

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 22.12.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 27.06.25 Bulletin 25/26.

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 :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : DAKROUB Ghadi, MASKROT Hicham
et DELACROIX Timothée.

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

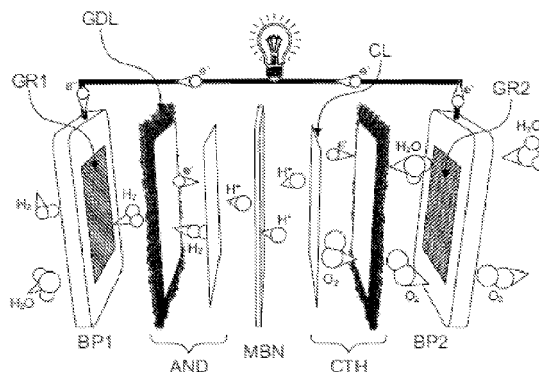
74 Mandataire(s) : GEVERS & ORES.

54 Pile à combustible à plaque bipolaire munie d'une grille et procédé de fabrication associé.

57 TITRE : Pile à combustible à plaque bipolaire munie
d'une grille et procédé de fabrication associé

L'invention concerne une pile à combustible comprenant
une première plaque bipolaire (BP1) munis de canaux, une
première électrode (AND) agencée en vis-à-vis des canaux
de la première plaque bipolaire, une deuxième plaque bipo-
laire (BP2) munie de canaux, une deuxième électrode
(CTH) agencée en vis-à-vis des canaux de la deuxième
plaque bipolaire et, une membrane (MBN) à échange de
protons, centrale, agencée entre la première électrode
(AND) et la deuxième électrode (CTH) caractérisé en ce que
la pile à combustible comprend au moins une grille (GR1,
GR2) agencée sur l'une de la première plaque bipolaire
(BP1) ou de la deuxième plaque bipolaire (BP2). L'invention
concerne également un procédé de fabrication associé.

Figure pour l'abrégé : Figure 2



Description

Titre de l'invention : Pile à combustible à plaque bipolaire munie d'une grille et procédé de fabrication associé.

Domaine technique de l'invention

[0001] L'invention se rapporte au domaine de la production d'énergie par électrolyse et plus spécifiquement à la conversion d'énergie par pile à combustible.

Arrière-plan technique

[0002] La PEMFC (pour « Proton Exchange Membrane Fuel Cells » en anglais à savoir une pile à combustible à membrane électrolyte polymère) est une pile à combustible qui contient plusieurs composantes assemblées symétriquement de part et d'autre d'une membrane MBN centrale, comme le montre la [Fig.1].

[0003] De chaque côté de la membrane MBN, la PEMFC comporte une plaque bipolaire PB1, PB2 munie de canaux CNX qui visent à faire circuler et distribuer un gaz réactif (H_2, O_2) vers le centre de la pile. La plaque bipolaire BP1, BP2 sert également à collecter les électrons produits par la réaction se produisant dans la pile. La PEMFC comprend également une couche GDL de diffusion de gaz, agencée en vis-à-vis des canaux de la plaque bipolaire BP, réalisée en un matériau (extrêmement) poreux pour permettre cette diffusion vers l'intérieur de la pile. La PEMFC comprend aussi une couche CL de catalyseur qui est généralement composée de nanoparticules de platine électrochimiquement actives pour favoriser la réaction chimique. L'association d'une couche GDL de diffusion de gaz et d'une couche CL de catalyseur forme une électrode de la PEMFC où se déroule selon le cas, soit la réaction d'oxydation (ROH) de l'hydrogène (anode, AND), soit la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) (cathode, CTH). Finalement, au centre de la PEMFC, la membrane MBN est une membrane à échange de protons, laquelle membrane ne transporte que des protons - tandis que les électrons récupérés traversent un circuit électrique externe pour produire de l'électricité. La membrane est en vis-à-vis de chaque couche CL de catalyseur d'une électrode.

[0004] On rassemble ci-dessous les principales réactions prenant place au sein de la PEMFC.

1. Oxydation (anode) :

[0005] $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (ROH)

1. Réduction (cathode) :

[0006] $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ (ORR)

1. Réaction globale :

[0007] $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \text{électricité} + \text{chaleur}$

[0008] On cherche constamment à améliorer les performances d'une pile à combustible, en particulier leur rendement.

[0009] Aussi, un objectif de l'invention est de proposer une pile à combustible présentant des performances améliorées, en particulier en termes de rendement.

