

①2 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.12.15.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.17 Bulletin 17/25.

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) : *ELECTRICITE DE FRANCE Société
anonyme — FR, UNIVERSITE DE MONTPELLIER Eta-
blissement public — FR et CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS - Etablissement
public — FR.*

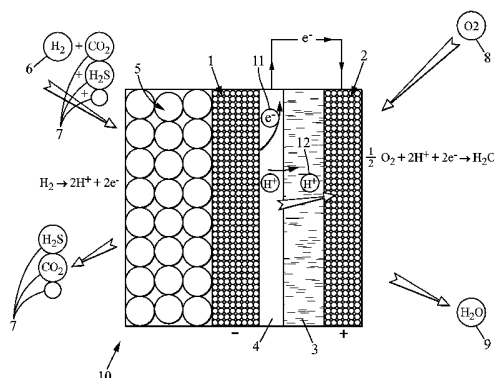
⑦2 Inventeur(s) : MARRONY MATHIEU, TAILLADES
GILLES, ROZIERE JACQUES et DAILLY JULIAN.

⑦3 Titulaire(s) : ELECTRICITE DE FRANCE Société ano-
nyme, UNIVERSITE DE MONTPELLIER Etablissement
public, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE - CNRS - Etablissement public.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤4 DISPOSITIF ELECTROCHIMIQUE A CONDUCTION PROTONIQUE AVEC REFORMAGE INTEGRE ET
PROCEDURE DE FABRICATION ASSOCIE.

⑤7 L'invention se rapporte à un dispositif électrochimique
à conduction protonique. Le dispositif comprend une élec-
trode positive (2) apte à réduire une espèce oxydante, une
électrode négative (1) apte à oxyder une espèce réductrice,
et un électrolyte conducteur protonique (3), en contact avec
l'électrode positive et avec l'électrode négative. En outre le
dispositif comprend une couche (4) apte à diffuser des pro-
tons (12) et des électrons (11), cette couche formant bar-
rière protectrice aux contaminants (7) pour l'électrolyte
conducteur protonique. La couche est en contact avec
l'électrolyte conducteur protonique d'une part et l'électrode
négative d'autre part. L'invention se rapporte également au
procédé de fabrication d'un tel dispositif.



Dispositif électrochimique à conduction protonique avec reformage intégré et procédé de fabrication associé

DOMAINE TECHNIQUE

5 L'invention se rapporte au domaine des dispositifs électrochimiques à conduction protonique, tels que les piles à combustible (dites PEFC pour « protonic electrolyte fuel cell » selon la terminologie anglo-saxonne) et plus particulièrement les piles céramiques échangeuses de protons appelées PCFC pour « protonic ceramic fuel cell ». L'invention trouve également application dans des dispositifs électrochimiques similaires tels que les
10 synthétiseurs d'ammoniaque, les électrolyseurs ou les appareils d'électro-réduction.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

Les dispositifs électrochimiques utilisant un conducteur protonique peuvent se présenter sous différentes formes. Généralement, ces dispositifs sont utilisés pour générer une tension électrique (utilisation en mode pile à combustible) pour la réduction d'une
15 espèce oxydante et l'oxydation d'une espèce réductrice, ou bien produire une espèce réductrice et oxydante (utilisation en mode électrolyseur) via une réaction chimique par apport d'énergie électrique. Les espèces réductrices et oxydantes alimentent le dispositif pour assurer son fonctionnement. Ces dispositifs se composent généralement d'une électrode positive poreuse (cathode dans le cas d'une pile à combustible), d'une électrode
20 négative pouvant être poreuse (anode dans le cas d'une pile à combustible), et d'un électrolyte conducteur protonique disposé entre les deux électrodes. Le processus fait intervenir des électrons en guise de porteurs de charge négative et des protons en guise de porteurs de charge positive.

Les piles à combustibles échangeuses de protons (ou PEFC), sont un exemple de tels
25 dispositifs électrochimiques. Dans les PEFC, une tension électrique et de la chaleur sont générées par l'oxydation d'une espèce réductrice sur une électrode négative couplée à la réduction d'une espèce oxydante sur une électrode positive. Dans le cas des piles à combustible dihydrogène-dioxygène, les espèces réductrices et oxydantes impliquées dans le processus sont le dihydrogène et le dioxygène respectivement. La migration des protons
30 générés lors d'un tel processus s'effectue à travers le conducteur protonique. La réaction

chimique consommant les espèces réductrices et oxydantes sur les électrodes peut être inversée pour produire du combustible par apport d'énergie électrique et de chaleur.

Les piles à combustibles représentent une technologie prometteuse pour remplacer ou compléter d'autres méthodes de production d'énergie. Ces piles, qui ont fait l'objet de
5 plusieurs perfectionnements depuis leur première apparition, peuvent être classées en plusieurs catégories selon plusieurs critères tels que la température de fonctionnement et la nature de l'électrolyte:

Parmi elles, la pile à membrane échangeuse de protons (ou PEMFC pour « proton exchange membrane fuel cell » selon la terminologie anglo-saxonne) requiert généralement
10 la présence d'eau liquide pour fonctionner, et opère ainsi typiquement à des températures inférieures à 100°C. Le conducteur protonique séparant les deux électrodes y est constitué par un matériau polymère organique hydraté conducteur de protons, dont la conductivité est liée au degré d'hydratation. Le rendement électrique de ces cellules est typiquement compris entre 30% et 50% suivant la qualité du combustible à l'entrée.

La pile à oxyde solide à conduction anionique O^{2-} (ou SOFC pour « solide oxyde fuel cell » selon la terminologie anglo-saxonne) forme une autre catégorie. La SOFC présente
15 un bon rendement électrique de l'ordre de 50% à 60%, et fonctionne à des températures comprises typiquement entre 750°C et 1000°C. Cette pile comprend entre l'électrode positive et l'électrode négative un électrolyte solide conducteur anionique O^{2-} . Du fait des
20 hautes températures mises en œuvre dans cette pile, elle repose généralement sur l'utilisation de composants en céramique, de fabrication coûteuse.

Il existe, parmi les piles à oxyde solide une catégorie particulièrement intéressante de pile utilisant un électrolyte solide en céramique conductrice de protons (ces piles à combustible sont aussi appelées PCFC pour « protonic ceramic fuel cell » selon la
25 terminologie anglo-saxonne). Les piles PCFC fonctionnent à des températures intermédiaires, comprises entre environ 400°C et 700°C. Ces températures permettent notamment l'utilisation de matériaux métalliques, moins coûteux que les matériaux céramiques des piles à combustible SOFC de l'art antérieur.

Le brevet EP 2 270 914, propose un exemple de pile à combustible échangeuse de
30 protons PEFC, en particulier à base céramique de type PCFC.

Outre les piles à combustibles, d'autres dispositifs électrochimiques à conduction protonique reposent sur une architecture et des principes de fonctionnement similaires. La production d'espèces oxydantes et réductrices peut faire intervenir un dispositif d'électro-réduction, ou bien utiliser un dispositif analogue à une pile à combustible comme électrolyseur en inversant la réaction d'oxydo-réduction par apport d'électricité et de chaleur. D'autres réactions chimiques peuvent faire intervenir d'autres espèces telles que de l'azote pour synthétiser de l'ammoniaque par exemple.

