électrode. Les couches de catalyseur peuvent être, par
20 exemple, déposées sur les couches de diffusion de gaz par des techniques d'impression, du type sérigraphie, ou encore impression au pochoir (US 2004/0023105).

Les couches de diffusion de gaz (ou GDL pour « gas diffusion layer ») jouent un
25 rôle essentiel quant au fonctionnement de la pile à combustible. Elles permettent le transport et l'évacuation des produits et/ou réactifs au sein de la pile, favorisent le passage du courant et également servent de support mécanique à l'ensemble. La structure des couches de diffusion influence donc significativement les performances électrochimiques des piles.

Les candidats les plus prometteurs pour réaliser les couches de diffusion de gaz sont les matériaux à base de fibres de carbone, et notamment les papiers ou tissus de carbone.

- 5 Les couches de diffusion de gaz sont généralement formées par tissage, par voie humide ou encore par voie sèche (« Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, volume 3, Chap. 46). Chacune de ces voies nécessite un traitement thermique à des températures d'au moins 1000°C sous vide ou en présence de gaz inerte.
- 10 Il est recommandé de travailler à des températures supérieures à 1200°C et à 2000°C pour, respectivement, carboniser et réaliser une graphitisation du matériau, pour permettre la carbonisation et/ou la graphitisation et ainsi conférer au papier de carbone ses propriétés finales (densité, résistivité électrique, résistance à la traction).
- 15 Par exemple, pour réaliser une couche de diffusion sous la forme d'un papier de carbone, ce document décrit un procédé comprenant, dans un premier temps, la formation d'une dispersion contenant des fibres de carbone et un liant tel que le PVA. La dispersion contient au moins 0,01% massique de fibres de carbone. Puis la dispersion est insérée dans une tête d'injection qui permet de déposer
- 20 ladite dispersion sur un substrat.
- Le film ainsi formé est ensuite recouvert d'une résine thermodurcissable. L'ensemble est ensuite moulé par compression puis durci à 175°C sous des pressions de l'ordre de 500kPa. Après moulage, le papier est, finalement, recuit à des températures d'au moins 1000°C
- 25
- Cependant, ces étapes de recuit à haute température nécessitent des équipements spéciaux et entraîne des coûts de production élevés.

Objet de l'invention

L'invention a pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur et, en particulier, de proposer un procédé de réalisation de couches de diffusion de gaz, facile à mettre en œuvre, industrialisable et peu coûteux.

Cet objet est atteint par un procédé de réalisation d'une couche de diffusion de gaz, comprenant les étapes successives suivantes :

- fournir une encre contenant au moins des éléments solides à base de carbone, un solvant et un agent filmogène,
- déposer l'encre sur un substrat par une technique d'impression, de manière à former un film,
- fritter le film à une température comprise entre 200°C et 500°C, de manière à former la couche de diffusion de gaz.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente un cliché obtenu par microscopie optique d'une couche de diffusion de gaz, obtenue selon un mode de réalisation du procédé de l'invention,
- la figure 2 représente un cliché obtenu par microscopie optique d'une couche de diffusion de gaz, obtenue selon un procédé de l'art antérieur,
- la figure 3 représente les courbes courant-tension des couches de diffusion de gaz des figures 1 et 2.

Description d'un mode de réalisation préférentiel de l'invention

Le procédé de réalisation d'une couche de diffusion de gaz, comprend les étapes successives suivantes :

- 5 - fournir une encre contenant au moins des éléments solides à base de carbone, un solvant et un agent filmogène,
- déposer l'encre sur un substrat par une technique d'impression, de manière à former un film,
- fritter le film à une température comprise entre 200°C et 500°C, de
- 10 manière à former la couche de diffusion de gaz.

Contrairement aux procédés de l'art antérieur, ce procédé est réalisé à des températures inférieures à 1000°C et, encore plus particulièrement, à des températures inférieures à 500°C.

- 15 Le procédé permet de s'affranchir des étapes de carbonisation/graphitisation, ce qui permet, non seulement, de simplifier le procédé, mais également, de réduire les coûts de production.