Résumé de l'invention

[0010] Pour résoudre l'objectif précité, l'invention propose une pile à combustible comprenant une première plaque bipolaire munie de canaux, une première électrode agencée en vis-à-vis des canaux de la première plaque bipolaire, une deuxième plaque bipolaire munie de canaux, une deuxième électrode agencée en vis-à-vis des canaux de la deuxième plaque bipolaire et, une membrane à échange de protons, centrale, agencée entre la première électrode et la deuxième électrode caractérisé en ce que la pile à combustible comprend au moins une grille recouvrant les canaux de la première plaque bipolaire ou les canaux de la deuxième plaque bipolaire.

[0011] Par ce biais, on améliore la distribution des gaz réactifs vers le centre de la pile à combustible.

[0012] La pile à combustible selon l'invention pourra comprendre l'une au moins des caractéristiques additionnelles suivantes, prises seules ou en combinaison :

- la pile à combustible comprend une première grille recouvrant les canaux de la première plaque bipolaire et une deuxième grille recouvrant les canaux de la deuxième plaque bipolaire ;
- ladite au moins une grille est une grille présentant une structure diamant ;
- ladite au moins une grille est une grille présentant une structure nid d'abeille ;
- ladite au moins une grille est réalisée en un acier inoxydable recouvert d'or, ou en graphite.

[0013] L'invention propose également un procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'invention, ledit procédé comprenant une étape de fabrication additive pour fabriquer ladite au moins une grille.

[0014] Dans le procédé selon l'invention, la fabrication additive pourra être faite par fusion laser sur lit de poudre, par exemple la fusion sélective par laser ou le frittage sélectif par laser.

Brève description des figures

[0015] D'autres objets et caractéristiques de l'invention apparaîtront plus clairement dans la description qui suit, faite en référence aux figures annexées, dans lesquelles :

[0016] La [Fig.2] représente une PEMFC conforme à l'invention, selon une vue éclatée ;

[0017] Les [Fig. 3a] et [Fig. 3b] représentent, respectivement, une plaque bipolaire selon l'art antérieur et une plaque bipolaire conforme à l'invention;

- [0018] Les [Fig. 4a], [Fig. 4b] et [Fig. 4c] représentent, respectivement, une vue en coupe dans un premier plan d'une plaque bipolaire munie de sa grille, d'une vue de face de cette même plaque bipolaire permettant donc de visualiser la grille de face, et d'une vue en coupe dans un deuxième de cette même plaque au niveau de la grille ;
- [0019] La [Fig.5] représente, en trois dimensions, une cellule élémentaire d'une grille à structure diamant;
- [0020] La [Fig.6] représente, selon une vue de face, une grille à structure nid d'abeille ;
- [0021] La [Fig.7] représente des courbes de polarisation pour une pile à combustible selon l'art antérieur d'une part et pour une pile à combustible selon un exemple de réalisation conforme à l'invention d'autre part.

Description détaillée de l'invention

- [0022] L'invention concerne une pile à combustible (PEMFC) comprenant une première plaque bipolaire BP1 munis de canaux destinés à faire circuler un gaz réactif, une première électrode AND (anode) agencée en vis-à-vis des canaux de la première plaque bipolaire, une deuxième plaque bipolaire BP2 également munie de canaux destinés à faire circuler un gaz réactif, une deuxième électrode CTH (cathode) agencée en vis-à-vis des canaux de la deuxième plaque bipolaire BP2 et une membrane MBN à échange de protons, centrale, agencée entre la première électrode AND et la deuxième électrode CTH.
- [0023] Par ailleurs, la pile à combustible selon l'invention comprend en outre au moins une grille GR1, GR2 recouvrant les canaux de la première plaque bipolaire BP1 ou les canaux de la deuxième plaque bipolaire BP2 (cf. [Fig. 3b]).
- [0024] On pourra se référer à la [Fig.2] pour avoir une représentation d'une pile à combustible conforme à l'invention.
- [0025] Avantageusement, la pile à combustible selon l'invention comporte une première grille GR1 recouvrant à la fois les canaux de la première plaque bipolaire BP1 et une deuxième grille GR2 recouvrant les canaux de la deuxième plaque bipolaire BP2.
- [0026] Avantageusement également, ladite au moins une grille GR1, GR2 est une grille avec une architecture de type diamant. Lorsque qu'une grille GR1, GR2 est prévue pour chaque plaque bipolaire PB1, PB2 de la pile à combustible, elles peuvent être toutes deux être réalisées avec une structure diamant.
- [0027] Une structure diamant est représentés sur les figures 4a, 4b et 4c.
- [0028] Elle sera décrite plus amplement à l'appui de ces figures dans le cadre de l'exemple de réalisation qui sera présenté.
- [0029] Toutefois, il convient de noter que la présence d'une grille va induire de manière générale une meilleure distribution des gaz et une meilleure collection des électrons (surface de collection augmentée avec la grille), et se traduire finalement par un