Malgré leur fort potentiel, les dispositifs électrochimiques à conduction protonique pâtiennent d'un inconvénient qui limite leur rendement énergétique. Il s'avère en effet que le conducteur électrolyte protonique (membrane polymère, céramique ou autre élément solide), ne tolère généralement pas la présence d'impuretés ou de certains gaz qui rentrent dans la composition des combustibles utilisés pour alimenter le dispositif en espèces réductrices et oxydantes. Ces impuretés et gaz constituent des contaminants pour le conducteur protonique qui le détériorent et réduisent la durée de vie du dispositif électrochimique. Parmi les gaz nocifs pour le conducteur protonique couramment rencontrés dans les combustibles figurent le dioxyde de carbone CO_2 et le sulfure d'hydrogène H_2S . Ces gaz sont généralement présents dans des compositions de type hydrocarboné telles que le gaz naturel, les alcools, ou le biogaz par exemple.

Pour remédier à cet inconvénient, et protéger les dispositifs électrochimiques utilisant un électrolyte conducteur protonique, il est typiquement procédé à une étape de reformage du combustible hydrocarboné en amont du dispositif. Le reformage du combustible hydrocarboné permet d'en séparer les impuretés et les gaz nocifs évoqués ci-avant. Cette étape de reformage dite « externe » peut par exemple s'effectuer en phase vapeur ou bien par oxydation partielle catalytique (CPOX). Elle peut impliquer l'utilisation d'un système de piégeage en amont, par exemple un lit de charbon actif ou un absorbant à base de zinc, ou bien encore impliquer un processus de filtrage à plusieurs étapes. Le reformage, jugé nécessaire voire indispensable pour préserver un dispositif électrochimique à conducteur protonique tel qu'une pile à combustible, conduit ainsi à une architecture complexe impliquant deux unités couplées : reformeur et dispositif électrochimique. L'utilisation d'un reformeur externe rend le dispositif électrochimique moins ergonomique, plus coûteux et limite également son rendement global. En effet, pour produire une quantité jugée suffisante d'espèces réductrices pour le fonctionnement d'un dispositif électrochimique protonique, la présence du reformeur dont le rendement est

inférieur à 100% implique de prévoir un excédent de biogaz pour compenser les pertes liées au rendement du reformeur.

Il est donc recherché un moyen permettant d'augmenter ce rendement et de simplifier le système tout en réduisant sa taille et son coût.

5 Pour y parvenir, une solution envisagée consiste à rendre l'électrode négative du dispositif électrochimique plus résistante aux contaminants, cette électrode étant exposée en premier lieu aux combustibles à base d'hydrogène. Cette solution prévoit une électrode négative en un matériau catalytique, dit catalyseur de reformage, susceptible d'être tolérant aux résidus de la réaction de reformage (H_2S , CO_2 , phénomène de cokefaction). Or les
10 matériaux catalytiques actuels, tels que le Ru en PEMFC ou le Ni en SOFC et PCFC s'avèrent généralement coûteux à produire et engendrent des performances électriques et un seuil de tolérance limités du dispositif vis-à-vis des résidus de la réaction de reformage interne.

Il est par conséquent recherché un dispositif électrochimique utilisant un conducteur
15 protonique de conception plus simple que les systèmes actuels utilisant un reformeur externe situé en amont du dispositif électrochimique. Il est également recherché un moyen de surmonter l'inconvénient posé par la sensibilité du dispositif électrochimique à conducteur protonique, et en particulier de son conducteur protonique, aux contaminants présents dans les combustibles alimentant le dispositif.

20 EXPOSE DE L'INVENTION

Pour répondre aux problèmes exposés ci-avant, la présente invention propose un dispositif électrochimique à conduction protonique, comprenant :

- une électrode positive apte à réduire une espèce oxydante ;
- une électrode négative apte à oxyder une espèce réductrice ;
- 25 - un électrolyte conducteur protonique, en contact avec l'électrode positive poreuse et avec l'électrode négative.

Le dispositif électrochimique comprend en outre une couche apte à diffuser des protons et des électrons et formant barrière protectrice aux contaminants pour l'électrolyte conducteur protonique, ladite couche étant en contact avec l'électrolyte conducteur
30 protonique d'une part et l'électrode négative d'autre part.

L'invention telle qu'exposée ci-avant permet d'intégrer au sein même d'un dispositif électrochimique à conducteur protonique un élément remplissant le rôle barrière protectrice aux contaminants pour l'électrolyte conducteur protonique, sans toutefois avoir d'incidence négative sur le fonctionnement du dispositif. L'invention propose ainsi
5 d'intercaler, entre l'électrode négative siège à la fois du reformage interne et de la réaction d'oxydation du combustible formant les électrons et les protons, et l'électrolyte conducteur protonique, une couche ayant des propriétés mixtes. Les propriétés mixtes de conduction électrique et de conduction protonique de cette couche permettent de garantir de manière sélective et préférentiellement exclusive un transfert sans blocage des électrons et protons
10 intervenant dans le fonctionnement du dispositif. Les composés autres que les électrons et protons formant des contaminants, néfastes pour le conducteur protonique, sont bloqués par cette couche. Cette couche constitue ainsi un filtre à protons et électrons intégré au sein même du dispositif électrochimique, sans gêner son fonctionnement normal.

Du fait de l'intégration de cette couche, entre l'électrode négative et l'électrolyte
15 conducteur protonique, l'invention permet de s'affranchir d'un système encombrant mêlant un dispositif électrochimique à un reformeur externe et d'améliorer la stabilité chimique et donc le rendement global d'un dispositif électrochimique à conduction protonique utilisant des catalyseurs de reformage au niveau de l'électrode poreuse à combustible..

L'invention, en intégrant cette couche formant barrière protectrice aux contaminants
20 pour le conducteur protonique, filtre les espèces gazeuses néfastes telles que le CO_2 ou le H_2S , ainsi que les autres contaminants gazeux ou non gazeux, et ne diffuse de manière sélective et préférentiellement exclusive que les protons et les électrons via la couche à conduction mixte. Par conséquent, cette couche protège l'électrolyte conducteur protonique non seulement contre les contaminants contenus dans les combustibles gazeux
25 entrants utilisés au niveau de l'électrode négative, mais également contre les éventuels produits générés à cette électrode négative, autres que les électrons et les protons.

Selon un mode de réalisation, la couche apte à diffuser des protons et des électrons
peut avoir une épaisseur comprise entre 1 μm et 10 μm .