Encore plus préférentiellement, l'étape de frittage est réalisée à des températures comprises entre 300°C et 400°C. Ces températures permettent

- 20 de fritter le matériau composite formant le film et d'obtenir une couche de diffusion mécaniquement stable.

Par un matériau composite, on entend un matériau formé d'au moins deux matériaux différents. Un de ces matériaux joue le rôle de renfort, il s'agit des éléments solides à bases de carbone, et un autre matériau joue le rôle de

- 25 matrice, il s'agit de l'agent filmogène.

Préférentiellement, l'étape de frittage est réalisée à pression ambiante. Par pression ambiante, on entend une pression de l'ordre de 100kPa.

Le frittage est, avantageusement, réalisé sous air. Le procédé ne nécessite pas d'équipements spéciaux.

Les éléments à base de carbone permettent de conférer, à la couche de diffusion de gaz finale, ses propriétés de conductivité électrique. Ils permettent également de déterminer sa structure (porosité, densité, etc).

Avantageusement, le procédé d'élaboration utilise des éléments à base de carbone présentant des dimensions inférieures au millimètre. Le film final obtenu présentera ainsi une épaisseur relativement faible. Par relativement faible, on entend une épaisseur inférieure à 1mm.

Préférentiellement, les éléments à base de carbone sont choisis parmi les particules de carbone, les nanotubes de carbone, les fibres de carbone ou un mélange de ceux-ci. Les éléments à base de carbone peuvent être formés, par exemple, d'un mélange de particules de carbone et de fibres de carbone.

Selon un mode de réalisation particulier, l'encre peut contenir en plus des fibres métalliques, permettant à moindre coût de modifier la structure et/ou les propriétés physico-chimiques du matériau.

15

Préférentiellement, l'encre contient au moins des fibres de carbone.

Les fibres de carbone peuvent être élaborées en phase vapeur (ou VGCF pour « Vapor Grown Carbon Fiber ») ou encore elles peuvent être réalisées à partir de précurseur à base de polyacrylonitrile (PAN). Avantageusement, les fibres de carbone de type VGCF sont plus petites et plus fines que les fibres de carbone à base de PAN.

Encore plus préférentiellement, l'encre contient au moins des fibres de carbone broyées. Les fibres de carbone broyées proviennent, avantageusement, de fibres de carbone recyclées, ce qui permet de valoriser des fibres ayant déjà servies au moins une première fois et de réduire d'autant plus les coûts d'élaboration.

Par fibre broyée, on entend une fibre d'une longueur inférieure à 500 μ m. Préférentiellement, les fibres broyées ont une longueur moyenne de l'ordre de 100 μ m. Ces fibres permettent de former une encre homogène, contrairement, aux fibres de carbone standards d'une longueur supérieure à 1mm. La présence de fibres de carbone standard, dans l'encre, tend à former des floccs.

Préférentiellement, le pourcentage massique de fibres de carbone broyées est compris entre 5% et 75%, et, encore plus préférentiellement, entre 50% et 60%. Le pourcentage massique total est calculé à partir de l'ensemble des éléments contenus dans l'encre, hormis le solvant, i.e. le pourcentage massique total correspond à la somme des pourcentages massiques des différents composés formant l'encre, le solvant n'étant pas pris en compte dans ce calcul.

Selon un mode de réalisation préférentiel, les éléments à base de carbone sont formés par un mélange de fibres de carbone broyées et de fibres de carbone élaborées en phase vapeur (ou VGCF pour « Vapor Grown Carbon Fiber »).

Préférentiellement, le pourcentage massique de fibres de carbone élaborées en phase vapeur est compris entre 0% et 75% massique.

Dans le cas où le pourcentage massique de fibres de carbone élaborées en phase vapeur est de 0%, l'encre contient uniquement des fibres de carbone broyées.

Dans le cas où ce pourcentage massique est strictement supérieur à 0%, les éléments à base de carbone sont formés par un mélange de fibres broyées et de fibres de carbone élaborées en phase vapeur.

Ces gammes de pourcentage permettent de former des couches de diffusion de gaz présentant une faible résistivité.

L'encre comprend au moins un solvant. Il permet, avantageusement, de dissoudre le liant dans l'encre et d'obtenir ainsi une composition homogène.

Le solvant peut être de l'eau ou un solvant organique.