meilleur rendement. Dans le cas particulier d'une grille à structure diamant, la surface spécifique est particulièrement élevée car la structure diamant présente des orifices selon différentes directions de l'espace.

[0030] Par ailleurs, on peut prévoir une cellule élémentaire pour la structure diamant présentant des dimensions comprises entre 1 et 3mm et des brins de dimensions comprises entre 200 et 600 microns. Sur la [Fig.5], qui représente en tridimensionnel une cellule élémentaire d'une structure diamant, on fournit le cas (exemple) d'une cellule élémentaire avec des dimensions de l'ordre de 1mm et un brin de 200 microns (dimensions transversales).

[0031] Bien entendu, dans le but d'améliorer les performances d'une pile à combustible, une grille à structure diamant n'est pas la seule option. D'autres structures peuvent être envisagées pour la grille. Ainsi, à titre d'autre exemple, il est possible d'envisager qu'une grille GR1, GR2 avec une structure de type nid d'abeille. C'est ce qui a été représenté sur la [Fig.6], selon une vue de face (plan YZ) d'une plaque bipolaire. Sur la [Fig.6], une cellule élémentaire en nid d'abeille fait typiquement 1mm et un brin typiquement 200 microns. Plus généralement, on peut prévoir une cellule élémentaire du nid d'abeille présentant des dimensions comprises entre 1 et 3mm et des brins de dimensions comprises entre 200 et 600 microns. Nous sommes donc ici pour la structure nid d'abeille sur un dimensionnement similaire à celui de la structure diamant.

[0032] Par ailleurs, la ou chaque grille GR1, GR2 peut être réalisée en un acier inoxydable, par exemple de type 316L, recouvert d'or (avec une couche d'accroche par exemple faite en chrome), ou en un autre matériau comme le graphite. L'objectif est d'avoir un matériau constitutif de la grille qui est bon conducteur électrique. En particulier, dans le cas d'un acier inoxydable, comme une couche d'oxyde se forme généralement en surface, on effectue un polissage pour enlever la couche d'oxyde et on dépose de l'or en couche mince (qui ne s'oxyde pas en apportant par ailleurs une résistance de contact tout à fait négligeable) autour de l'acier inoxydable. Dans le cas du graphite, le matériau peut rester en l'état sans dépôt de couche mince additionnelle.

[0033] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une pile à combustible (PEMFC) selon l'invention comprenant une étape de fabrication additive pour fabriquer ladite au moins une grille. La fabrication additive peut s'effectuer avec une technique de fusion laser sur lit de poudre (« Laser Powder Bed Fusion » selon la terminologie anglo-saxonne, parfois défini avec son acronyme L-PBF dans la littérature), par exemple la fusion sélective par laser (SLM) ou le frittage sélectif par laser (SLS).

[0034] Nous allons maintenant présenter un exemple concret de réalisation.