30

Il a été observé que cette gamme d'épaisseurs constitue un compromis adapté aux spécificités des dispositifs électrochimiques à conduction protonique, notamment les piles à combustible. En effet, cinétique de diffusion et étanchéité vis-à-vis des contaminants évoluent différemment en fonction de l'épaisseur de la couche aux propriétés mixtes : la

cinétique de diffusion protonique et électronique augmente lorsque l'épaisseur de la couche diminue, tandis que l'effet d'étanchéité aux contaminants se renforce lorsque l'épaisseur de la couche augmente. D'autre part, l'ajout d'une couche supplémentaire dans un dispositif électrochimique, notamment dans le cas d'une cellule de pile à combustible, peut contribuer à augmenter les dimensions globales d'un produit constitué d'un assemblage de plusieurs cellules. Une gamme d'épaisseurs comprises entre 1 μm et 10 μm pour cette couche, et plus particulièrement une épaisseur de 2 μm à 5 μm permet d'obtenir un rendement optimal dans le dispositif électrochimique utilisant un électrolyte conducteur protonique, sans rendre le dispositif encombrant.

10

Selon un mode de réalisation, la couche apte à diffuser des protons et des électrons peut posséder une porosité comprise entre 1 % et 10 % en volume.

Il a été observé que l'effet de barrière aux contaminants est maximal dans des couches denses dont les porosités ne représentent qu'entre 1 % et 10 %, plus particulièrement entre 1 % et 5 % du volume total de la couche. La faible porosité proposée dans la présente invention favorise le phénomène de sélectivité, en ne laissant passer préférentiellement que les protons et les électrons, tout en bloquant le passage d'autres composés.

20

Selon un autre mode de réalisation, la couche apte à diffuser des protons et des électrons peut comprendre un matériau de type $\text{ABB}'\text{O}_3$, dans lequel A est un élément choisi parmi le groupe II du tableau périodique, B est un élément choisi parmi le cérium ou le groupe IVB du tableau périodique, B' est un élément choisi parmi les lanthanides ou le groupe VIIB du tableau périodique.

25

Selon un mode de réalisation, la couche apte à diffuser des protons et des électrons peut comprendre un matériau de type ABO_3 , dans lequel A est un élément choisi parmi le groupe II du tableau périodique, B est un élément choisi parmi le cérium ou le groupe IVB du tableau périodique.

30

Ces matériaux, qui comprennent des électrolytes dérivés de la famille des pérovskites, sont adaptés aux températures de fonctionnement typiquement rencontrées dans des piles à combustibles à céramiques conductrices protoniques PCFC, comprises

entre 400°C et 700°C. Ils possèdent en outre une structure cristallographique adaptée permettant d'obtenir l'effet barrière aux contaminants, tout en possédant les propriétés mixtes recherchées de conduction préférentiellement exclusive de protons et d'électrons. En outre, ces composés sont stables chimiquement sous atmosphère réductrice, telle que
5 celle qui se présente entre le conducteur protonique et l'électrode négative.

Selon un mode de réalisation, le dispositif peut en outre comprendre un support macroporeux en contact avec l'électrode négative, le support macroporeux étant apte à diffuser des espèces gazeuses.
10

Selon un mode de réalisation, le conducteur protonique peut être une membrane polymère échangeuse de protons.

Le dispositif ainsi constitué est une pile à combustible PEFC incluant le type
15 PEMFC.

Selon un autre mode de réalisation, le conducteur protonique peut être un électrolyte solide en céramique apte à diffuser des protons.

Le dispositif ainsi constitué est une pile à combustible PCFC, ou bien une pile à
20 combustible SOFC à conduction protonique de manière générale.

Selon un mode de réalisation, le dispositif peut être agencé en outre pour opérer en tant que pile à combustible dihydrogène-dioxygène, l'espèce oxydante étant du dioxygène
25 et l'espèce réductrice étant du dihydrogène.

Le fonctionnement en tant que pile à combustible dihydrogène-dioxygène peut utiliser tout type de gaz carbonés comprenant une source d'hydrogène pouvant être oxydée par l'électrode négative tels que par exemple des bio-alcools ou du méthane. L'air
30 constitue alors une source de dioxygène pour l'électrode positive poreuse.

Selon un mode de réalisation, le dispositif peut être agencé en outre pour opérer en tant que réacteur d'ammoniaque.

Le fonctionnement en tant que réacteur d'ammoniaque permet d'utiliser en outre l'azote pour le faire réagir avec les protons sur l'électrode négative.

5 Selon un mode de réalisation, le dispositif peut être agencé en outre pour opérer en tant qu'électrolyseur.

Utilisé comme électrolyseur, une pile à combustible génère les espèces réductrices et oxydantes par ajout d'une tension électrique ou d'un courant électrique. Dans le cas d'un électrolyseur d'eau, les espèces créées sont le dihydrogène sur l'anode et le dioxygène sur
10 la cathode.

Selon un mode de réalisation, le dispositif peut être agencé en outre pour opérer en tant qu'appareil d'électro-réduction.

15 Un appareil d'électro-réduction permet par exemple de générer des combustibles de type alcools ou méthane.

L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique à conduction protonique tel qu'exposé ci-avant. Ce procédé comprend :
20 - fabriquer une électrode positive poreuse apte à réduire une espèce oxydante ;
- fabriquer une électrode négative apte à oxyder une espèce réductrice ;
- fabriquer un conducteur protonique, mis en contact avec l'électrode positive et avec l'électrode négative.

Ce procédé comprend en outre la fabrication d'une couche apte à diffuser des protons et des électrons et formant barrière protectrice aux contaminants pour le conducteur
25 protonique, ladite couche étant en contact avec le conducteur protonique d'une part et l'électrode négative d'autre part.

Un tel procédé présente l'avantage de ne nécessiter aucune modification particulière
30 du procédé de fabrication standard d'un dispositif électrochimique à conducteur protonique. Il suffit de prévoir l'intercalation de la couche objet de la présente invention entre le conducteur protonique et l'électrode négative. Le procédé est donc facilement adaptable sur des chaînes de production existantes.

DESCRIPTIF DES FIGURES

Le procédé objet de l'invention sera mieux compris à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisations présentés à titre illustratif, aucunement limitatifs, et à l'observation des dessins ci-après sur lesquels :

5 - la figure 1 est une représentation schématique d'une pile à combustible selon un mode de réalisation de l'invention;

 - la figure 2 est une représentation schématique d'un électrolyseur selon un mode de réalisation de l'invention;

10 - la figure 3 est une représentation schématique d'un réacteur d'ammoniaque selon un mode de réalisation de l'invention ;

 - la figure 4 est une représentation schématique d'un appareil d'électro-réduction selon un mode de réalisation de l'invention.

15 Pour des raisons de clarté, les dimensions des différents éléments représentés sur ces figures ne sont pas nécessairement en proportion avec leurs dimensions réelles. Sur les figures, des références identiques correspondent à des éléments identiques.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

20 La présente invention propose d'intégrer une couche possédant des propriétés mixtes de conduction électronique et de conduction protonique à l'intérieur d'un dispositif électrochimique à conduction protonique. L'invention permet de la sorte d'opérer un filtrage sélectif ne laissant passer préférentiellement que les porteurs de charge (protons et électrons) qui interviennent dans le fonctionnement du dispositif électrochimique, mais bloquent le passage de toute autre espèce susceptible de constituer un contaminant dommageable pour le conducteur protonique. L'invention protège ainsi le conducteur protonique d'un dispositif électrochimique, et plus particulièrement son conducteur
25 protonique, contre des contaminants, sans entraver le fonctionnement du dispositif. La couche intégrée dans le dispositif électrochimique à conduction protonique agit ainsi comme un filtre de protons et d'électrons, et permet la protection de l'électrolyte conducteur protonique aux résidus de la réaction de reformage interne issus de

combustibles gazeux à source hydrogène (biogaz par exemple) d'un dispositif électrochimique.

