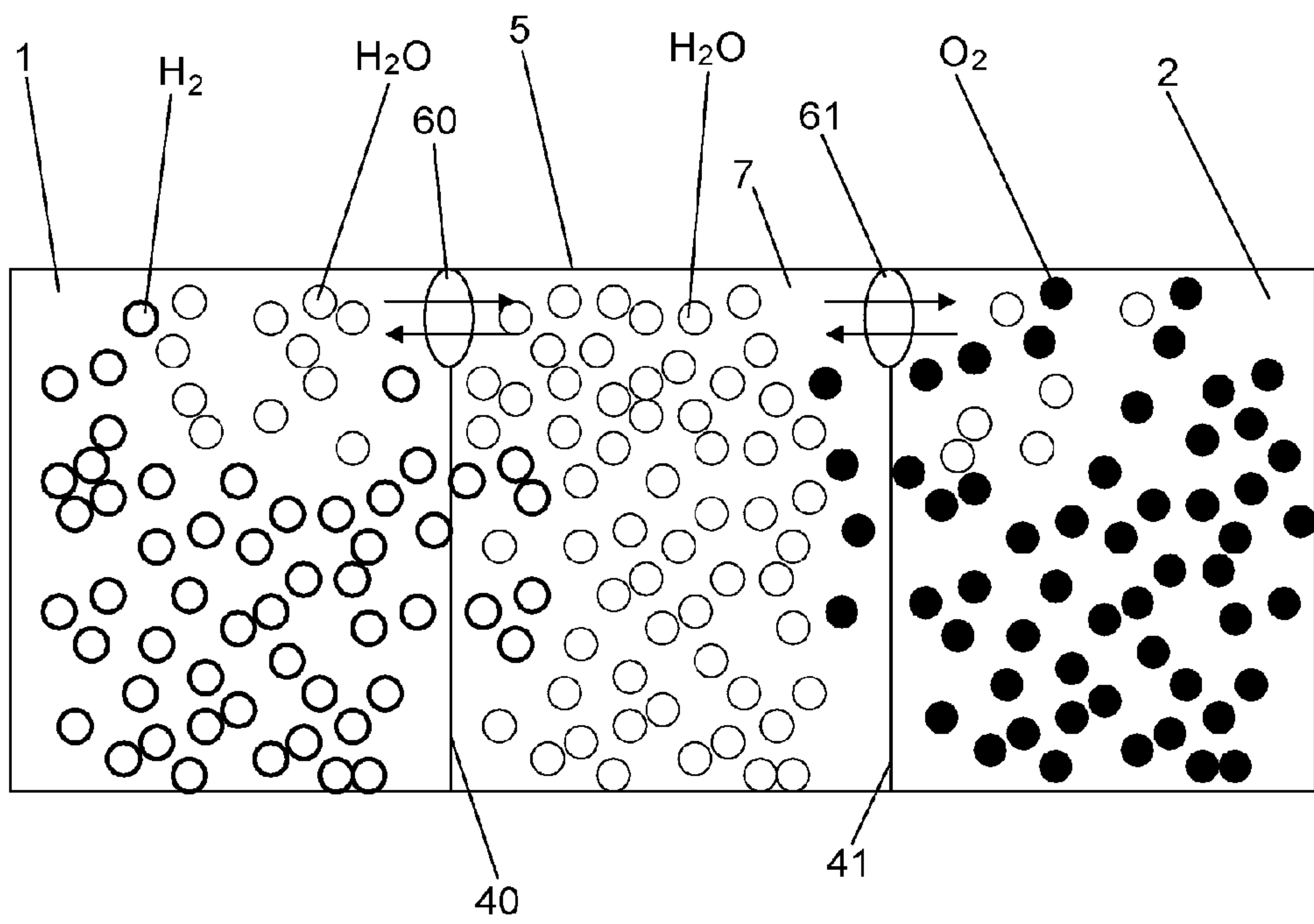




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2011/11/23  
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2012/05/31  
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2013/05/21  
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2011/070828  
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2012/069543  
 (30) Priorité/Priority: 2010/11/23 (FR1059639)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 8/12* (2006.01),  
*C25B 13/02* (2006.01), *C25B 13/04* (2006.01),  
*C25B 9/08* (2006.01), *H01M 8/02* (2006.01),  
*H01M 8/24* (2006.01)  
 (71) Demandeur/Applicant:  
 COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX  
 ENERGIES ALTERNATIVES, FR  
 (72) Inventeurs/Inventors:  
 FLEURY, GATIEN, FR;  
 LE GALLO, PATRICK, FR  
 (74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : DISPOSITIF FORMANT UN JOINT D'ETANCHEITE ENTRE DEUX ESPACES DE GAZ REACTIFS ENTRE  
 EUX, APPLICATION AUX ELECTROLYSEURS DE VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE (EVHT) ET AUX  
 PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC  
 (54) Title: DEVICE FORMING A SEAL BETWEEN TWO SPACES HAVING MUTUALLY REACTIVE GASES, AND USE  
 IN HIGH TEMPERATURE STEAM ELECTROLYSIS (HTSE) UNITS AND IN SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC)



**FIG.1**

(57) Abrégé/Abstract:  
 L'invention concerne un nouveau joint d'étanchéité entre deux espaces (1,2) aptes à être occupés par deux gaz réactifs entre eux, typiquement de l'oxygène et de l'hydrogène. Selon l'invention, on réalise une chambre tampon (7) entre les deux espaces de gaz réactifs entre eux, les fuites des gaz réactifs vers la chambre tampon étant déterminées pour réaliser un écoulement majoritairement de type diffusif (par diffusion moléculaire ou de Knudsen). Application à la réalisation d'étanchéité dans un électrolyseur EHT ou une pile à combustible de type SOFC.

## (12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
31 mai 2012 (31.05.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2012/069543 A1**

## (51) Classification internationale des brevets :

H01M 8/12 (2006.01) C25B 9/08 (2006.01)  
H01M 8/24 (2006.01) C25B 13/02 (2006.01)  
H01M 8/02 (2006.01) C25B 13/04 (2006.01)

## (72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FLEURY, Gatien [FR/FR]; 3 place des Tilleuls, F-38000 Grenoble (FR). LE GALLO, Patrick [FR/FR]; Le Maillet, F-38160 Saint Appolinard (FR).

## (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2011/070828

(74) Mandataire : ILGART, Jean-Christophe; Brevaux, 95 rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).

## (22) Date de dépôt international :

23 novembre 2011 (23.11.2011)

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

## (25) Langue de dépôt :

français

## (26) Langue de publication :

français

## (30) Données relatives à la priorité :

1059639 23 novembre 2010 (23.11.2010) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : DEVICE FORMING A SEAL BETWEEN TWO SPACES HAVING MUTUALLY REACTIVE GASES, AND USE IN HIGH TEMPERATURE STEAM ELECTROLYSIS (HTSE) UNITS AND IN SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC)

(54) Titre : DISPOSITIF FORMANT UN JOINT D'ÉTANCHEITE ENTRE DEUX ESPACES DE GAZ REACTIFS ENTRE EUX, APPLICATION AUX ELECTROLYSEURS DE VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE (EVHT) ET AUX PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC

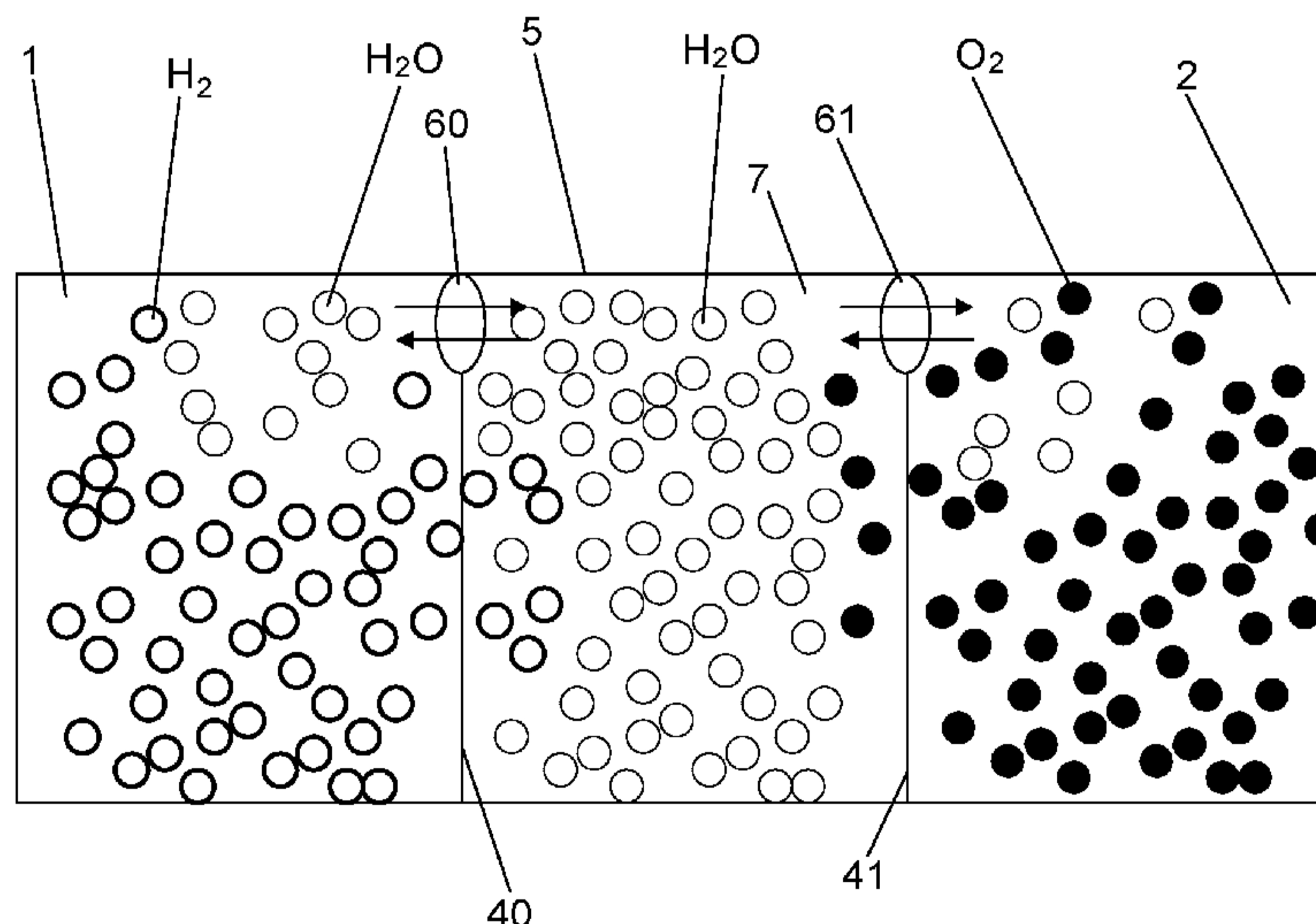


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to a novel seal between two spaces (1, 2) which can be occupied by two mutually reactive gases, typically oxygen and hydrogen. According to the invention, a buffer chamber (7) is provided between the two spaces having mutually reactive gases, wherein the leakage of reactive gases toward the buffer chamber is determined so as to achieve flow that is mainly of the diffusion type (by molecular or Knudsen diffusion). The invention can be used to provide sealing in an HT type electrolysis unit or a solid oxide fuel cell (SOFC).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

**WO 2012/069543 A1**



TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

---

L'invention concerne un nouveau joint d'étanchéité entre deux espaces (1,2) aptes à être occupés par deux gaz réactifs entre eux, typiquement de l'oxygène et de l'hydrogène. Selon l'invention, on réalise une chambre tampon (7) entre les deux espaces de gaz réactifs entre eux, les fuites des gaz réactifs vers la chambre tampon étant déterminées pour réaliser un écoulement majoritairement de type diffusif (par diffusion moléculaire ou de Knudsen). Application à la réalisation d'étanchéité dans un électrolyseur EHT ou une pile à combustible de type SOFC.