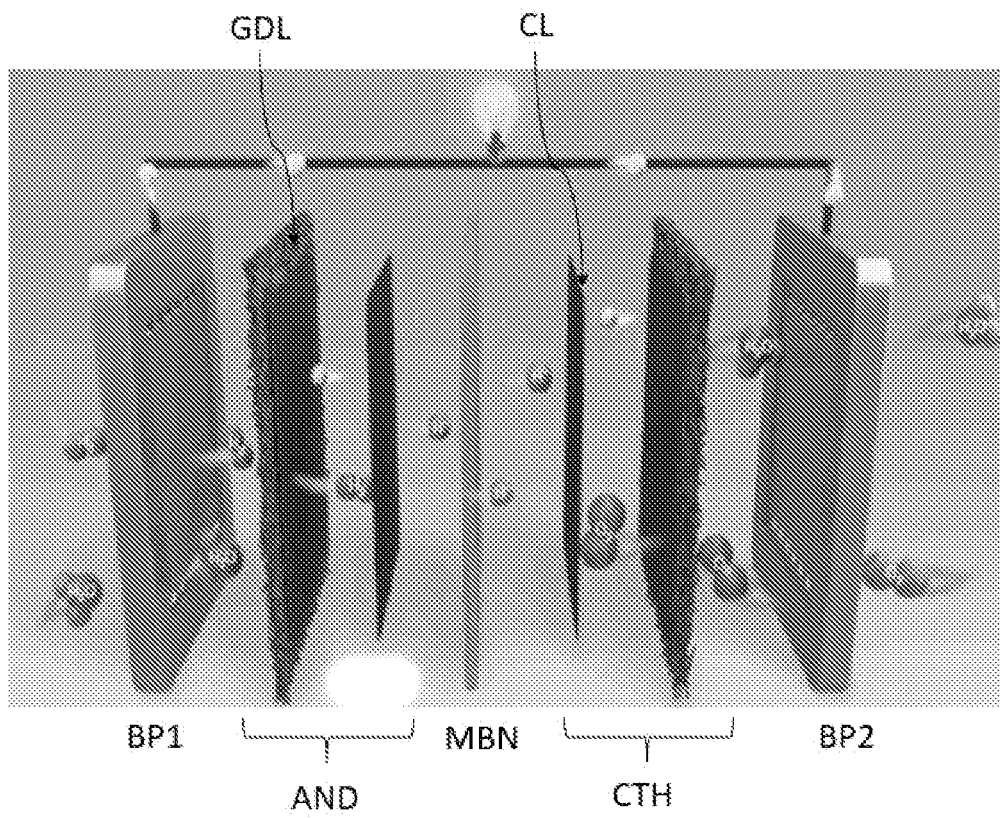
- [0035] Dans le cadre de cet exemple, on effectue une fabrication, d'une seule pièce, d'une plaque bipolaire munie d'une grille recouvrant les canaux destinés à faire circuler les fluides réactifs par une fusion laser sur lit de poudre.
- [0036] Une poudre d'acier inoxydable (316L) qui répond aux caractéristiques des poudres utilisés pour le procédé L-PBF (poudres sphériques, granulométrie 15-45 μm) a été incorporée dans une machine TruPrint 1000 à laser fibré dopé à l'Ytterbium (longueur d'onde 1064 nm, spot laser 30 μm).
- [0037] La pièce a été fabriquée verticalement sur un plateau.
- [0038] Les paramètres envisageables pour la fabrication sont les suivantes :
- puissance du laser : 50 W et 200 W, par exemple 120 W,
 - vitesse de balayage : 300 mm/s à 3000 mm/s, par exemple 700 mm/s,
 - épaisseur de couche : 10 μm à 100 μm , par exemple 30 μm ,
 - distance inter-cordons : 10 μm à 150 μm , par exemple 70 μm ,
- [0039] Le motif choisi pour la grille de la plaque bipolaire PB est basé sur une structure diamant.
- [0040] Une fois la structure diamant obtenue par L-PBF, d'autres opérations sont alors nécessaires du fait de choix d'un acier inoxydable pour réaliser la grille, cet acier formant en effet une couche d'oxydes en surface. Or, la présence d'une telle couche est néfaste pour les performances de la pile à combustible, notamment pour la collection des électrons par la plaque bipolaire.
- [0041] Aussi, un polissage de la plaque bipolaire a été réalisé avec un papier en carbure de silicium (SiC, 15 μm de taille des grains) pendant 30s, suivi d'un rinçage à l'éthanol. L'oxyde présent est alors supprimé.
- [0042] Ensuite, un dépôt par évaporation thermique de chrome a été effectué, en couche mince (20 à 50 nm) à la surface de la plaque bipolaire. Il a été suivi d'un dépôt par évaporation thermique d'or, en couche mince également (70 à 200 nm) pour recouvrir le chrome. La couche mince de chrome sert de couche d'accroche à l'or sur l'acier inoxydable (316L).
- [0043] Ces étapes (polissage, dépôts) ne sont pas nécessaires lorsque l'on choisit une poudre en un matériau ne formant pas une couche d'oxyde en surface, après fabrication par L-PBF.
- [0044] La [Fig. 3a] montre une plaque bipolaire classique (art antérieur) avec les canaux de circulation pour les gaz réactifs (en l'occurrence, dimensions de 7cm*7cm sur une épaisseur de 0,8cm). La [Fig. 3b] montre une plaque bipolaire obtenue avec la mise en œuvre du procédé selon l'invention, avec la grille (en l'occurrence, dimensions de 4,2cm*4,2cm sur une épaisseur de 0,5mm) en structure de type diamant recouvrant les canaux de circulation pour les gaz réactifs.