Les figures 1 à 4 illustrent schématiquement le fonctionnement de dispositifs électrochimiques pouvant bénéficier des enseignements de la présente invention. D'autres types de dispositifs électrochimiques, notamment des piles à combustibles fonctionnant selon d'autres réactions chimiques, peuvent également bénéficier de l'adjonction entre un électrolyte conducteur protonique et une électrode négative, d'une couche mixte apte à conduire des protons et des électrons, tout en bloquant des contaminants.

Comme illustré sur la figure 1, un exemple de dispositif électrochimique à conducteur protonique selon la présente invention peut se présenter sous la forme d'une pile à combustible 10 dihydrogène-dioxygène.

Une telle pile à combustible peut être une pile PEMFC avec un conducteur protonique 3 se présentant sous la forme d'une membrane organique hydratée. Il peut également s'agir d'une pile de type SOFC ou plus particulièrement de type PCFC, dans laquelle l'électrolyte conducteur protonique 3 se présente sous la forme d'un matériau solide, par exemple en céramique.

Comme illustré sur la figure 1, la pile à combustible comprend une électrode négative 1 formant une anode. Cette anode est représentée comme étant une structure poreuse. L'électrode négative peut notamment être une couche d'électrode à hydrogène mésoporeuse fabriquée en un matériau de type alliage céramique-métal (cermet) comprenant par exemple du nickel et un matériau d'électrolyte. Une électrode négative de type cermet a typiquement une épaisseur d'environ 50 à 100 μm . L'anode est le siège de la réaction de dissociation de l'hydrogène en protons et électrons, par oxydation. Cette électrode négative 1 en cermet possède des propriétés de conduction mixte et conduit à la fois les électrons et les protons. L'électrode négative 1 peut également être le siège d'une recombinaison d'électrons et de protons pour former du dihydrogène lorsque la pile à combustible est utilisée en tant qu'électrolyseur. Elle peut être également le siège du reformage interne du combustible entrant.

L'électrode négative 1 est au contact d'une couche formant support macroporeux 5, permettant la diffusion du combustible et des gaz arrivant vers l'anode et des espèces

(résidus de la réaction d'oxydation, gaz, surplus de combustible, contaminants bloqués) arrivant depuis l'anode. Le support macroporeux 5 peut typiquement être constitué d'un métal tel que le nickel ou du cermet, et possède une épaisseur généralement comprise entre 100 μm et 2000 μm .

5 La pile à combustible de la figure 1 comprend en outre une électrode positive 2 poreuse formant une cathode. Cette électrode positive 2 peut se présenter sous la forme d'une couche à conduction mixte, apte à conduire à la fois les électrons e^- et les protons H^+ . Comme indiqué sur la figure 1, l'électrode positive d'une pile à combustible est le siège d'une réaction de réduction de l'oxygène 8 de l'air. L'oxygène O_2 se recombine avec
10 les protons 12 et les électrons 11 pour former de l'eau 9.

 L'espace entre l'anode et la cathode est occupé par un électrolyte conducteur protonique 3. Comme indiqué ci-avant, ce conducteur peut être soit une membrane organique hydratée dans le cas des piles PEMFC ou bien un oxyde solide céramique dans le cas des PCFC. L'électrolyte conducteur protonique 3 se compose généralement d'une
15 couche dense, assurant une conduction exclusive pour les protons, mais ne conduisant pas les électrons 11. Les électrons 11 peuvent être fournis et récupérés par un circuit électrique extérieur assurant une connexion électrique indirecte entre l'anode et la cathode. L'épaisseur du conducteur protonique 3 est typiquement comprise entre 5 μm et 50 μm .

 L'une des contributions de la présente invention à l'amélioration des performances
20 des dispositifs électrochimiques à conducteur protonique réside dans l'utilisation de la couche 4 intercalée entre le conducteur protonique 3 et l'électrode négative 1. Cette couche 4 est typiquement une couche mixte à la fois conductrice de protons 12 et d'électrons 11. Par simplicité, il est fait référence à ces multiples propriétés sous l'appellation MIEC- H^+ pour « mixte ionic and electronic conductor » selon la terminologie anglo-saxonne.

25 Cette couche 4 est avantageusement placée entre l'électrolyte conducteur protonique 3 et l'électrode négative 1 pour protéger l'électrolyte conducteur protonique 3 du combustible alimentant la pile à combustible 10.

 La figure 1 illustre schématiquement l'apport d'un combustible depuis l'extérieur et en direction de l'électrode négative 1. Le combustible représenté sur la figure 1 comprend
30 une source de dihydrogène 6, noté H_2 , ainsi que des contaminants 7 tels que le dioxyde de

carbone CO_2 , le sulfure de dihydrogène H_2S ou d'autres polluants comme le monoxyde de carbone CO par exemple. Typiquement, les sources de dihydrogène qui peuvent servir à alimenter une pile à combustible incluent les biogaz, les bio-alcools, le méthane. Ces combustibles comprennent généralement, outre la source de dihydrogène, un mélange de gaz reformat par exemple avec des composés tels que CO , CO_2 et N_2 et toutes sortes de dérivés carbonés, qui constituent une pollution dommageable et irréversible pour l'électrolyte conducteur protonique 3. Les éléments autres que le dihydrogène peuvent tous constituer une source de contaminants 7 susceptibles d'endommager l'électrolyte conducteur protonique 3 de la pile à combustible 10 de manière irréversible. Toutefois, la présence de la couche 4 permet de former une barrière protectrice qui empêche ces contaminants d'atteindre l'électrolyte conducteur protonique 3, mais n'empêche pas le combustible quel qu'il soit d'atteindre l'électrode négative 1 siège de la réaction d'oxydation, génératrice de protons et d'électrons.

La couche 4 possède avantageusement une densité suffisante pour remplir son rôle de barrière aux contaminants 7 tout en assurant une conduction optimale pour les électrons 11 et les protons 12. L'effet de barrière aux contaminants est amélioré lorsque la densité de la couche 4 augmente. En outre, les propriétés de cinétiques de diffusion des électrons et des protons de la couche 4 augmentent lorsque la densité de la couche 4 augmente. Pour cette raison, la densité de la couche 4 peut avantageusement être supérieure à 90% en volume, pour assurer simultanément un fonctionnement optimal pour ces deux fonctions. Une telle densité correspond à une porosité inférieure à 10% en volume de la couche 4.

De manière analogue, les cinétiques de diffusion des protons et des électrons de la couche 4 diminuent lorsque l'épaisseur de la couche 4 augmente, tandis que l'effet de barrière aux contaminants de cette même couche 4 augmente lorsque l'épaisseur de la couche 4 augmente. Des performances optimales pour les deux fonctions recherchées pour la couche 4 sont atteintes lorsque la couche 4 a une épaisseur comprise entre 1 μm et 10 μm .