Préférentiellement, le solvant est de l'eau.

L'agent filmogène joue le rôle de liant entre les différents éléments. L'agent filmogène est un élément polymère, naturel ou synthétique,

Préférentiellement, l'agent filmogène est choisi parmi le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyéthylène (PE), le polyfluorure de vinyle (PVF), le polyfluorure de vinylidène (PVDF).

L'agent filmogène permet de garantir la tenue mécanique du film final et son hydrophobicité. En augmentant la quantité d'agent filmogène, la tenue mécanique du film final, i.e. la tenue mécanique de la couche de diffusion de gaz, ainsi que son hydrophobicité sont augmentées.

- 5 Préférentiellement, le pourcentage massique de l'agent filmogène contenu dans l'encre est compris entre 5% et 30%. Ceci permet de former une couche de diffusion présentant une bonne conductivité et une bonne résistance mécanique.

- 10 Préférentiellement, l'encre contient un agent régulateur de viscosité. Cet agent permet de réguler la viscosité de l'encre. La viscosité de l'encre est, avantageusement, comprise entre 300cP et 800cP à 20°C.

L'agent régulateur de viscosité est choisi parmi les celluloses, les dérivés de cellulose et l'alcool polyvinylique.

- 15 Préférentiellement, l'agent régulateur de viscosité est choisi parmi la méthylcellulose (MC), la carboxyméthylcellulose (CMC) ou l'alcool polyvinylique (PVA).

Préférentiellement, le pourcentage massique de l'agent régulateur de viscosité contenu dans l'encre est compris entre 5% et 15% massique. L'encre présente

- 20 une viscosité suffisante pour former un dépôt homogène, et les têtes d'injection des dispositifs de dépôt ne seront pas bouchées.

Préférentiellement, l'encre contient un agent dispersant, aussi appelé surfactant. L'agent dispersant permet de faciliter la dispersion des éléments à

25 base de carbone. L'agent dispersant est un tensio-actif non-ionique ou un tensio-actif anionique ou cationique. Préférentiellement, le tensio-actif est non-ionique.

L'agent dispersant est, préférentiellement, du polyéthylène glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phényl éther, de formule brute $(C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n)$, aussi

- 30 connu sous le nom Triton® X-100.

Préférentiellement, le pourcentage massique de l'agent dispersant contenu dans l'encre est compris entre 0,01% et 2%.

Avant d'être déposée sur le substrat, l'encre est, avantageusement, dispersée à l'aide d'un mélangeur.

Le dépôt de l'encre, sur le substrat, est réalisé par une technique d'impression. L'utilisation d'une technique d'impression et, plus particulièrement, d'une technique d'impression haute vitesse permet d'augmenter la productivité.

Le dépôt peut être réalisé par couchage, par un procédé de dépôt dit « rouleau à rouleau » (« roll to roll » en anglais) ou encore par sérigraphie.

De plus, il est possible, avec ce procédé mettant en oeuvre une technique de dépôt par impression, de réaliser des multicouches intégrant dans un même film, par exemple, la couche de diffusion de gaz et la couche active. Il suffit d'ajouter à la suspension les éléments catalytiques.

Après dépôt, le film obtenu est, avantageusement, séché à l'air libre, afin d'éliminer toute trace résiduelle de solvant. Un recuit à une température inférieure à 100°C peut être envisagé pour faciliter l'élimination du solvant.

Après le dépôt de l'encre sur un support, et avant l'étape de frittage, le procédé comprend une étape de séparation du film obtenu et du substrat. Avantageusement, la séparation est réalisée par voie mécanique.

Selon ce mode de réalisation, le substrat est un substrat dit temporaire.

Selon un autre mode de réalisation, le substrat pourrait être un substrat définitif.

Le procédé va maintenant être décrit au moyen de l'exemple donné ci-dessous à titre illustratif seulement et non limitatif.