- [0045] Une schématisation de la grille obtenue à la [Fig. 3b] est faite à l'appui des figures 4a, 4b et 4c, selon trois vues définies avec les trois directions X, Y, Z de l'espace.
- [0046] La [Fig. 4a] est une représentation de la plaque bipolaire munie de sa grille en structure diamant selon une coupe transversale (plan XY où l'axe X définit la direction de l'épaisseur de la plaque bipolaire, et donc de la grille). La [Fig. 4b] est une vue de face de la grille (plan YZ) en structure diamant et correspond à la vue de la figure 2a. Enfin, la [Fig. 4c] est une autre coupe transversale de la grille en structure diamant (plan XZ).
- [0047] La [Fig. 4b] permet de voir que la grille en structure diamant présente des orifices traversants selon la direction X. La [Fig. 4c] permet quant à elle de voir que la grille en structure diamant présente aussi des orifices selon la direction Y. Ceci est encore plus visible sur la [Fig.5], qui est une représentation tridimensionnelle de la grille en structure diamant au niveau d'une cellule élémentaire de la grille. Plus précisément, la [Fig.5] représente une cellule élémentaire de la structure diamant tel que $(X,Y,Z) = (1\text{mm}, 1\text{mm}, 1\text{mm})$, en l'occurrence et dans le cadre de l'exemple présenté une taille de brin de 200 μm et un fêret maximal de 600 μm environ.
- [0048] Pour pouvoir comparer avec précision les résultats obtenus avec une pile à combustible PEMFC comportant des plaques bipolaires chacune munie d'une grille en structure diamant ainsi fabriquée d'une part (invention, INV) aux résultats obtenus avec une pile à combustible ne comportant pas une telle grille (figure 2a, plaque bipolaire classique, art antérieur, AA) d'autre part, le traitement mentionné ci-dessus (polissage, dépôt de chrome puis d'or) a été fait également pour les plaques bipolaires classiques obtenues bien évidemment avec le même procédé L-PBF dans les mêmes conditions et la même poudre que dans le présent exemple. La seule différence réside donc dans la présence de la grille en structure diamant.
- [0049] La [Fig.7] représente les courbes de polarisation obtenues pour l'invention INV et l'art antérieur AA. La représentation d'une courbe de polarisation est l'approche la plus commune pour tester les performances d'une pile à combustible. Une courbe de polarisation représente l'évolution du potentiel (ordonnées) en fonction de la densité de courant (abscisses). Une densité de courant plus élevée à un même potentiel caractérise une pile à combustible plus performante, et donc avec un rendement plus élevé. Comme on peut le constater sur la [Fig.7], par exemple pour un potentiel de 0,6V, on relève une amélioration de la densité de courant de 27% environ.