En outre, la couche 4 peut être réalisée en un matériau possédant une structure cristallographique adaptée à une conduction électronique et protonique, tout en empêchant les autres espèces de passer. De la sorte, la couche 4 présente un caractère de sélectivité préférentiellement aux électrons 11 et aux protons 12. Parmi les composés ayant cette propriété, on trouve les composés dérivés de la famille des pérovskites, qui peuvent être

représentés par un matériau de type ABO_3 , dans lequel A est un élément choisi parmi le groupe II du tableau périodique, B est un élément choisi parmi le cérium ou le groupe IVB du tableau périodique.

Plus particulièrement, des pérovskites dans lesquelles A est choisi parmi le baryum Ba ou le strontium Sr, B est choisi parmi le zirconium Zr ou le cérium Ce.

Alternativement, il est également possible de réaliser la couche 4 en un matériau de type $ABB'O_3$, dans lequel A est un élément choisi parmi le groupe II du tableau périodique, B est un élément choisi parmi le cérium ou le groupe IVB du tableau périodique, B' est un élément choisi parmi les lanthanides ou le groupe VIIIB du tableau périodique.

Plus particulièrement, des matériaux de type $ABB'O_3$, dans lesquels A est choisi parmi le baryum Ba ou le strontium Sr, B est choisi parmi le zirconium Zr ou le cérium Ce, et B' est choisi parmi le praséodyme Pr, le vanadium V, le Cobalt Co ou le néodyme Nd.

Les deux catégories de matériaux présentées ci-avant présentent l'avantage supplémentaire d'être résistants à des températures typiquement rencontrées dans les piles à combustible de type PCFC, comprises entre 400°C et 700°C, sous atmosphère réductrice et vapeur d'eau. Ces composés offrent ainsi une grande stabilité mécanique et physico-chimique au dispositif électrochimique à conducteur protonique qui en est équipé.

Il convient de remarquer que la couche 4 peut être utilisée dans tous types de dispositifs PEFC, c'est-à-dire à la fois ceux comprenant des électrolytes polymères, généralement utilisés pour des applications en dessous de 250°C, ceux comprenant des matériaux céramiques, typiquement utilisés pour des applications au-dessus de 400°C, et ceux comprenant des matériaux différents pour des températures intermédiaires comprises entre 250-400°C. Parmi les électrolytes conducteurs protoniques utilisés à des températures intermédiaires on trouve par exemple le CsH_2PO_4 .

La couche 4 étant intercalée entre l'électrolyte conducteur protonique 3 et l'électrode négative 1, elle n'est pas autosupportée et peut avoir une épaisseur fine adaptée aux propriétés recherchées d'effet barrière et de conduction mixte. En cela, la couche 4 de MIEC-H⁺ n'est pas comparable à une membrane épaisse de matériaux dérivés de la famille des pérovskites.

Il convient de remarquer que la couche 4 peut être constituée en un seul type de matériau monophasé, ou bien en un mélange de plusieurs composés différents, biphasés ou multiphasés.

Comme illustré sur la figure 1, le circuit électrique assurant une connexion entre l'anode et la cathode relie l'électrode positive 2 poreuse à la couche 4. Toutefois, le circuit électrique peut également relier directement l'anode à la cathode.

La réaction de consommation des réactifs que sont le dioxygène et le dihydrogène, comme représenté sur la figure 1, peut également être inversée par apport d'énergie et de chaleur pour produire ces mêmes combustibles à partir d'eau. Dans ce cas, un dispositif électrochimique analogue à une pile à combustible fonctionne en tant qu'électrolyseur comme représenté sur la figure 2.

Lorsque le dispositif électrochimique de la figure 2 est activé, de l'eau 9 arrivant sur l'électrode positive 2 poreuse à l'état vapeur est hydrolysée pour produire des protons 12, des électrons 11 et du dioxygène 8. Protons 12 et électrons 11 arrivent sur l'électrode négative 1 pour réagir et former du dihydrogène 6. L'électrolyseur 20 de la figure 2 protège également l'électrolyte conducteur protonique 3 de tout contaminant pouvant transiter par le support macroporeux 5 et l'électrode négative 1.

Un autre exemple de mise en œuvre de la présente invention est représenté sur la figure 3. Sur cette figure, un dispositif électrochimique à conducteur protonique agencé sous forme de réacteur d'ammoniaque 30 est représenté. Cette synthèse d'ammoniaque est réalisée en alimentant l'électrode positive 2 en eau 9, pour produire des protons 12 et électrons 11 ainsi que du dioxygène 8. Les protons et électrons réagissent ensuite sur l'électrode négative 1 en combinaison avec l'azote 13 entrant pour former de l'ammoniaque 14. Le réacteur d'ammoniaque 30 protège l'électrolyte conducteur protonique 3 de l'ammoniaque 14, qui ne peut pas franchir la couche 4 de MIEC-H⁺.

Un autre exemple de dispositif électrochimique à conducteur protonique pouvant bénéficier de la présente invention est représenté à la figure 4. Sur cette figure, un appareil d'électro-réduction 40 est utilisé pour produire notamment du méthanol CH₃OH. Dans cette configuration, l'électrode positive 2 produit à partir d'eau 9 du dioxygène 8, des électrons 11 et des protons 12. Le dioxyde de carbone entrant réagit avec les protons 12 et les électrons 11 pour produire notamment de l'eau 9 et du méthanol 15 au niveau de l'électrode négative 1. Le CO₂ entrant sur l'électrode négative 1 n'endommage pas

l'électrolyte conducteur protonique 3 du fait de la présence de la couche 4 entre l'électrolyte conducteur protonique 3 et l'électrode négative 1.

Ces différents exemples de dispositifs électrochimiques utilisant un électrolyte conducteur protonique sont fournis à titre illustratif. D'autres variantes de dispositifs, 5 faisant intervenir d'autres espèces réductrices et oxydantes en guise de combustible peuvent également bénéficier des avantages conférés par l'adjonction d'une couche 4 telle que décrite ci-avant entre une électrode négative 1 et un électrolyte conducteur protonique 3.

La structure générale des dispositifs électrochimiques à conduction protonique 10 présentés ci-avant suggère une structure en couches planes. Bien qu'une telle architecture soit envisageable, il peut lui être préférée une architecture tubulaire dans laquelle la partie centrale sert de lieu de réception de combustibles destinés à l'électrode positive 2 tandis que la surface extérieure est en contact avec le ou les combustibles alimentant l'électrode négative 1.

15 L'invention propose également un procédé pour fabriquer un dispositif électrochimique à conducteur protonique, tel que, par exemple, ceux présentés ci-avant. Le procédé comprend la fabrication de tous les constituants formant le dispositif électrochimique à conducteur protonique, avec en outre la fabrication d'une couche 4 de type MIEC-H⁺, et la mise en contact de cette couche avec l'électrode négative 1 d'une 20 part, et l'électrolyte conducteur protonique 3 d'autre part. La fabrication de la couche 4 intervient pendant la fabrication des autres constituants du dispositif électrochimique à conducteur protonique. De part cette grande flexibilité, l'ajout d'une couche 4 dans un tel dispositif électrochimique à conduction protonique ne représente que très peu d'investissements lors sa fabrication.