L'encre a été élaborée en mélangeant les composés du tableau suivant :

Composé	Poids sec (g)	% massique
Méthyle Cellulose (MC) 1.15%	0,46	9,8
Fibres de carbone élaborées en phase vapeur	2,42	51,9
Fibres de carbone recyclées et broyées	1,04	22,3
Surfactant non ionique (Triton X-100)	0,01	0,2
Polytétrafluoroéthylène (PTFE) 60%	0,74	15,8

Le Triton X-100 est utilisé pur, i.e. il n'est pas dilué avant d'être ajouté dans l'encre. Les pourcentages indiqués pour la MC et le PTFE correspondent aux extraits secs de MC et de PTFE.

L'encre a été dispersée dans un mélangeur pendant 30 minutes à 6000 tour/min.

Puis l'encre a été déposée sur un substrat temporaire à l'aide d'un couteau. L'épaisseur du film déposé est de 700 μ m. Le film a été séché à 80°C.

- 10 Après séparation du film avec le substrat, le film est recuit à 350°C pendant 2h afin de former la couche de diffusion de gaz finale.

Ces traitements thermiques ont été réalisés à pression ambiante, c'est-à-dire à une pression de l'ordre de 1bar.

- 15 La couche de diffusion de gaz obtenue a été observée au microscope électronique en balayage (figure 1). La couche de diffusion présente une structure homogène.

La figure 2 représente un cliché obtenu, également, au microscope électronique en balayage d'une couche de diffusion de gaz obtenue par un procédé conventionnel nécessitant un recuit à 1100°C.

- 20

La figure 3 représente des courbes dites courant-tension pour ces deux couches. La couche de diffusion obtenue selon le procédé (courbe A) présente de meilleures performances électrochimiques que la couche de diffusion obtenue selon le procédé classique (courbe B).

Le procédé utilisé permet d'obtenir des couches de diffusion homogène structurellement et présentant de bonnes performances électrochimiques. Le procédé est applicable à grande échelle.

Revendications

1. Procédé de réalisation d'une couche de diffusion de gaz, comprenant les étapes successives suivantes :

- 5 - fournir une encre contenant au moins des éléments solides à base de carbone, un solvant et un agent filmogène,
- déposer l'encre sur un substrat par une technique d'impression, de manière à former un film,
- fritter le film à une température comprise entre 200°C et 500°C, de
10 manière à former la couche de diffusion de gaz.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les éléments solides à base de carbone sont choisis parmi les particules de carbone, les nanotubes de carbone, les fibres de carbone ou un mélange de ceux-ci.

15

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'encre contient au moins des fibres de carbone broyées et en ce que le pourcentage massique de fibres de carbone broyées est compris entre 5% et 75%, le pourcentage massique total étant calculé à partir de l'ensemble des éléments contenus dans
20 l'encre, hormis le solvant.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que les éléments solides à base de carbone sont formés par un mélange de fibres de carbone broyées et de fibres de carbone élaborées en phase vapeur.

25

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'agent filmogène est choisi parmi le PTFE, le PE, PVF, le PVDF.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en
30 ce que l'encre contient un agent régulateur de viscosité.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent régulateur de viscosité est choisi parmi les celluloses, les dérivés de cellulose et l'alcool polyvinylique.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'encre contient un agent dispersant.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent dispersant est du polyéthylène glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phényl éther.

10

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le procédé comprend une étape de séparation du film et du substrat, avant l'étape de frittage.

15 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape de frittage est réalisée à une température comprise entre 300°C et 400°C.

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'étape de frittage est réalisée sous air.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'étape de frittage est réalisée à une pression de l'ordre de 100kPa.