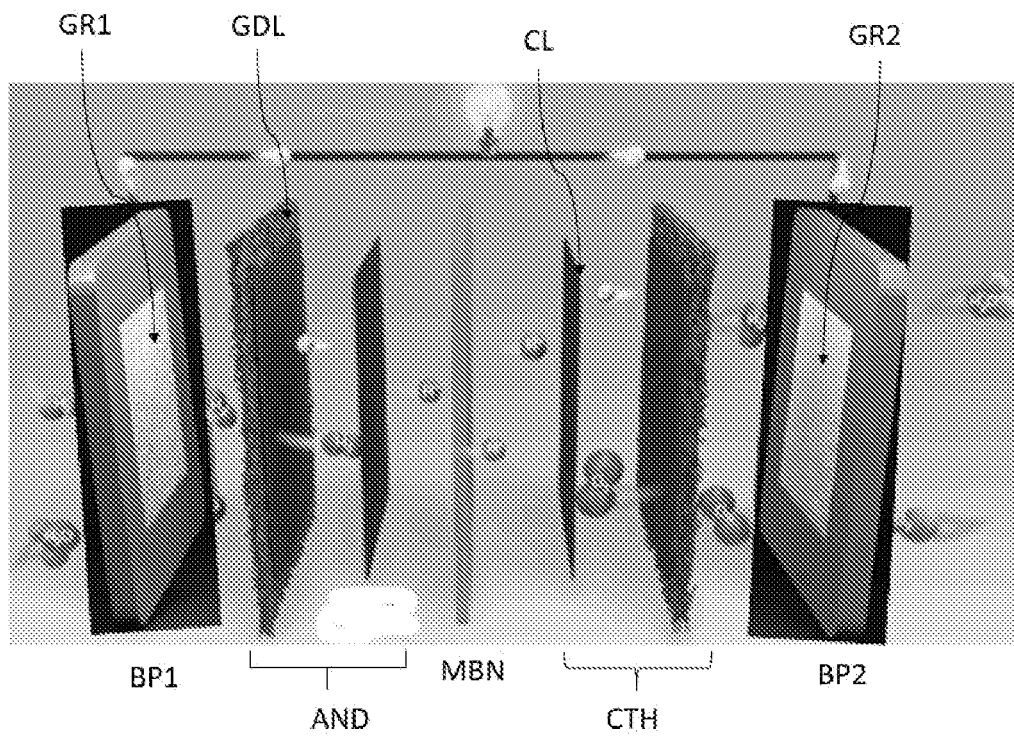
Revendications

- [Revendication 1] Pile à combustible comprenant une première plaque bipolaire (BP1) munis de canaux, une première électrode (AND) agencée en vis-à-vis des canaux de la première plaque bipolaire, une deuxième plaque bipolaire (BP2) munie de canaux, une deuxième électrode (CTH) agencée en vis-à-vis des canaux de la deuxième plaque bipolaire et, une membrane (MBN) à échange de protons, centrale, agencée entre la première électrode (AND) et la deuxième électrode (CTH) caractérisé en ce que la pile à combustible comprend au moins une grille (GR1, GR2) recouvrant les canaux de la première plaque bipolaire (BP1) ou les canaux de la deuxième plaque bipolaire (BP2).
- [Revendication 2] Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend une première grille (GR1) recouvrant les canaux de la première plaque bipolaire (BP1) et une deuxième grille (GR2) recouvrant les canaux de la deuxième plaque bipolaire (BP2).
- [Revendication 3] Pile à combustible selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite au moins une grille (GR1, GR2) est une grille présentant une structure diamant.
- [Revendication 4] Pile à combustible selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ladite au moins une grille (GR1, GR2) est une grille présentant une structure nid d'abeille.
- [Revendication 5] Pile à combustible selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite au moins une grille (GR1, GR2) est réalisée en un acier inoxydable recouvert d'or, ou en graphite.
- [Revendication 6] Procédé de fabrication d'une pile à combustible selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de fabrication additive pour fabriquer ladite au moins une grille.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication précédente, dans lequel la fabrication additive est faite par fusion laser sur lit de poudre, par exemple la fusion sélective par laser (SLM) ou le frittage sélectif par laser (SLS).

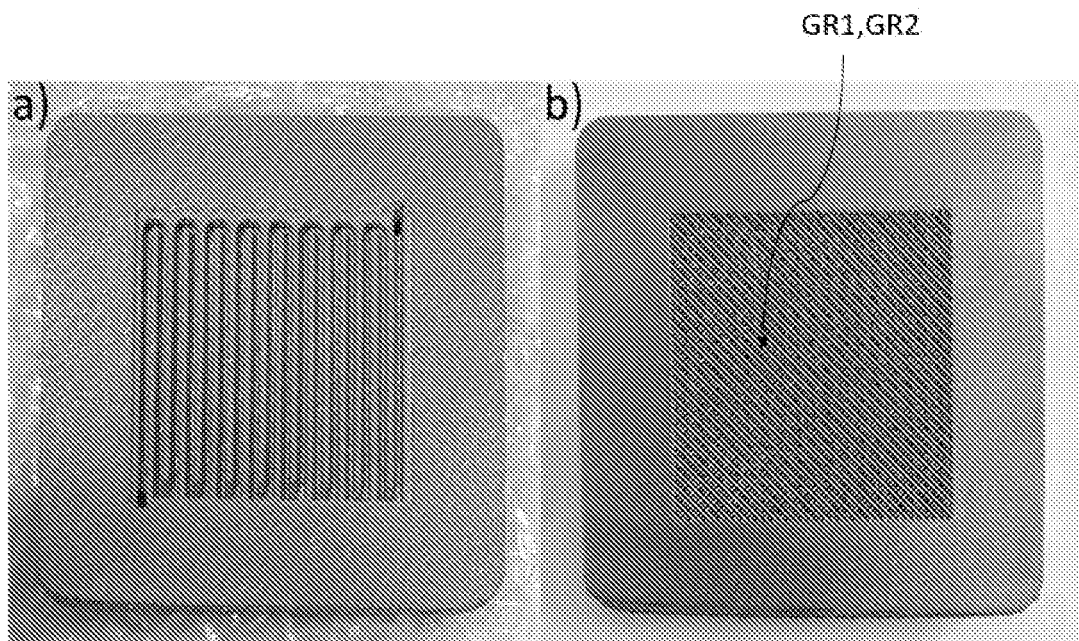
[Fig. 1]