DISPOSITIF FORMANT UN JOINT D'ETANCHEITE ENTRE DEUX  
ESPACES DE GAZ REACTIFS ENTRE EUX, APPLICATION AUX  
ELECTROLYSEURS DE VAPEUR D'EAU A HAUTE TEMPERATURE  
(EVHT) ET AUX PILES A COMBUSTIBLE DE TYPE SOFC

5

## DESCRIPTION

## DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un dispositif formant joint d'étanchéité entre deux espaces aptes à être occupés chacun par un gaz, les deux gaz étant réactifs entre eux pour former un fluide.

Dans le cadre de l'invention, on entend par gaz réactifs entre eux, deux gaz qui en présence l'un de l'autre réagissent pour en former un fluide sous forme de gaz ou vapeur. Ainsi, typiquement de l'hydrogène réagit avec de l'oxygène pour former de l'eau sous forme de vapeur.

L'invention trouve particulièrement application dans l'électrolyse de la vapeur d'eau à haute température (EVHT), typiquement entre 600°C et 1000°C, où il n'y a actuellement pas d'étanchéité satisfaisant à la fois les contraintes du milieu (haute température, atmosphère oxydo-réductrice...) et du système (transitoires thermiques).

L'invention peut être également appliquée à d'autres domaines, tels que la pile à combustible de type SOFC, ou pour des réacteurs de l'industrie chimique, et pour des systèmes fonctionnant dans

d'autres plages de température où l'étanchéité est difficile à réaliser.

#### ART ANTERIEUR

Dans le domaine de l'électrolyse de l'eau  
5 ou des piles à combustible à haute température, on  
cherche, à ce jour, à séparer un gaz contenant entre  
autres de l'oxygène, d'un gaz contenant entre autres de  
l'hydrogène. En effet, en présence l'un de l'autre, ces  
deux gaz réagissent spontanément. D'une part cette  
10 réaction nuit au rendement global du réacteur, et  
d'autre part, elle dissipe localement de la chaleur et  
peut donc endommager le système. Jusqu'à présent, les  
concepteurs des réacteurs d'électrolyse EHT ou de piles  
à combustible ont donc cherché à intercaler des joints  
15 d'étanchéité dont la fonction était de séparer ces deux  
gaz en créant simplement une barrière étanche.

Dans les plages de température visées, il  
n'existe à ce jour pas de solution simple et  
satisfaisante pour résoudre ce problème. Aussi, pour  
20 chaque type de réaction et d'architecture de réacteur,  
il est nécessaire d'adapter des solutions types, voire  
de réaliser de nouveaux développements.

Dans les électrolyseurs à haute température  
ou piles à combustible, les étanchéités types sont  
25 classiquement réalisées par des joints de verre ou  
composite verre/vitrocéramique car ils présentent  
essentiellement trois avantages : une bonne isolation  
électronique, une excellente étanchéité et ils ne  
nécessitent pas de serrage mécanique. Les inconvénients

majeurs de ces joints d'étanchéité en verre ou matériaux composites verre-céramique sont par contre :

- fragilité importante en dessous de leur température de transition vitreuse ou leur température de cristallisation et possibilité de rupture s'ils sont sollicités, notamment du fait des dilatations thermiques différentielles ; lors de cyclages thermiques violents, il peut alors se produire une rupture de l'étanchéité ;
- 10 - nécessité d'une excursion en température au delà de la température de fonctionnement pour réaliser le joint ; cette excursion peut être néfaste pour les matériaux d'interconnecteurs métalliques et ceux constituant la cellule réactive, ce qui peut
- 15 impliquer une dégradation des performances du réacteur ;
- incompatibilité chimique potentielle avec les autres composants de la cellule et de(s) l'interconnecteur(s), par exemple émission de vapeurs
- 20 de  $\text{SiO}_2$  polluantes pour les électrodes, voire une corrosion importante des portées de joints ;
- création d'une liaison rigide entre les composants de l'empilement ; il peut alors en résulter des sollicitations lors des transitoires thermiques ;
- 25 - difficulté de démontage des composants, voire impossibilité sans changer la cellule ou l'empilement de cellules.

D'autres solutions consistent à braser le métal de l'interconnecteur sur la céramique. Or,

30 l'obtention du mouillage du métal de l'interconnecteur sur la céramique ainsi que les différences de

dilatation thermique entre ces deux matériaux rendent cette opération très difficile pour des grandes dimensions. En effet, le refroidissement après la solidification de la brasure provoque régulièrement la  
5 rupture de la céramique.

Enfin, d'autres joints compressifs à base de mica, ou simplement métalliques, ont été proposés : leur mise en place nécessite un volume important et un serrage extérieur très important, difficile à contrôler  
10 et à maintenir en température pour obtenir une étanchéité efficace sans rupture de la cellule en cours de chauffage. En effet, aux températures de fonctionnement, le serrage très important implique du fluage, et donc des variations de dimensions de  
15 composants des électrolyseurs et donc au mieux une perte d'étanchéité.

Pour pallier aux défauts de chacune de ces solutions classiques, il a déjà été proposé d'associer plusieurs de ces solutions, comme par exemple avec des  
20 joints composites en mica et verre.

Le but de l'invention est de proposer une autre solution d'étanchéité entre deux espaces occupés par des gaz réactifs entre eux.

Un but particulier de l'invention est de  
25 proposer une autre solution d'étanchéité susceptible de venir compléter et sécuriser une solution d'étanchéité existante dans un réacteur d'électrolyse de l'eau à hautes températures (EHT) ou dans un réacteur constituant une pile à combustible, notamment de type  
30 SOFC.

**EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Pour ce faire, l'invention a pour objet un dispositif formant joint d'étanchéité pour séparer deux espaces aptes à être occupés chacun par un gaz, les  
5 deux gaz étant réactifs entre eux pour former un fluide, le dispositif comprenant au moins une plaque et une chambre, dite chambre tampon, séparant les deux espaces, la chambre tampon étant apte à être occupée par le même fluide que celui formé par réaction des  
10 deux gaz réactifs entre eux.

Selon l'invention :

- un des deux espaces est séparé de la chambre par une première portion d'appui et une portion de plaque en regard ;

15 - l'autre des deux espaces est séparé de la chambre par une deuxième portion d'appui et une portion de plaque en regard ;

- chacune des première et deuxième portions d'appui forme avec la portion de plaque en regard une  
20 zone d'appui définissant un microcanal ; les microcanaux étant des volumes poreux délimités par les rugosités de surface des portions d'appui et des portions de plaque ;

l'écoulement des gaz réactifs dans les  
25 microcanaux est principalement de type moléculaire.

On précise ici que dans le cadre de l'invention, on entend par microcanal, un canal  
fluidique de hauteur d'ordre micrométrique défini par les rugosités de surface des portions d'appui et  
30 plaque, c'est-à-dire typiquement un canal dont la hauteur ou autrement dit la profondeur est de l'ordre

de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  (micromètres). Typiquement également, un microcanal défini par les rugosités de surface des portions d'appui et plaque a une largeur de l'ordre d'une cinquantaine à une centaine de  $\mu\text{m}$   
5 (micromètres).

Autrement dit, les inventeurs ont défini un nouveau type de joint d'étanchéité : contrairement aux joints selon l'état de l'art pour lesquels on cherche à leur conférer une fonction barrière parfaite, ici on  
10 définit une zone d'étanchéité imparfaite contrôlée par l'écoulement moléculaire et une chambre tampon dans laquelle les deux gaz réactifs en présence sont susceptibles de se combiner entre eux. D'ailleurs, dans certaines configurations, l'une des deux surfaces est  
15 très rugueuse voire poreuse, ce qui rend d'autant plus utopique ce type de solution barrière selon l'état de l'art.

Autrement dit encore, le dispositif formant joint selon l'invention est un joint pneumatique qui  
20 consiste à ralentir le déplacement d'au moins un des deux gaz réactifs, c'est-à-dire celui qui possède la plus petite masse molaire, par effet stérique. On interpose devant la molécule du gaz réactif en question une barrière de molécules de masse molaire plus  
25 importante et en quantité plus importante. Le fluide résultant de la réaction entre les deux gaz réactifs, et présent à l'intérieur de la chambre tampon, présente une section efficace de collision bien plus importante que celle de chacun des deux gaz réactifs. Ainsi, grâce  
30 au dispositif selon l'invention, on diminue nécessairement la diffusion moléculaire des gaz

réactifs à l'intérieur des microcanaux. Dans l'application préférée où l'on cherche à étancher un espace d'hydrogène  $H_2$  par rapport à un espace d'oxygène  $O_2$ , une chambre tampon occupée par de la vapeur d'eau de section efficace bien plus importante implique une diffusion moléculaire d' $H_2$  et d' $O_2$  moindre dans les microcanaux. En outre, la chambre tampon selon l'invention permet de stabiliser les échanges de gaz réactifs entre les deux espaces, c'est-à-dire de  
5  
10 diminuer au plus le gradient entre ces deux espaces.