25

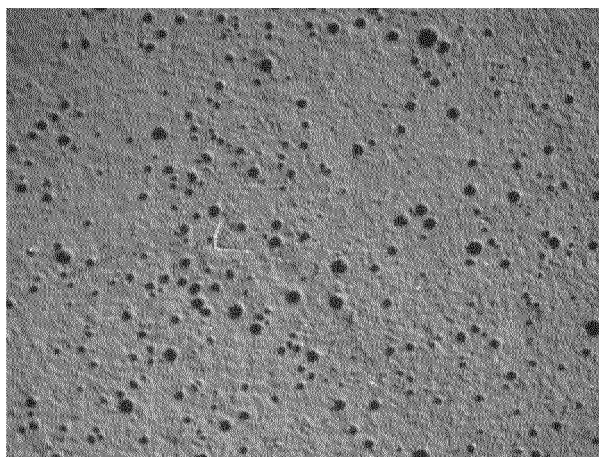


Figure 1

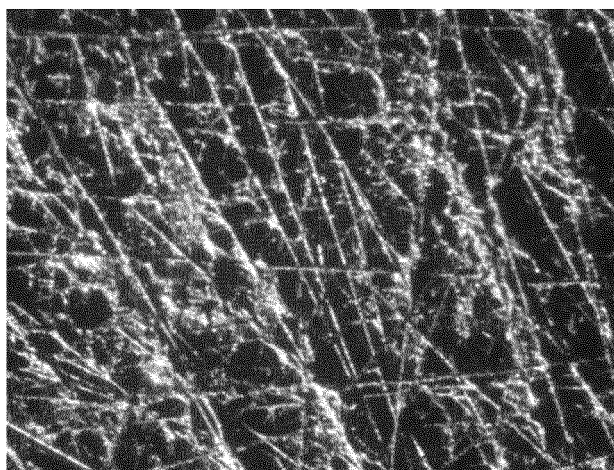


Figure 2

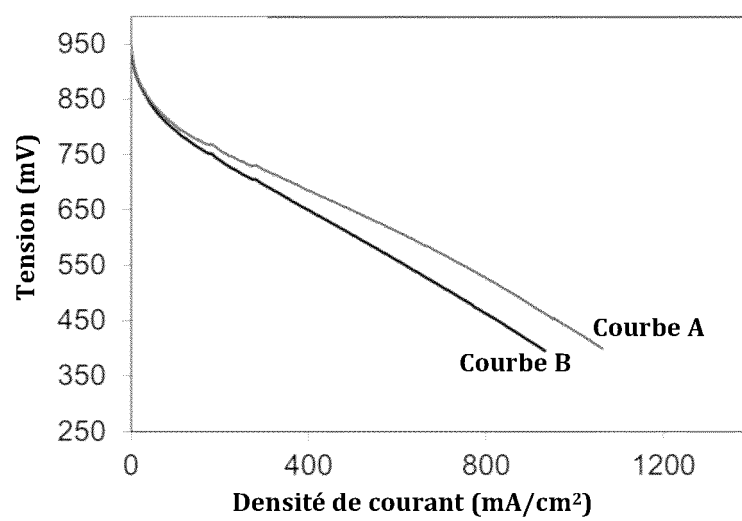


Figure 3



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 802343
FR 1460878

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	EP 1 365 464 A2 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 26 novembre 2003 (2003-11-26) * exemple 1 *	1,2,5,6, 11-13	H01M4/88 B05D7/00
X	US 2009/011308 A1 (LEE EUN-SOOK [KR] ET AL) 8 janvier 2009 (2009-01-08) * exemple 1 *	1,2,5-9, 11-13	
Y		3,4	
X	US 2009/098440 A1 (HODGKINSON ADAM JOHN [GB] ET AL) 16 avril 2009 (2009-04-16) * exemple 1 *	1,2,5-8, 10-13	
Y	US 2010/003400 A1 (TANUMA TOSHIHIRO [JP]) 7 janvier 2010 (2010-01-07) * alinéas [0126], [0129], [0130], [0136], [0139], [0140] *	3,4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juillet 2015		Koessler, Jean-Luc	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1460878 FA 802343

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 **01-07-2015**

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
EP 1365464	A2	26-11-2003	AUCUN	

US 2009011308	A1	08-01-2009	CN 101411016 A	15-04-2009
			KR 20070079424 A	07-08-2007
			US 2009011308 A1	08-01-2009
			WO 2007089119 A1	09-08-2007

US 2009098440	A1	16-04-2009	CA 2640226 A1	09-08-2007
			CN 101379641 A	04-03-2009
			EP 1979970 A1	15-10-2008
			JP 2009525576 A	09-07-2009
			KR 20080090488 A	08-10-2008
			US 2009098440 A1	16-04-2009
			WO 2007088396 A1	09-08-2007

US 2010003400	A1	07-01-2010	CN 101617424 A	30-12-2009
			JP 5208773 B2	12-06-2013
			US 2010003400 A1	07-01-2010
			WO 2008093802 A1	07-08-2008