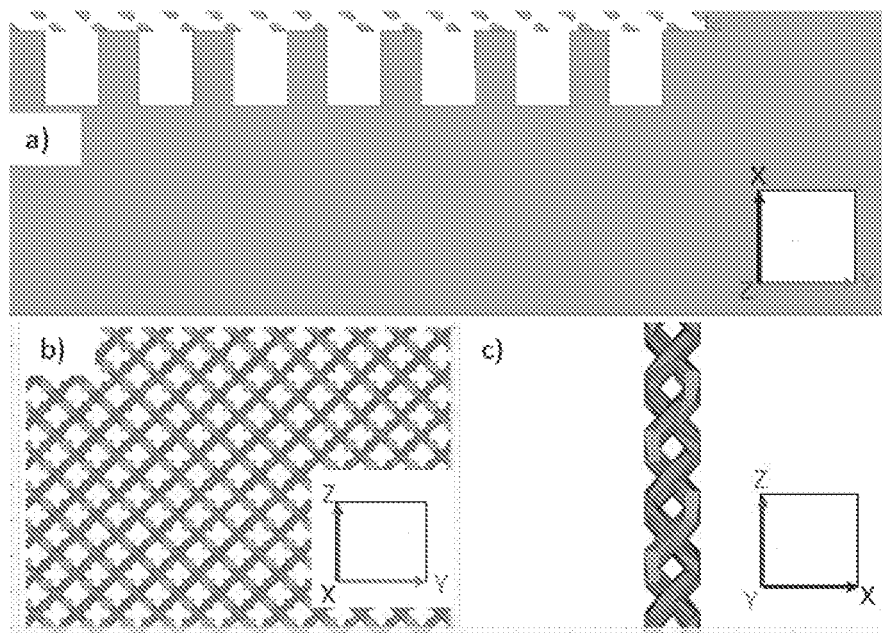
[Fig. 2]



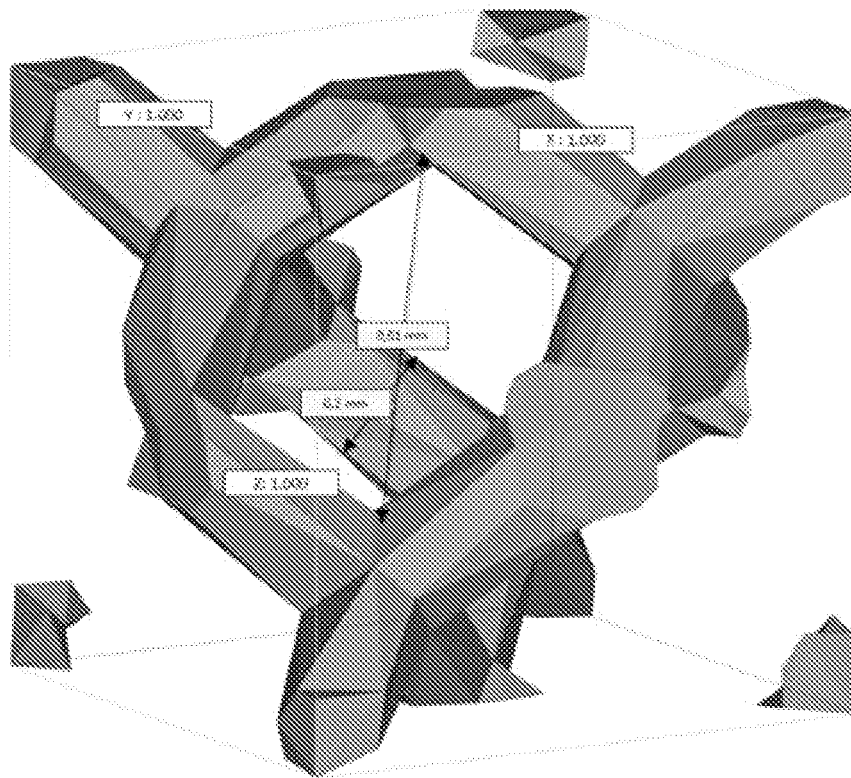
[Fig. 3]