Enfin, le fluide tampon dans la chambre diminue le taux de réaction entre les deux gaz réactifs. Dans l'application préférée susmentionnée, la vapeur d'eau dans la chambre diminue le taux de  
15 réaction entre  $H_2$  et  $O_2$  provenant chacun de l'un des espaces de part et d'autre de la chambre. Dans l'application préférée, la section efficace de collision est évaluée respectivement à :

- 0,282 nm pour  $H_2$  ;
- 20 - 0,317 nm pour la vapeur d'eau ;
- 0,346 pour  $O_2$ .

Afin de dimensionner la chambre tampon, l'homme du métier veillera à chercher un compromis entre les différentes fonctions d'utilisation de l'étanchéité à réaliser, liées notamment aux  
25 contraintes de conception et d'utilisation du système pneumatique des gaz réactifs, c'est-à-dire les conditions d'occupation des espaces selon l'invention.

Ces contraintes sont les suivantes :

- 30 - la force de compression utilisée pour réaliser l'étanchéité,

- la hauteur et la largeur de la chambre tampon,

- la température de fonctionnement du réacteur électrochimique dans lequel le dispositif  
5 d'étanchéité est intégré,

- les pressions des gaz réactifs.

Le dimensionnement (hauteur et largeur) de la chambre tampon est fait préférentiellement en fonction des contraintes d'utilisation du joint. Plus  
10 la pression sera faible et la température élevée, plus la chambre tampon devra être volumineuse afin de permettre la transformation des gaz réactifs entre eux.

Le volume de gaz doit aussi permettre d'absorber la chaleur issue de la réaction.

15 L'homme de l'art veille à ce que la force de compression permette à la fois de réaliser principalement les conditions d'écoulement moléculaire (de type Knudsen) entre les portions d'appui et les portions de plaque correspondantes dans les zones  
20 d'appui et ne pas développer un fluage trop important de la structure (plaque et portions d'appui).

De préférence, on réalise la structure du joint d'étanchéité au niveau des portions d'appui avec la même technologie et les mêmes procédés que le reste  
25 des pièces utilisées, telles que les plaques.

Selon un mode de réalisation avantageux, les parois de la chambre et les portions d'appui sont formées dans un même élément de séparation intercalé entre lesdits deux espaces.

30 Typiquement, l'élément de séparation est constitué d'une tôle emboutie. Un élément de séparation

fabriqué par emboutissage a pour avantages de pouvoir être fabriqué en grande série et à bas coûts. Pour un élément de séparation fabriqué par ce procédé, on veille à choisir une épaisseur de tôle suffisamment fine pour permettre un emboutissage aisé, mais suffisamment important pour que la réserve d'éléments mineurs de l'alliage (typiquement Al ou Cr) soit suffisante pour permettre une protection à l'oxydation pendant toute sa durée d'utilisation. L'homme de l'art sélectionne les matériaux les plus appropriés en fonction de l'application (gaz réactifs, température...) et de la manière d'intégration du joint : placé dans une configuration de déplacement, respectivement de force, constant(e) l'homme de l'art veille en effet éventuellement à limiter la relaxation respectivement le fluage de l'élément de séparation de manière à pouvoir maintenir un effort de serrage suffisant dans le temps, et ainsi rétablir l'étanchéité après un cyclage thermique dudit.

La tôle emboutie peut être avantageusement en alliage de base Nickel, tel que Inconel 600, Inconel 718, Haynes 230. Elle peut être aussi en acier inoxydable, tel que AISI 310S, AISI 316L, AISI 430.

L'invention concerne aussi un réacteur électrochimique comprenant au moins un dispositif formant joint d'étanchéité tel que décrit ci-dessus, dans lequel les espaces de part et d'autre séparés par le joint d'étanchéité sont les espaces de circulation des gaz réactifs à l'intérieur du réacteur.

Selon un mode de réalisation dans lequel le réacteur comprend un empilement de cellules électrochimiques élémentaires formées chacune d'une cathode, d'une anode et d'un électrolyte intercalé entre la cathode et l'anode, au moins une plaque interconnectrice étant agencée entre deux cellules élémentaires adjacentes et en contact électrique avec une électrode d'une des deux cellules élémentaires et une électrode de l'autre des deux cellules élémentaires, la plaque interconnectrice délimitant au moins un compartiment cathodique et au moins un compartiment anodique pour la circulation de gaz respectivement à la cathode et l'anode, on prévoit que le compartiment cathodique ou le compartiment anodique constitue avantageusement un des deux espaces séparés par le dispositif formant joint d'étanchéité.

Avantageusement, il peut s'agir d'un réacteur pour électrolyse de l'eau à hautes températures, destiné à fonctionner à des températures supérieures à 450°C, typiquement comprises entre 600°C et 1000°C.

Il peut aussi s'agir avantageusement d'un réacteur constituant une pile à combustible de type SOFC, destiné à fonctionner à des températures comprises entre 600°C et 800°C.

Typiquement, une pile à combustible de type SOFC destinée à fonctionner destinée à fonctionner avec des gaz à des pressions aux environs de la pression atmosphérique. Dans une telle pile, de préférence, la chambre tampon présente les dimensions suivantes :

- hauteur comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ , la hauteur étant définie comme étant la distance entre le fond de la chambre et la surface d'appui ;

5 - largeur au moins égale à 500  $\mu\text{m}$ , largeur étant définie comme étant la distance minimale entre les deux portions d'appui de l'élément de séparation.

De préférence encore, la force d'appui entre les portions d'appui et les portions de plaque est comprise entre 0.1 N/mm et 10 N/mm.

10 La chambre tampon est de préférence de forme annulaire autour d'un espace de récupération de l'hydrogène produit.

Typiquement, pour une pile à combustible de type SOFC, fonctionnant autour de la pression  
15 atmosphérique et à 700°C :

- une tôle d'épaisseur 0,2 mm d'épaisseur d'Inconel 600 en tant qu'élément de séparation, permet de répondre à la fois aux problèmes de corrosion et de tenue mécanique dans le temps,

20 - une hauteur de chambre tampon comprise entre 100 à 500  $\mu\text{m}$  et une largeur d'au moins 500  $\mu\text{m}$  sont adaptées.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres avantages et caractéristiques de  
25 l'invention ressortiront mieux à la lecture de la description détaillée, faite à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures suivantes parmi lesquelles :

- la figure 1 est une vue schématique montrant le fonctionnement d'un dispositif formant joint d'étanchéité selon l'invention,

5 - la figure 2 est une vue en perspective d'un élément d'un dispositif selon un premier mode de réalisation de l'invention,

- la figure 3 est une vue en semi-perspective d'un dispositif selon un deuxième mode de réalisation selon l'invention,

10 - la figure 4 est une vue en coupe partielle de la figure 3,

- la figure 5 est une vue schématique montrant un dispositif formant joint d'étanchéité selon l'invention selon un autre mode de réalisation,

15 - la figure 6 est une vue schématique montrant un dispositif formant joint d'étanchéité selon l'invention selon un autre mode de réalisation,

- les figures 7A à 7C représentent les courbes du libre parcours moyen respectivement de l'air, de l'hydrogène H<sub>2</sub>, et de la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O en fonction de la pression et de la température, le libre parcours moyen permettant de définir un écoulement principalement moléculaire souhaité avec un joint d'étanchéité selon l'invention,

25 - la figure 8 est une représentation schématique de différents types d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen permettant de définir un écoulement principalement moléculaire à partir du libre parcours moyen.

**EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Le dispositif formant joint d'étanchéité est décrit ci-dessous en référence à l'électrolyse de l'eau (EHT) ou à une pile à combustible de type SOFC.

5 Le dispositif formant joint d'étanchéité selon l'invention comprend un premier espace 1 occupé par de l'hydrogène  $H_2$  et un deuxième espace 2 occupé par de l'oxygène  $O_2$ .

10 Il comprend un élément de séparation 4 comprenant deux portions d'appui 40, 41 maintenues en appui contre une seule plaque d'appui 5 avec une force de compression donnée qui permet d'obtenir un écoulement principalement de type moléculaire des molécules de gaz réactifs dans les microcanaux définis  
15 60, 61 (voir flèches). Les microcanaux 60, 61 sont des volumes poreux délimités par les rugosités de surface des portions d'appui 40, 41 et des portions de la plaque 5.

20 Une chambre tampon 7 est délimitée par les portions d'appui 40, 41 où, pour que cette caractéristique perdure, il faut que la différence de pression entre les chambres oxygène et hydrogène ne soit pas trop élevée (quelques bars) afin que la chambre tampon 7 reste le lieu de réaction des gaz. Les  
25 dimensions (hauteur H et largeur L comme montrées en figure 4) de la chambre tampon 7 sont déterminées de telle manière à permettre en son sein une réaction des deux gaz réactifs  $O_2$ ,  $H_2$  entre eux.

30 Le phénomène physique obtenu avec le dispositif selon l'invention est une réaction de recombinaison - contrôlée au niveau géométrique - des

deux constituants soit typiquement de la production de la vapeur d'eau par la recombinaison de molécules d'hydrogène et d'oxygène (voir figure 1). Une fois cette vapeur d'eau obtenue, elle présente des caractéristiques avantageuses telles que :

- sa capacité à absorber la chaleur issue de la recombinaison (capacité calorifique molaire de la molécule d'eau est plus élevée que pour H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) ;

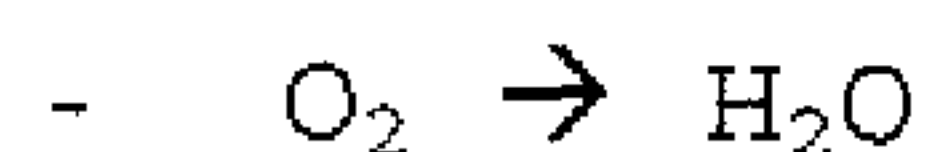
- une viscosité et une masse molaire plus élevées que celle de l'hydrogène, ce qui va ralentir la fuite, quel que soit son mécanisme (type convectif ou diffusif) ;

- la création d'une surpression par rapport aux deux espaces situées de part et d'autre qui va participer aussi au ralentissement de la fuite.

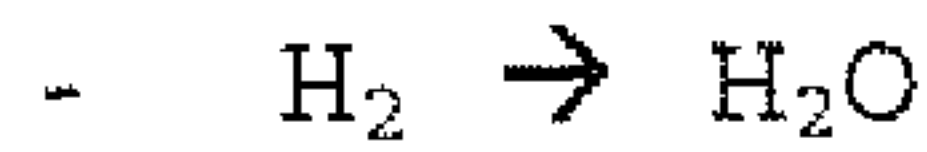
Un tel phénomène est en effet obtenu car au départ on a de l'oxygène d'un côté (dans l'espace 2), de l'hydrogène de l'autre (dans l'espace 1). La chambre tampon 7 (au centre) va progressivement se remplir de vapeur d'eau, si elle ne l'est pas initialement. On suppose ici que les gaz réactifs O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et vapeur d'eau H<sub>2</sub>O sont en équipression.