Revendications

1. Dispositif électrochimique à conduction protonique, comprenant :
 - une électrode positive (2) apte à réduire une espèce oxydante ;
 - 5 - une électrode négative (1) apte à oxyder une espèce réductrice ;
 - un électrolyte conducteur protonique (3), en contact avec l'électrode positive poreuse et avec l'électrode négative ;caractérisé en ce que le dispositif électrochimique comprend en outre une couche (4) apte à diffuser des protons (12) et des électrons (11) et formant barrière protectrice aux contaminants (7) pour l'électrolyte conducteur protonique, ladite
10 couche étant en contact avec l'électrolyte conducteur protonique d'une part et l'électrode négative d'autre part.
2. Dispositif selon la revendication 1, dans lequel la couche apte à diffuser des protons et des électrons a une épaisseur comprise entre 1 μm et 10 μm .
15
3. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel la couche apte à diffuser des protons et des électrons possède une porosité inférieure à 10% en volume.
20
4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la couche apte à diffuser des protons et des électrons comprend un matériau de type $\text{ABB}'\text{O}_3$, dans lequel A est un élément choisi parmi le groupe II du tableau périodique, B est un élément choisi parmi le cérium ou le groupe IVB du tableau périodique, B' est
25 un élément choisi parmi les lanthanides ou le groupe VIIB du tableau périodique.
5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la couche apte à diffuser des protons et des électrons comprend un matériau de type ABO_3 , dans lequel A est un élément choisi parmi le groupe II du tableau périodique, B est
30 un élément choisi parmi le cérium ou le groupe IVB du tableau périodique.

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant en outre un support macroporeux (5) en contact avec l'électrode négative, le support macroporeux étant apte à diffuser des espèces gazeuses.
- 5 7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le conducteur protonique est une membrane polymère échangeuse de protons.
8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel le conducteur protonique est un électrolyte solide apte à diffuser des protons.
- 10 9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, agencé en outre pour opérer en tant que pile à combustible (10), l'espèce oxydante étant du dioxygène et l'espèce réductrice étant une source à dihydrogène.
- 15 10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, agencé en outre pour opérer en tant que réacteur d'ammoniaque (30).
11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, agencé en outre pour opérer en tant qu'électrolyseur (20).
- 20 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, agencé en outre pour opérer en tant qu'appareil d'électro-réduction (40).
- 25 13. Procédé de fabrication d'un dispositif électrochimique à conduction protonique, comprenant :
- fabriquer une électrode positive (2) apte à réduire une espèce oxydante ;
 - fabriquer une électrode négative (1) apte à oxyder une espèce réductrice ;
 - fabriquer un électrolyte conducteur protonique (3), mis en contact avec l'électrode positive et avec l'électrode négative ;
- 30 caractérisé en ce qu'il comprend en outre la fabrication d'une couche (4) apte à diffuser des protons (12) et des électrons (11) et formant barrière protectrice aux contaminants (7) pour l'électrolyte conducteur protonique, ladite couche étant en contact avec l'électrolyte conducteur protonique d'une part et l'électrode négative d'autre part.