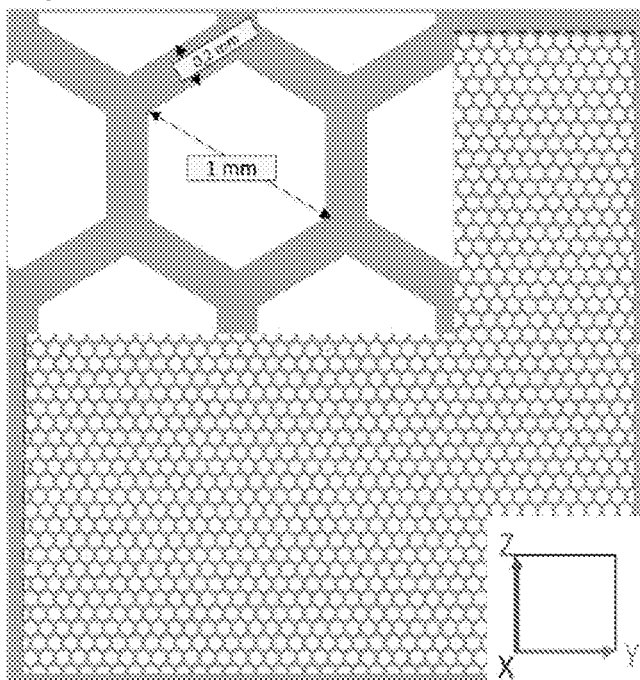
[Fig. 4]



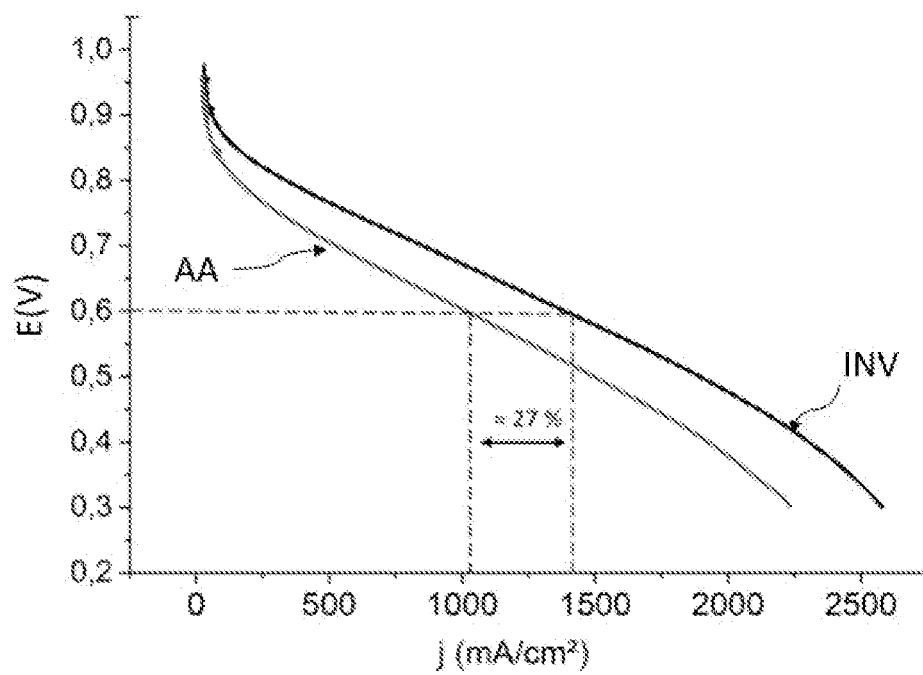
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2315194 FA 927610**

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 - 2024**
 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 2015026448 A	05-02-2015	JP 6197437 B2 JP 2015026448 A	20-09-2017 05-02-2015
JP 2008176971 A	31-07-2008	AUCUN	
KR 20110062360 A	10-06-2011	AUCUN	
US 2010009233 A1	14-01-2010	CA 2728802 A1 EP 2294646 A1 EP 3376576 A1 ES 2671183 T3 JP 6148432 B2 JP 2011525693 A KR 20110056481 A KR 20160116035 A KR 20180001567 A US 2010009233 A1 WO 2009157981 A1	30-12-2009 16-03-2011 19-09-2018 05-06-2018 14-06-2017 22-09-2011 30-05-2011 06-10-2016 04-01-2018 14-01-2010 30-12-2009