Par le phénomène de diffusion, quatre écoulements de type moléculaire (Knudsen) vont s'établir avec des cinétiques différentes.

Entre l'espace 2 et la chambre tampon 7, il y a les écoulements suivants :



Entre l'espace 1 et la chambre tampon 7, il y a les écoulements suivants :



Chacun des microcanaux 60, 61, ou autrement dit zones de fuite, défini entre une portion d'appui 40, 41 et la plaque d'appui 5 laisse passer deux gaz qui ne réagissent pas mais qui se contrarient au niveau de l'écoulement.

Compte tenu de la facilité avec laquelle l'hydrogène circule, celui-ci va donc s'accumuler dans la chambre tampon 7. Cet accroissement va avoir deux conséquences :

- diminuer le gradient de concentration entre la chambre 7 et l'espace 1, et donc limiter son écoulement ;

- contribuer à l'augmentation de la pression dans la chambre 7.

Ces deux phénomènes tendent à ralentir la diffusion de l'hydrogène.

Comme de l'oxygène arrive aussi dans la chambre tampon 7, il réagit avec l'hydrogène dilué pour former de la vapeur d'eau. Cette vapeur d'eau participe à maintenir la concentration de celle-ci à un niveau d'équilibre ainsi qu'à l'augmentation de pression.

Globalement, la chambre tampon 7 se retrouve en surpression par rapport aux deux espaces 1, 2 à isoler.

La formation d'une telle séparation par un fluide non réactif (vapeur d'eau) est particulièrement utile dans le cas où les gaz sont régulièrement renouvelés de part et d'autre de la chambre tampon 7,

ce qui est le cas dans les électrolyseurs EHT ou piles à combustible de type SOFC.

Ce procédé permet de s'affranchir d'une amenée d'un gaz tampon et donc d'une complexité  
5 supplémentaire.

On peut réaliser la chambre tampon 7 facilement à partir de formes embouties (figure 2).

Ces formes embouties peuvent être directement intégrées dans un composant usuel d'un réacteur électrochimique (plaque interconnectrice).  
10

En figures 3 et 4, on a illustré un dispositif formant joint d'étanchéité selon l'invention qui constitue ce que l'on désigne usuellement par un joint d'étanchéité de type « stand alone ».

15 Sur ces figures 3 et 4, il est prévu deux chambres tampon 7 afin d'étancher les deux côtés de la plaque emboutie.

Le dispositif formant joint d'étanchéité selon l'invention constitue en quelque sorte un joint  
20 d'étanchéité dynamique qui consiste à maîtriser les fuites par écoulement moléculaire (de type Knudsen). Il est ainsi tout à fait adapté aux applications électrochimiques à hautes températures de fonctionnement car il permet de laisser glisser deux  
25 pièces en contact (élément de séparation et plaque d'appui), ce qui autorise des dilatations différentielles importantes.

Les avantages du dispositif formant un joint d'étanchéité selon l'invention qui vient d'être  
30 décrite sont nombreux.

Outre le gain éventuel en qualité d'étanchéité par rapport aux solutions selon l'état de l'art, la réalisation de la chambre tampon n'a que très peu d'impact sur le coût dans un électrolyseur EHT ou  
5 une pile à combustible de type SOFC puisqu'elle consiste en une légère modification de la forme de l'embouti.

Par ailleurs, il peut se rajouter à un joint d'étanchéité déjà existant.

10 En outre, il permet de mieux localiser la zone de dégagement de chaleur dans un empilement de cellules électrochimiques d'un réacteur, et donc sa prise en compte dans le design de celui-ci.

Bien que décrite en référence aux  
15 applications d'électrolyse à hautes températures ou piles à combustible, l'invention peut s'appliquer dans d'autres réacteurs électrochimiques pour lesquels on cherche à trouver une étanchéité performante.

Comme déjà mentionné, lorsqu'intégré  
20 directement dans un réacteur, le dispositif selon l'invention ne nécessite qu'une seule chambre tampon.

Cela étant, en fonction de la place et de la force de compression disponibles pour intégrer l'élément de séparation dans un réacteur  
25 électrochimique, il est tout à fait possible d'envisager de mettre plusieurs chambres tampons en série.

La plaque d'appui 5 sur laquelle s'appuie l'élément de séparation 4 montré aux figures 2 à 4 est  
30 plane : il va de soi qu'elle peut avoir toute autre forme qui est en appui avec deux portions d'appui 40,

41 de l'élément de séparation. Un exemple d'une autre forme est montré en figure 5.

Enfin, un seul élément de séparation 4 est montré aux figures 2 à 4 : selon l'invention, on peut bien entendu intégrer un autre élément de séparation 4' dans une même chambre tampon 7 comme représenté en figure 6. Cet autre élément de séparation 4' peut par exemple être une pièce supplémentaire en tôle emboutie.

Dans l'application préférée qui vient d'être décrite, la rugosité initiale des surfaces des matériaux constituant le joint (élément de séparation 4 avec ses portions d'appui 40, 41) et la portée (plaque d'appui 5) en vis-à-vis aura typiquement un écart moyen arithmétique de  $Ra < 0,4 \mu\text{m}$ , obtenu par polissage, voire par le soin apporté aux surfaces lors de l'élaboration.

Il va de soi que moins les états de surface des portions de d'appui et portions de plaque sont rugueux et plus l'étanchéité obtenue grâce au joint selon l'invention est bonne et le régime d'écoulement dans les microcanaux 60, 61 est moléculaire de type Knudsen plutôt que de type de Darcy.

Pour une étanchéité à réaliser entre une portée métallique (plaque d'appui métallique) et un joint métallique (élément de séparation métallique 4), une force linéique de 0,5 N par mm de joint permet d'obtenir un régime d'écoulement moléculaire de type Knudsen, à condition que le matériau du joint utilisé (élément de séparation métallique 4) soit suffisamment mou à la température d'utilisation, par exemple un acier ferritique de type AISI 430 à 600°C, et que sa rugosité initiale soit faible ( $Ra < 0,4 \mu\text{m}$ ) et que les

pressions dans les espaces 1, 2 et 7 soient autour de la pression atmosphérique. Dans ces conditions, plus la force d'appui linéique est importante et plus on tend à obtenir un régime d'écoulement moléculaire.

5 On décrit maintenant deux méthodes différentes envisagées par les inventeurs pour déterminer le régime d'écoulement à travers les microcanaux 60, 61 selon l'invention définis par les états de rugosité des portions d'appui et de la plaque  
10 d'appui.

La première méthode consiste à comparer la valeur du libre parcours moyen des gaz réactifs, ici respectivement H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> et du fluide formé par la réaction, ici la vapeur d'eau, avec les dimensions des  
15 microcanaux définis par les états de rugosité des portions d'appui et de la plaque d'appui.

Pour déterminer un régime d'écoulement au niveau d'une zone de fuite, il est connu de comparer la valeur du libre parcours moyen de(s) espèce(s) en jeu  
20 avec la taille du défaut qui va être à l'origine de la fuite : voir publication [1]. Pour un joint métallique, deux types de fuite peuvent se produire : par perméation (à travers le joint) et par les microporosités situées à l'interface joint/portée. Pour  
25 les joints métalliques (éléments de séparation) envisagés dans le cadre de l'invention, avec des états de surface peux rugueux, la fuite par perméation est inférieure de plus d'un ordre de grandeur aux fuites d'interfaces. On néglige donc cette fuite par  
30 perméation. La mesure des microporosités situés à l'interface permet donc de connaître l'ordre de

grandeur des microcanaux à l'origine de la fuite. Il va de soi ici qu'on envisage un état de surface uniforme et de faible rugosité sur toutes les portions d'appui et de plaque, c'est-à-dire sans aucune microporosité de  
5 taille largement supérieure à l'interface.

Le libre parcours moyen  $\lambda$  d'un fluide peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{3}{2} \frac{\eta}{P} \sqrt{\frac{\pi RT}{2M}} \quad (1)$$

équation (1) dans laquelle :

- 10  $\lambda$  désigne le libre parcours moyen en m ;  
 $\eta$  désigne la viscosité dynamique en Pa.s ;  
 R désigne la constante universelle des gaz parfaits (8,314) en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ;  
 T désigne la température en degré Kelvin ;  
 15 P la pression en Pa ;  
 M désigne la masse molaire du fluide en g/mol.

Le libre parcours moyen du fluide augmente donc en fonction de la température et de la viscosité dynamique du fluide, mais diminue en fonction de la  
20 pression et la masse molaire.

On a représenté aux figures 7A, 7B et 7C pour les trois gaz de l'application préférée, à savoir respectivement l'air, l'hydrogène et la vapeur d'eau, la courbe représentative du libre parcours moyen en  
25 fonction de la température et de la pression auxquelles ils sont soumis. On voit que pour les trois gaz le libre parcours moyen augmente avec la température et diminue de manière très significative avec la pression.

Pour la vapeur d'eau, le libre parcours  
30 moyen est à peu près du même niveau que l'air (vers

0,5 $\mu$ m à pression atmosphérique et à 700°C). Pour l'hydrogène, le libre parcours moyen est plus important. Ceci corrobore les valeurs relatives de section efficace de collision, celle de l'hydrogène étant inférieure à celles de l'oxygène et de la vapeur d'eau sensiblement égales.

Pour estimer le régime d'écoulement d'un gaz (écoulement dans un milieu poreux suivant une loi de type Darcy ou un écoulement moléculaire), on utilise le nombre de Knudsen Kn défini par le rapport entre le libre parcours moyen et la longueur caractéristique du canal où a lieu l'écoulement, par exemple le diamètre d'un capillaire. Le schéma de la figure 8 illustre bien les différents types d'écoulement en fonction de la valeur du nombre de Knudsen. On estime que l'on commence à avoir une contribution significative de l'écoulement moléculaire à partir de Kn=0,1 ; au-delà de Kn=10, on n'a plus qu'un seul régime d'écoulement moléculaire. Ainsi, dans le schéma de la figure 8 :

A désigne un libre écoulement moléculaire ;  
B désigne un écoulement en régime transitoire ;

C désigne un écoulement glissant ;

D désigne un écoulement en régime continu.