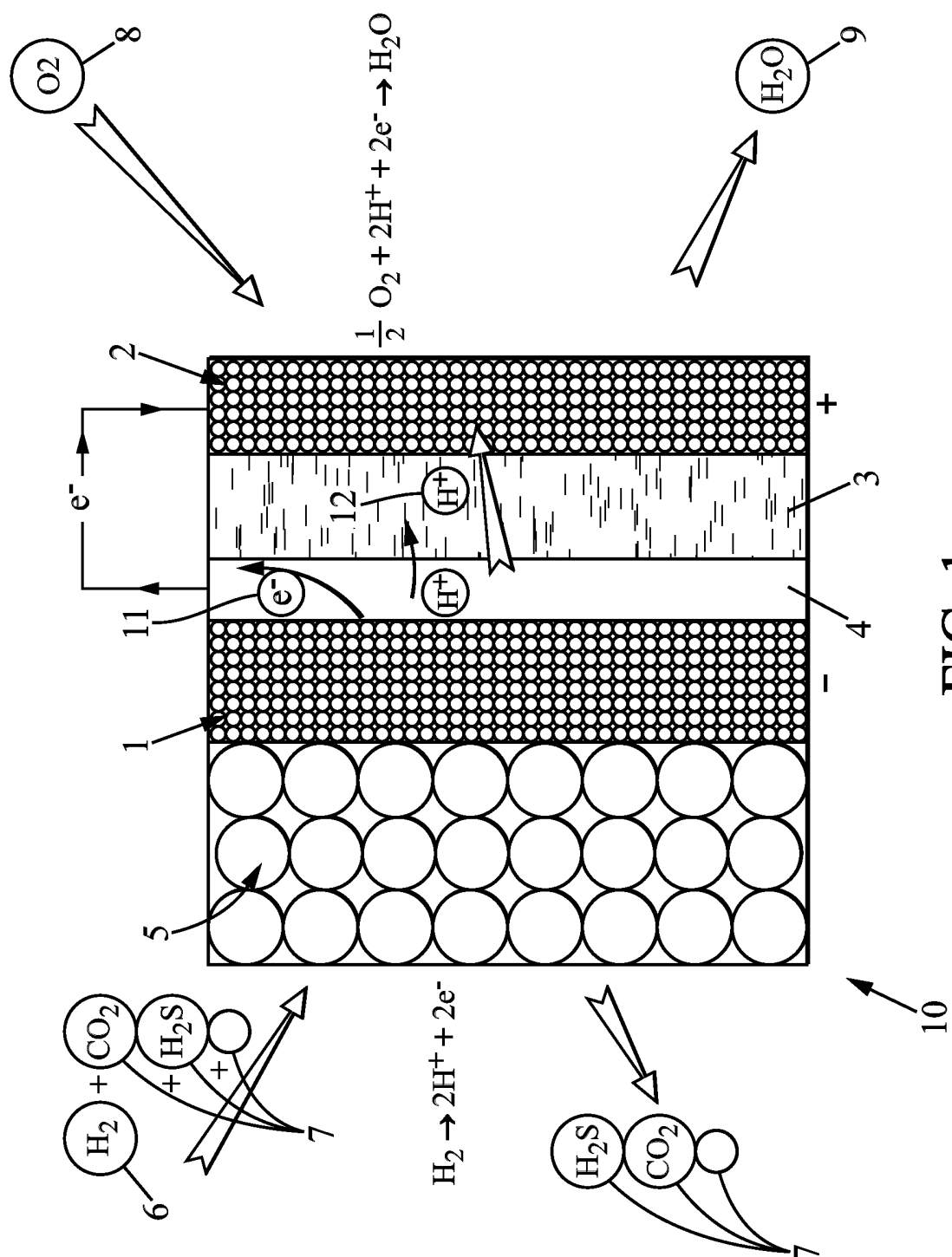


FIG. 1

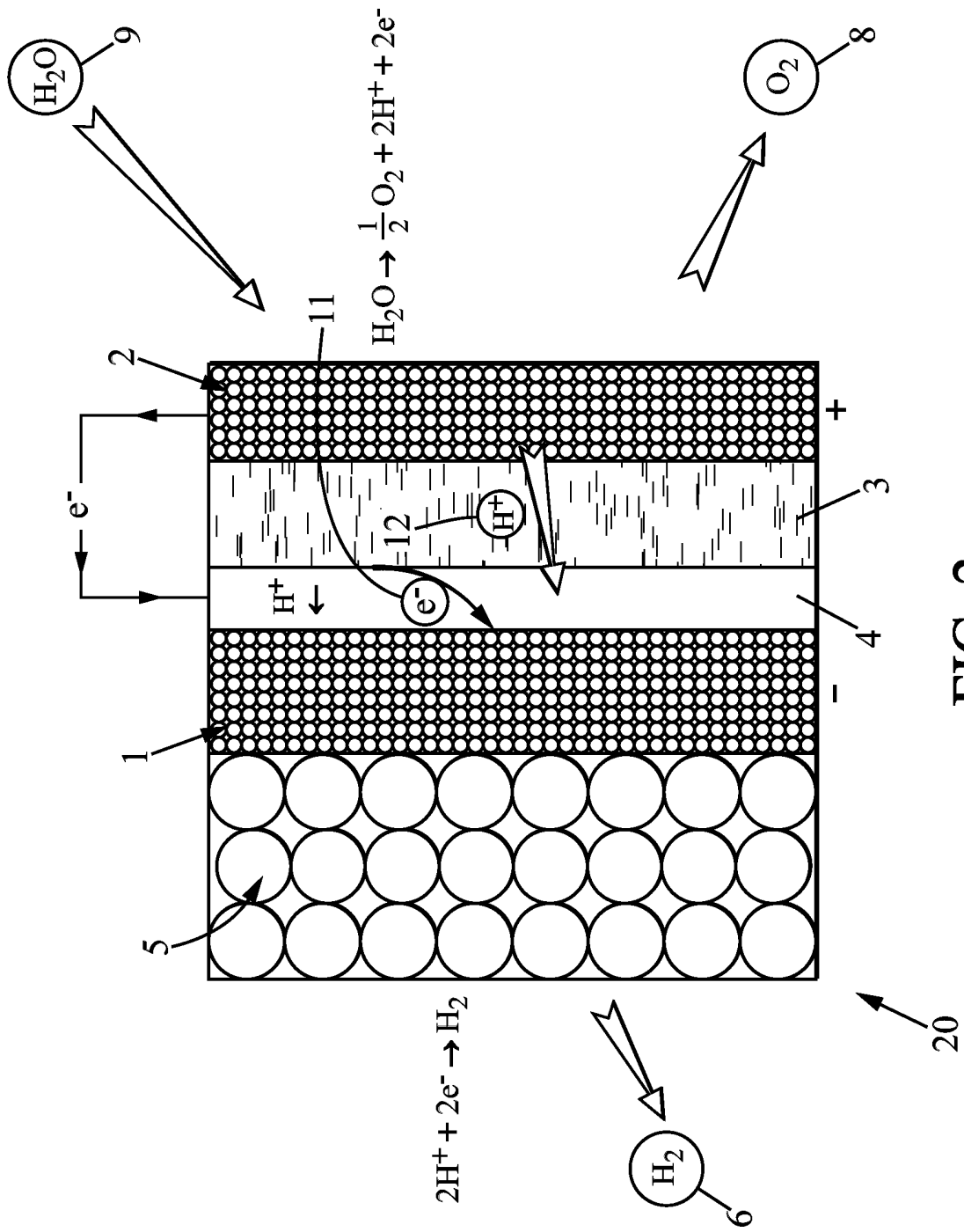


FIG. 2

3/4

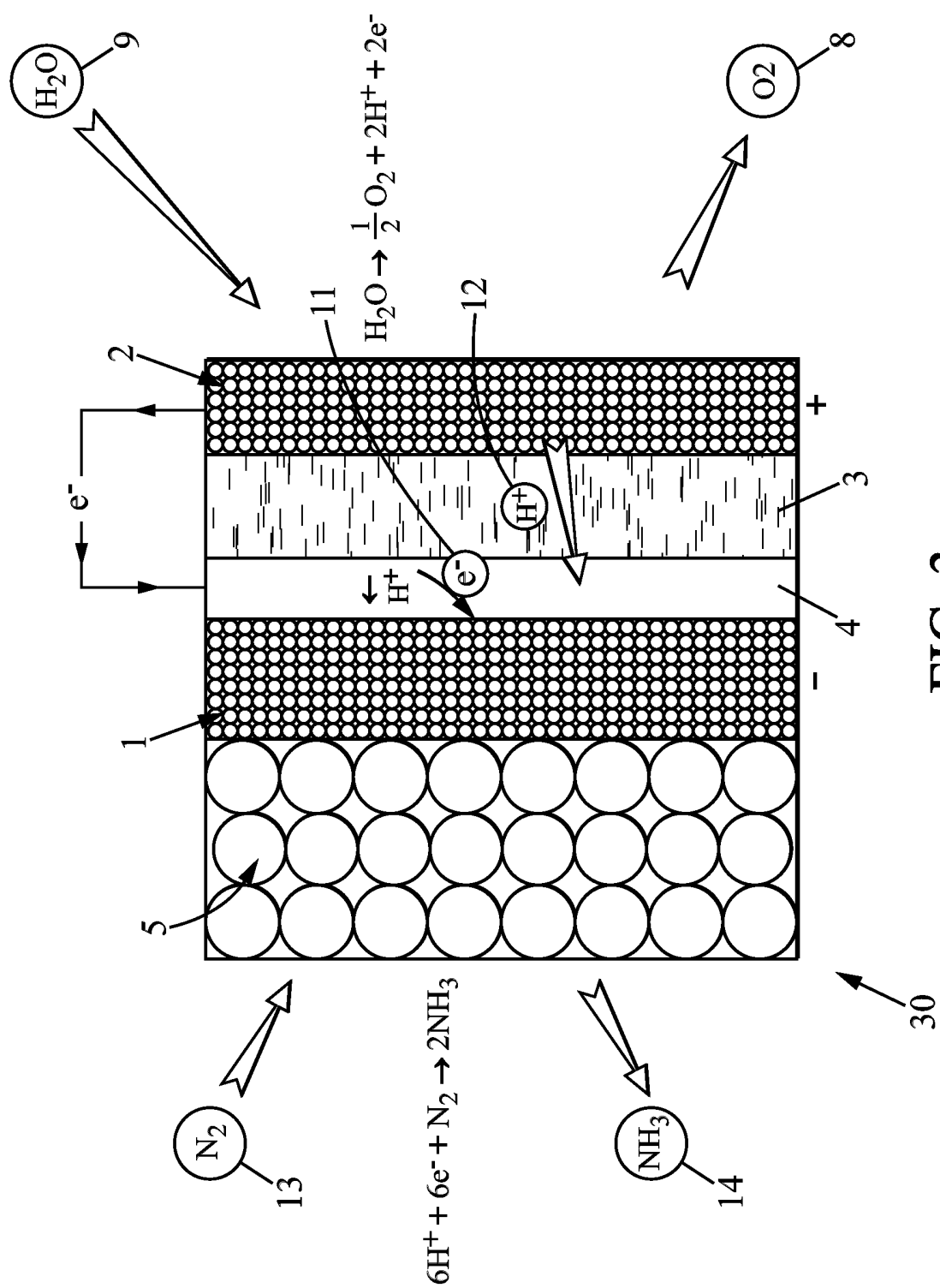


FIG. 3

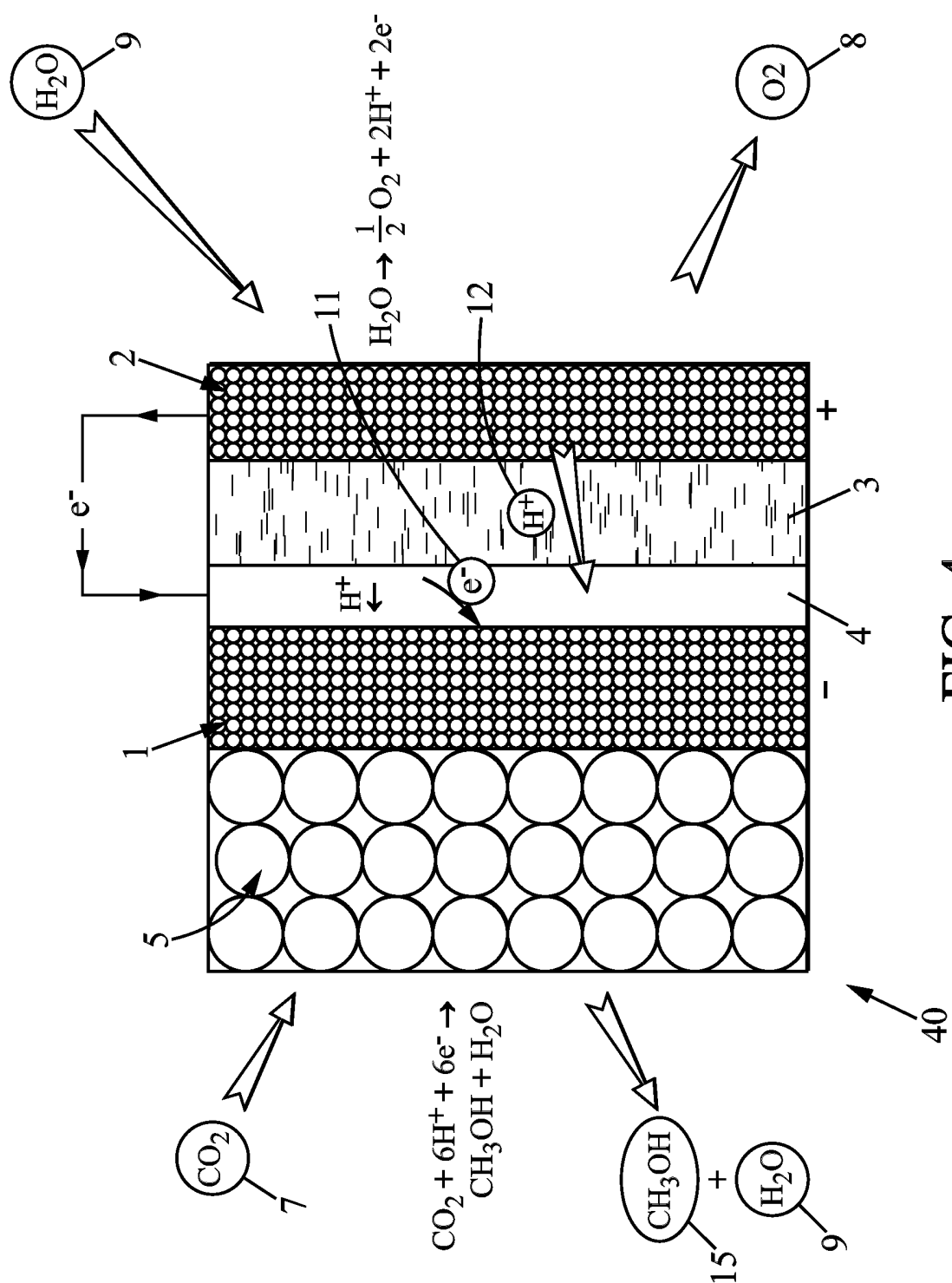


FIG. 4



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 818448
FR 1562711

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 A	US 2004/224216 A1 (BURLATSKY SERGEI F [US] ET AL) 11 novembre 2004 (2004-11-11) * figures 1-3 * * alinéas [0007], [0021], [0025] - [0028], [0047] *	1-3,6-13 4,5	H01M8/10 H01M2/14 C25B3/00 C25B9/00
X A	US 2002/031695 A1 (SMOTKIN EUGENE S [US]) 14 mars 2002 (2002-03-14) * figure 3 * * alinéas [0023], [0059], [0063], [0072], [0078] - [0088] *	1-3,6, 8-13 4,5	
X A	US 2010/255406 A1 (KANG SANGKYUN [KR] ET AL) 7 octobre 2010 (2010-10-07) * revendications 4,6,7,8 * * alinéas [0029], [0030], [0038], [0040] * * figures 1,3 *	1,3,6,8, 12,13 4,5	
X A	US 2006/251950 A1 (PRINZ FRIEDRICH B [US] ET AL) 9 novembre 2006 (2006-11-09) * figure 4 * * revendications 1,5,6,18 * * alinéas [0051], [0053], [0064], [0059] *	1,3,6,8, 12,13 4,5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M C25B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 juin 2016		Jacquinot, Patrick	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE**RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1562711 FA 818448**

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 **20-06-2016**

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
US 2004224216	A1	11-11-2004	DE 112005001378 T5	24-05-2007
			JP 2008503061 A	31-01-2008
			US 2004224216 A1	11-11-2004
			WO 2005124904 A2	29-12-2005

US 2002031695	A1	14-03-2002	AU 7139801 A	13-02-2002
			CA 2417896 A1	07-02-2002
			EP 1382077 A2	21-01-2004
			HU 0300771 A2	28-09-2005
			IL 154171 A	31-12-2006
			IS 6703 A	28-01-2003
			JP 2004515033 A	20-05-2004
			KR 20040000389 A	03-01-2004
			MX PA03000904 A	02-08-2004
			NO 20030469 A	26-03-2003
			NZ 524476 A	25-11-2005
			PL 365693 A1	10-01-2005
			SK 1902003 A3	08-09-2005
			US 2002031695 A1	14-03-2002
			WO 0211226 A2	07-02-2002

US 2010255406	A1	07-10-2010	KR 20100110245 A	12-10-2010
			US 2010255406 A1	07-10-2010

US 2006251950	A1	09-11-2006	AUCUN	