Autrement dit, selon cette première méthode de détermination, à pression et température données, dès lors que la longueur caractéristique des microcanaux selon l'invention devient inférieure à une valeur égale à 10 fois le libre parcours moyen, le joint d'étanchéité selon l'invention peut être considéré comme commençant à être efficace. Le joint

est le plus efficace à partir d'une longueur caractéristique de microcanal inférieure à 0,1 fois le libre parcours moyen.

La deuxième méthode consiste à mesurer le  
 5 débit massique d'une fuite en fonction de la surpression de part et d'autre d'un joint d'étanchéité. Si la relation est de forme quadratique, alors on considère qu'il s'agit plutôt d'un écoulement de type de Darcy. Si la relation est linéaire, alors on  
 10 considère qu'il s'agit plutôt d'un écoulement moléculaire.

Par ailleurs, si l'on prend en compte les débits volumiques normés, on peut les exprimer avec les équations suivantes pour des mesures de fuite d'air et  
 15 de l'H<sub>2</sub> :

$$(2) : \quad \dot{V}_{H_2} = \sqrt{\frac{M_{air}}{M_{H_2}}} \dot{V}_{air} \quad \text{pour un régime d'écoulement molaire de type Knudsen ;}$$

$$(3) : \quad \dot{V}_{H_2} = \frac{\sigma_{H_2}^2 \sqrt{M_{air}}}{\sigma_{air}^2 \sqrt{M_{H_2}}} \dot{V}_{air} \quad \text{pour un régime de Darcy ;}$$

20 équations (2) et (3) dans lesquelles :

$\dot{V}_{H_2}$  et  $\dot{V}_{air}$  désignent respectivement les volumes d'air normé d'H<sub>2</sub> et de l'air Nm<sup>3</sup>/s ;

$\sigma_{H_2}$  et  $\sigma_{air}$  désignent respectivement le diamètre efficace de collision d'H<sub>2</sub> et de l'air en  
 25 nanomètres (nm) ;

$M_{H_2}$  et  $M_{air}$  désignent respectivement la masse molaire d'H<sub>2</sub> et de l'air en g/mol.

Ainsi, la comparaison des rapports  $\dot{V}_{H2} / \dot{V}_{O2}$  expérimentaux et théoriques permet aussi d'évaluer le type d'écoulement dans les microcanaux selon l'invention.

Référence citée

[1] : J. Martin, « *Étanchéité en mécanique* », B 5 420, Techniques de l'ingénieur, édition en ligne 2009.

## REVENDICATIONS

1. Dispositif formant joint d'étanchéité pour séparer deux espaces (1, 2) occupés chacun par un gaz, les deux gaz étant réactifs entre eux pour former un fluide, le dispositif comprenant au moins une plaque (5) et une chambre, dite chambre tampon (7), séparant les deux espaces (1, 2), la chambre tampon étant apte à être occupée par le même fluide que celui formé par réaction des deux gaz réactifs entre eux, caractérisé en ce que :

un (1) des deux espaces est séparé de la chambre (7) par une première portion d'appui (40) et une portion de plaque (5) en regard ;

l'autre (2) des deux espaces est séparé de la chambre (7) par une deuxième portion d'appui et une portion de plaque (5) en regard ;

chacune des première et deuxième portion d'appui (40, 41) forme avec la portion de plaque en regard une zone d'appui définissant un microcanal (60, 61) ; les microcanaux (60, 61) étant des volumes poreux délimités par les rugosités de surface des portions d'appui (40, 41) et des portions de plaque ;

l'écoulement des gaz réactifs dans les microcanaux (60, 61) est principalement de type moléculaire.

2. Dispositif formant joint d'étanchéité selon la revendication 1, dans lequel les parois de la chambre (7) et les portions d'appui (40, 41) sont

formées dans un même élément de séparation (4) intercalé entre lesdits deux espaces.

3. Dispositif formant joint d'étanchéité  
5 selon la revendication 2, dans lequel l'élément de séparation est constitué d'une tôle emboutie.

4. Dispositif formant joint d'étanchéité  
selon la revendication 3, dans lequel la tôle est en  
10 alliage de base Nickel, tel que Inconel 600, Inconel 718, Haynes 230.

5. Dispositif formant joint d'étanchéité  
selon la revendication 3, dans lequel la tôle est en  
15 acier inoxydable, tel que AISI 310S, AISI 316L, AISI 430.

6. Réacteur électrochimique comprenant au moins un dispositif formant joint d'étanchéité selon  
20 l'une des revendications 1 à 5, dans lequel les espaces (1, 2) séparés par le joint d'étanchéité sont les espaces de circulation des gaz réactifs à l'intérieur du réacteur.

25 7. Réacteur électrochimique selon la revendication 6, comprenant un empilement de cellules électrochimiques élémentaires formées chacune d'une cathode, d'une anode et d'un électrolyte intercalé entre la cathode et l'anode, au moins une plaque  
30 interconnectrice étant agencée entre deux cellules élémentaires adjacentes et en contact électrique avec une électrode d'une des deux cellules élémentaires et

une électrode de l'autre des deux cellules élémentaires, la plaque interconnectrice délimitant au moins un compartiment cathodique et au moins un compartiment anodique pour la circulation de gaz respectivement à la cathode et l'anode, dans lequel le  
5 compartiment cathodique ou le compartiment anodique constitue un des deux espaces séparés par le dispositif formant joint d'étanchéité.

10 8. Réacteur pour électrolyse de l'eau à hautes températures selon la revendication 6 ou 7, destiné à fonctionner à des températures supérieures à 450°C, typiquement comprises entre 600°C et 1000°C.

15 9. Réacteur selon la revendication 6 ou 7 constituant une pile à combustible de type SOFC, destiné à fonctionner à des températures comprises entre 600°C et 1000°C.

20 10. Pile à combustible de type SOFC selon la revendication 9, destinée à fonctionner avec des gaz à des pressions aux environs de la pression atmosphérique.

25 11. Pile à combustible de type SOFC selon la revendication 10, dans laquelle la chambre tampon (7) présente les dimensions suivantes :

- hauteur comprise entre 100 et 500  $\mu\text{m}$ , la hauteur étant définie comme étant la distance entre le  
30 fond de la chambre et la surface d'appui ;

- largeur au moins égale à 500  $\mu\text{m}$ , largeur étant définie comme étant la distance minimale entre les deux portions d'appui de l'élément de séparation.

- 5            12. Pile à combustible du type SOFC selon la revendication 11, dans laquelle la force d'appui entre les portions d'appui et les portions de plaque est comprise entre 0,1 N/mm et 10 N/mm.

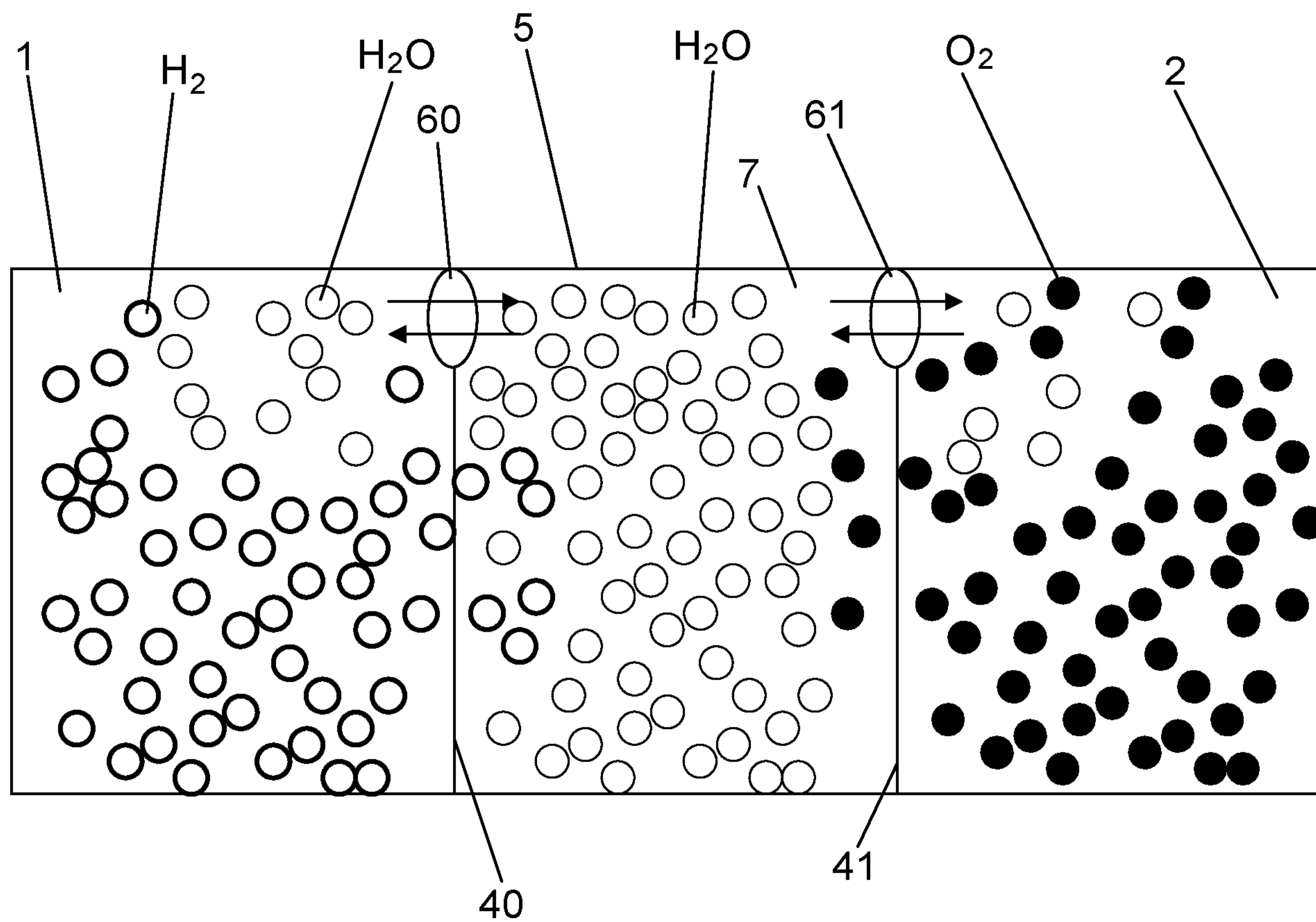


FIG.1

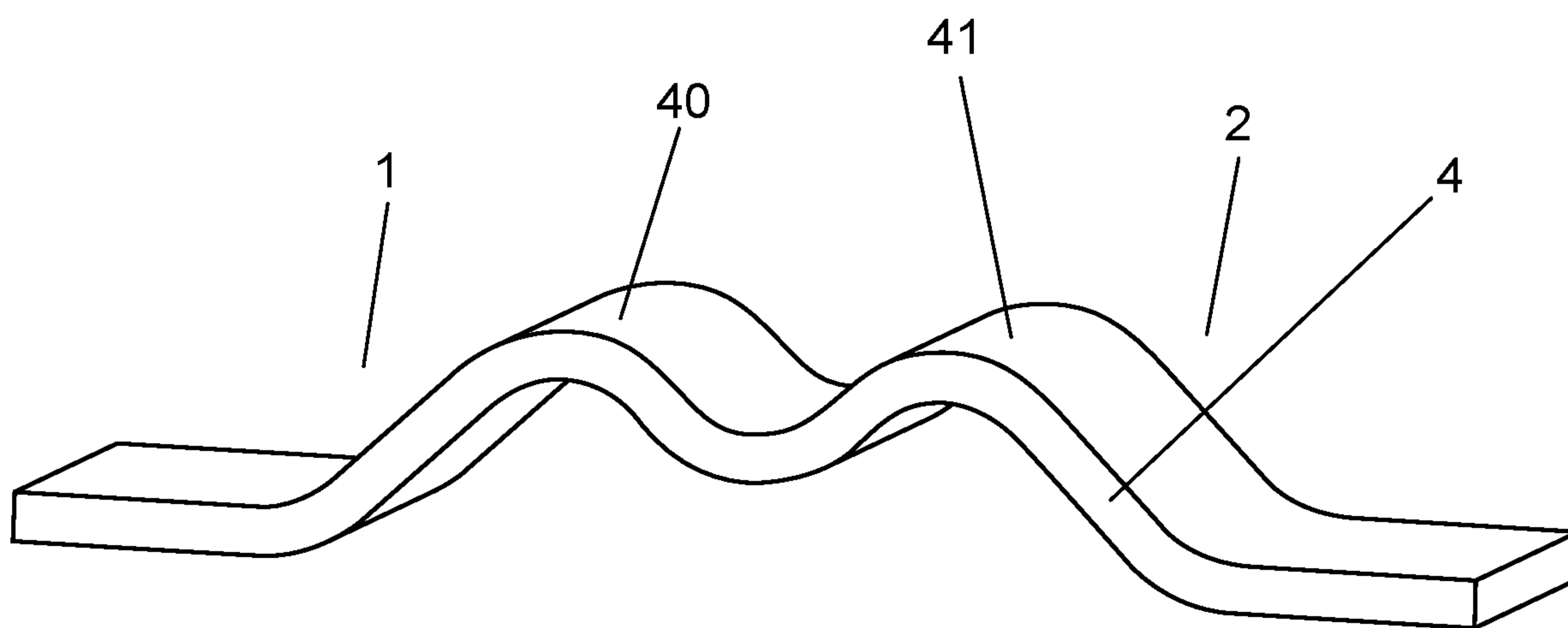


FIG.2

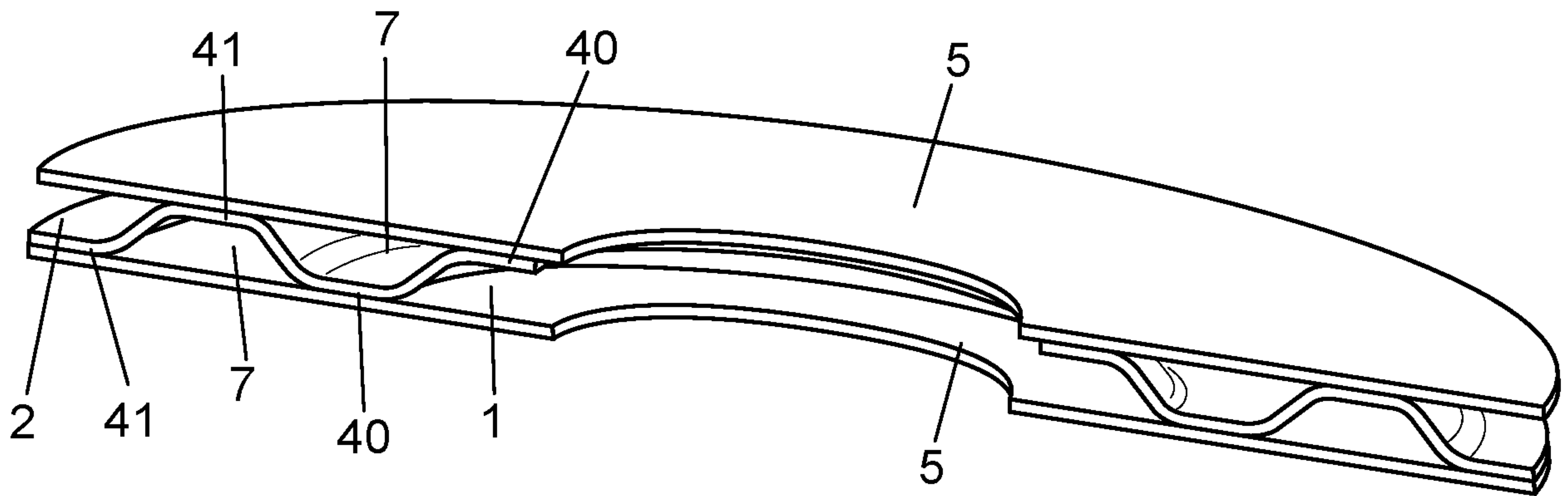


FIG. 3

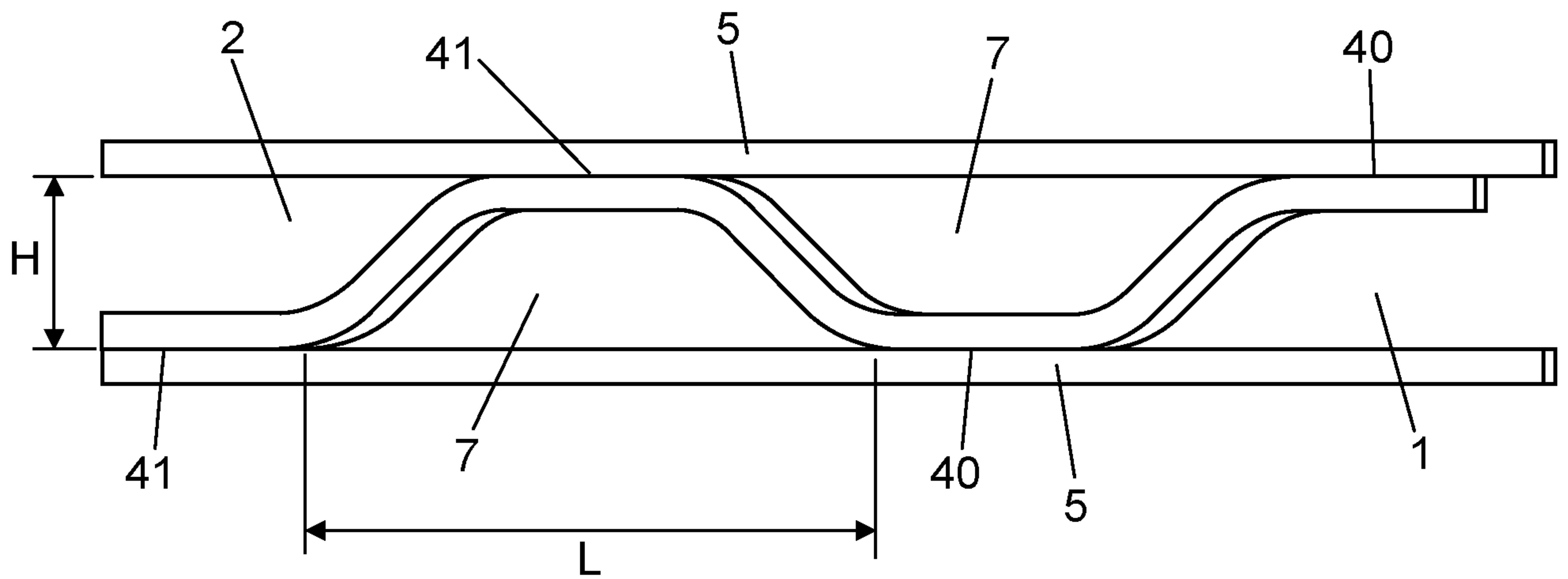


FIG. 4

3/5

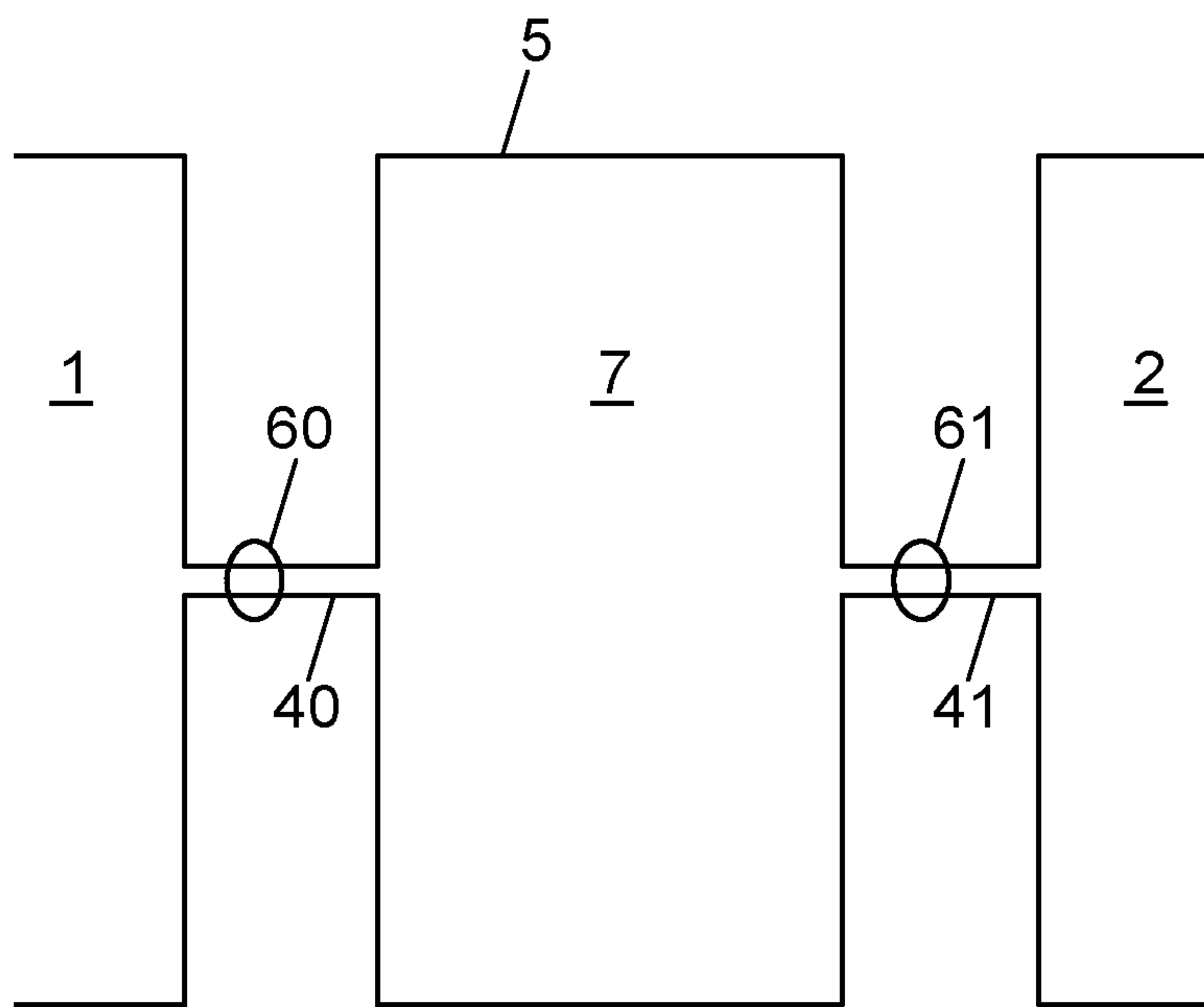


FIG. 5

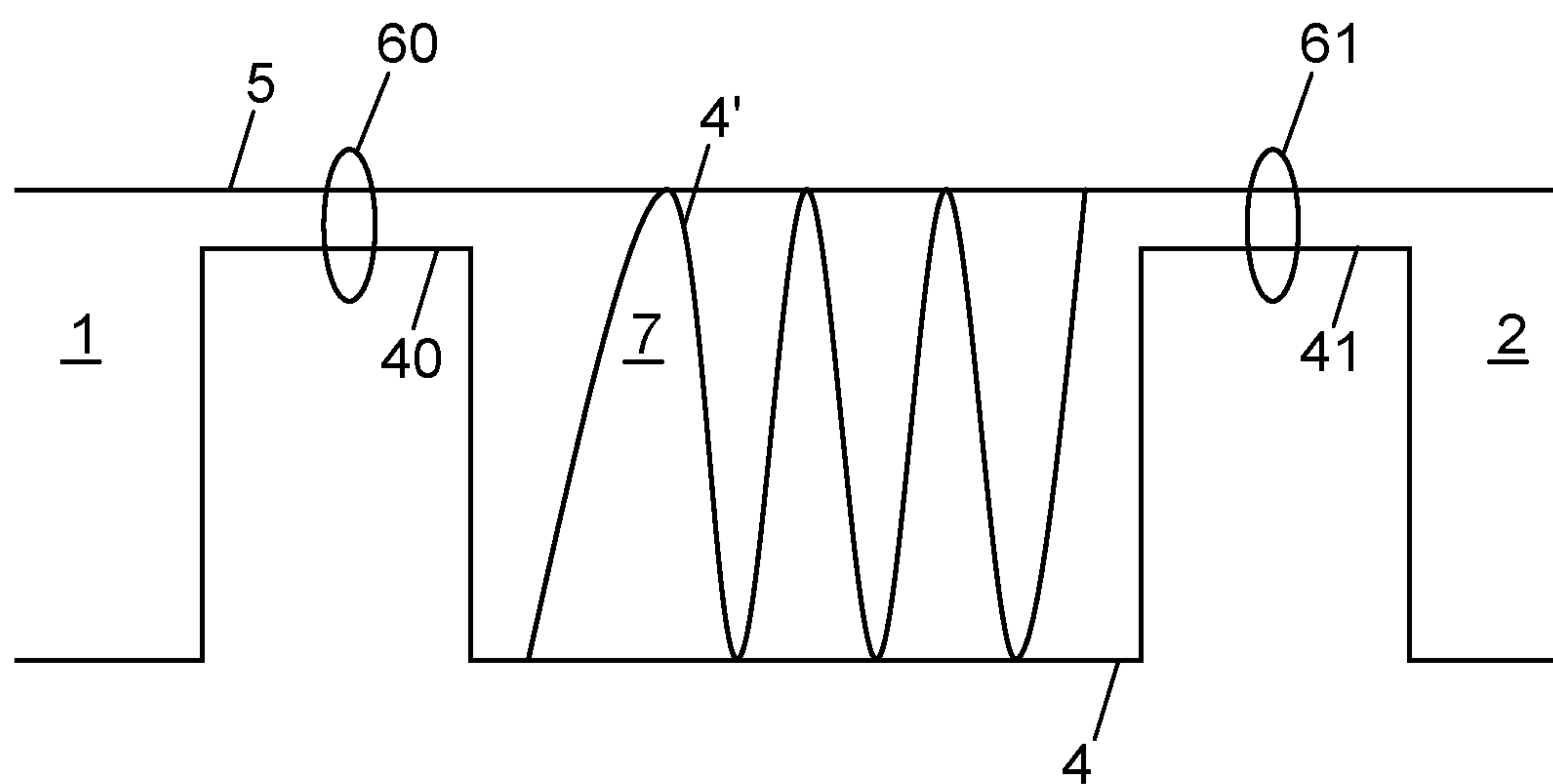


FIG. 6

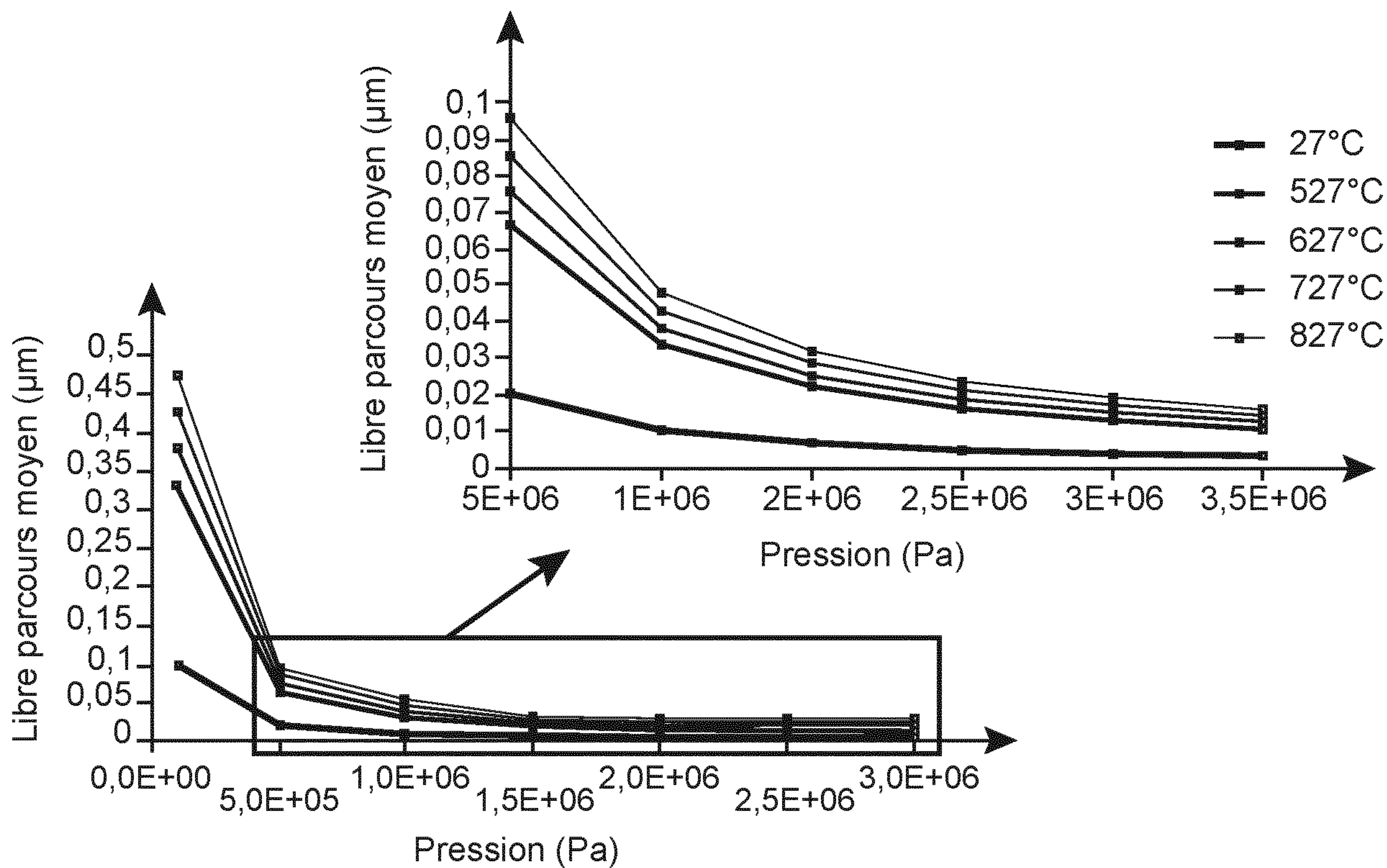


FIG.7A

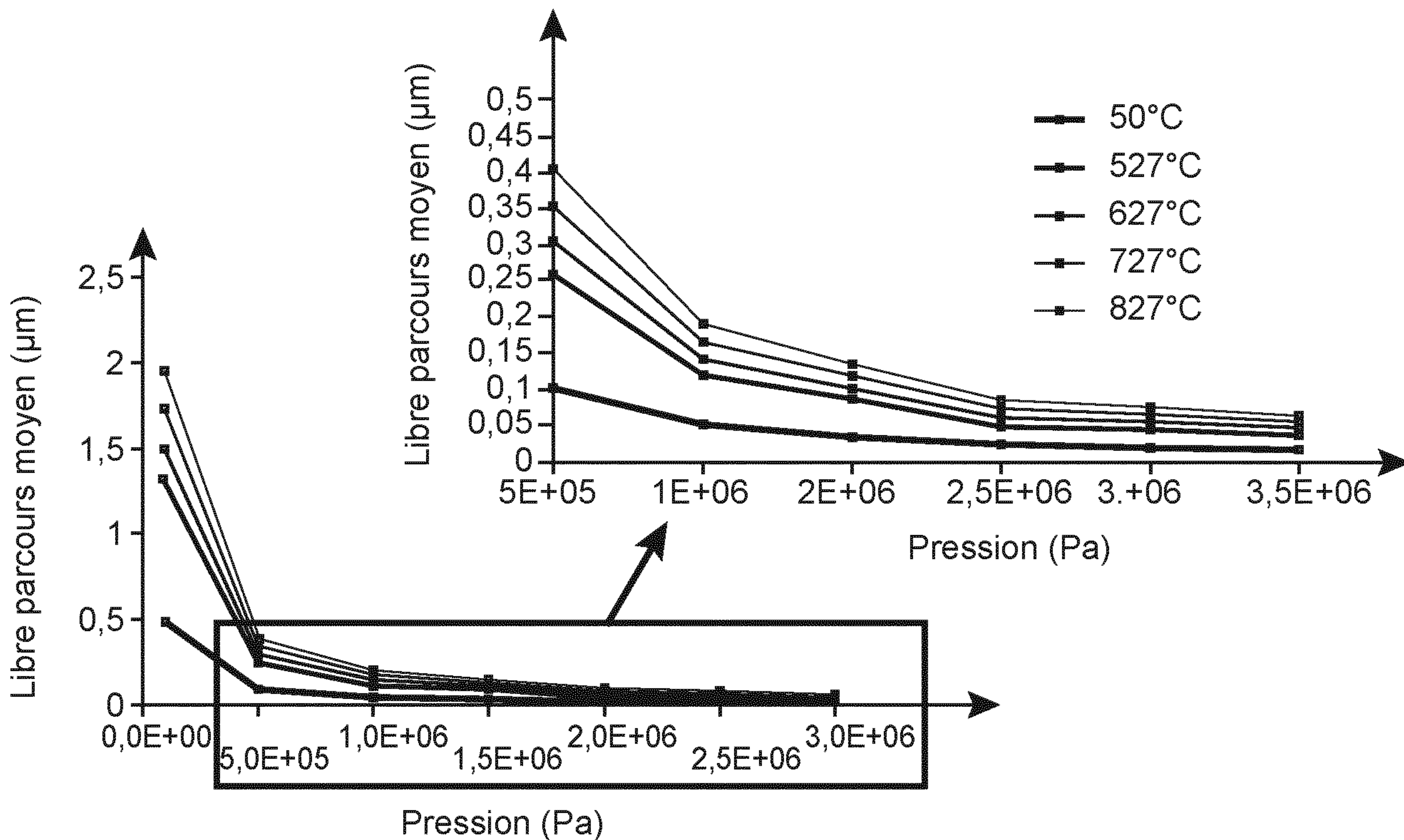


FIG.7B

5/5

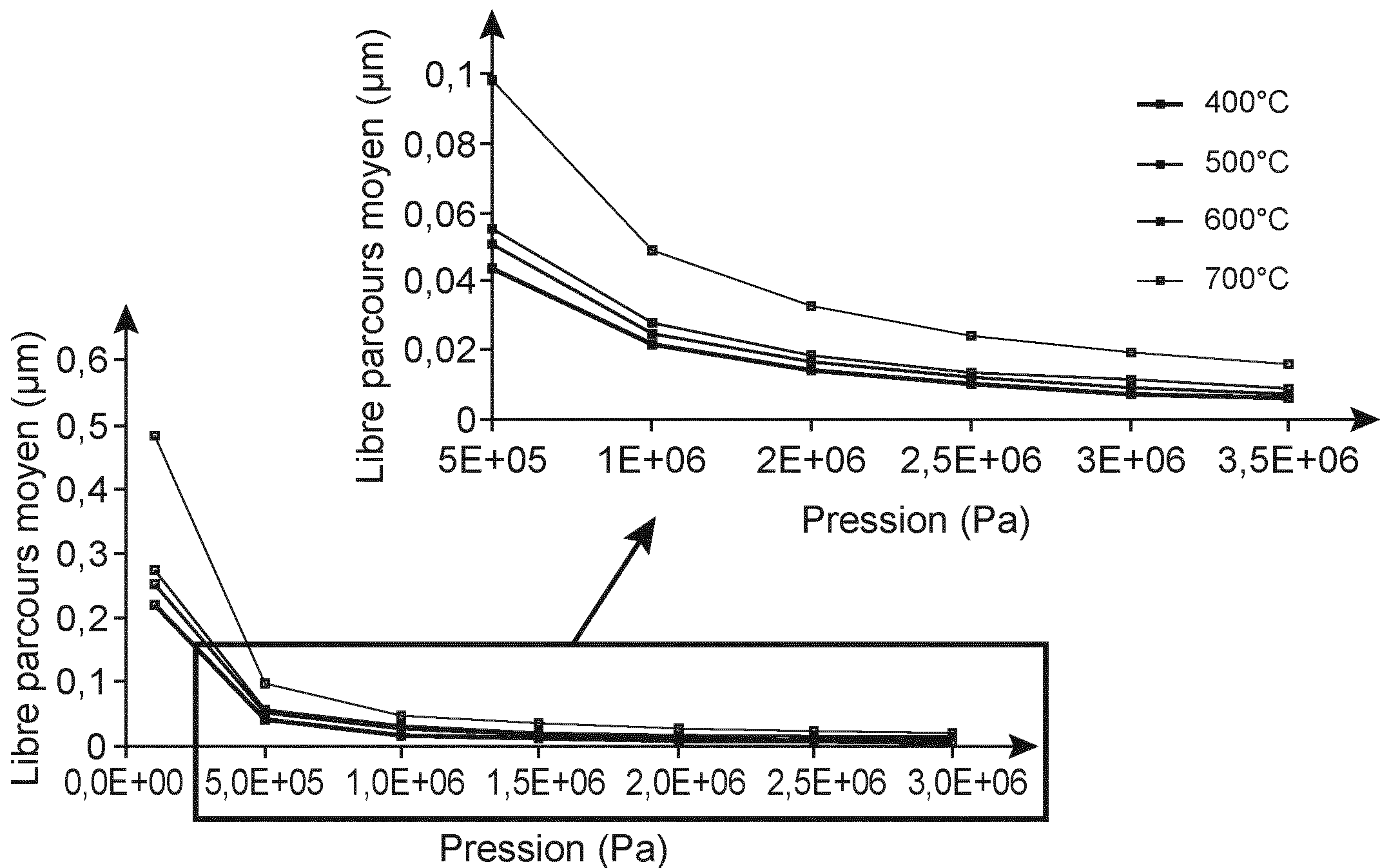


FIG.7C



FIG.8

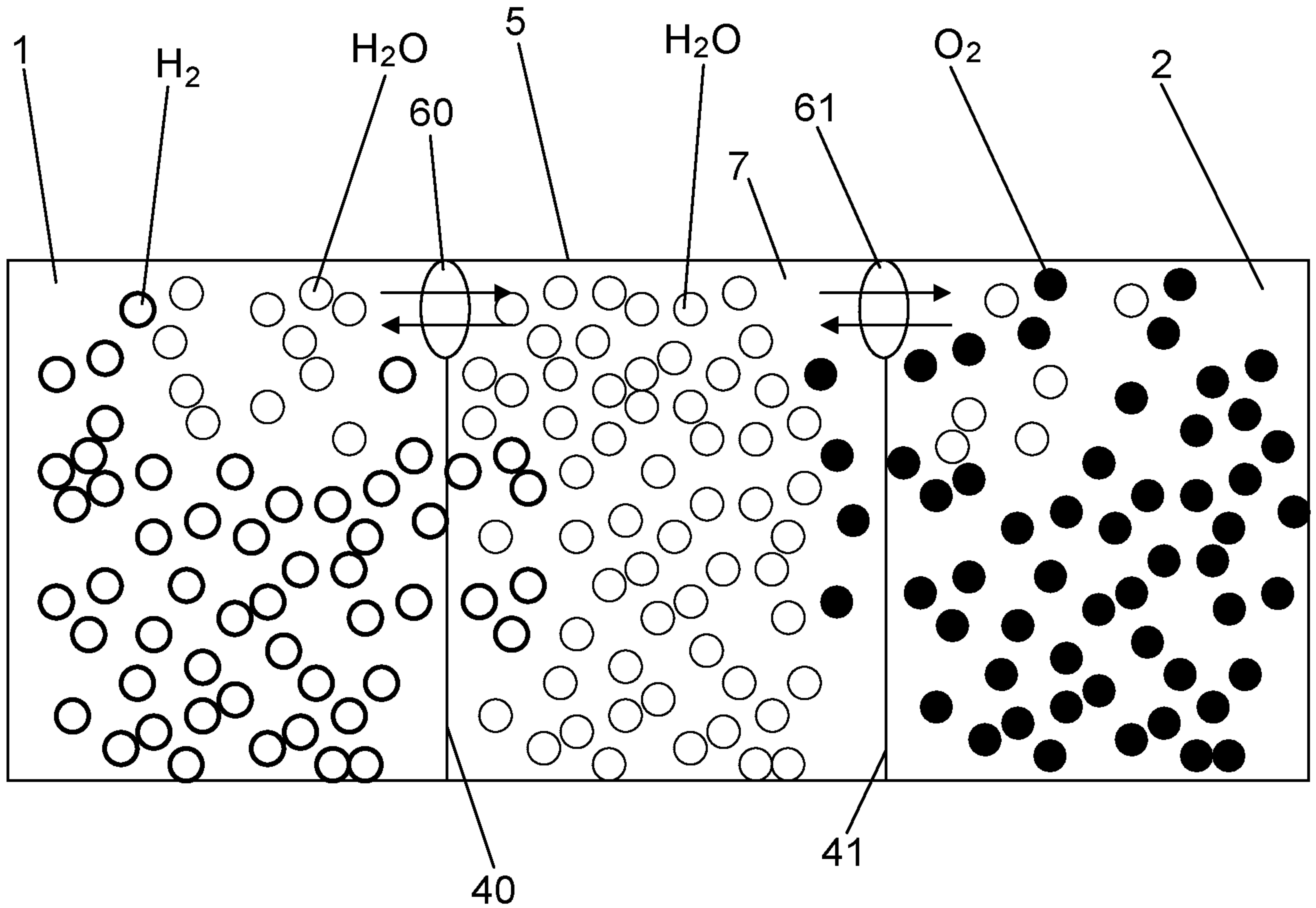


FIG.1