

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 877 496

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

②1 N° d'enregistrement national :

04 52496

⑤1 Int Cl⁸ : H 01 M 8/02 (2006.01), H 01 M 8/24

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.11.04.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.05.06 Bulletin 06/18.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement public à caractère scientifique technique et industriel — FR.

⑦2 Inventeur(s) : GALLET DAMIEN, SARRO JEAN LUC et BLEIN FRANCK.

⑦3 Titulaire(s) :

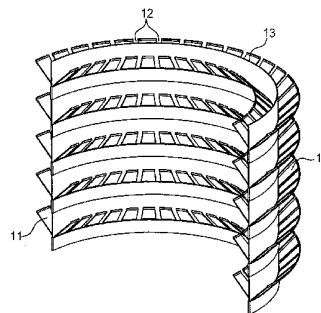
⑦4 Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤4 MODULE DE PILE A COMBUSTIBLE A INTERCONNECTEURS FLEXIBLES.

⑤7 Module de pile à combustible selon l'invention, de type concentrique, peut être composé de pièces fabriquées indépendamment les unes des autres tout en assurant une liaison électrique efficace entre ces éléments et la limitation des efforts à l'intérieur de l'empilement.

Il est composé principalement d'un empilement central (20) de plusieurs cellules élémentaires de pile à combustible séparées les unes des autres par des interconnecteurs (10). Ceux-ci sont formés d'une cloison centrale métallique portant des collerettes échancrées flexibles. Le boîtier se complète d'une base (50) et d'une bride (40) assurant la distribution des gaz combustibles.

Application aux piles à combustible du type SOFC.



FR 2 877 496 - A1



MODULE DE PILE A COMBUSTIBLE
A INTERCONNECTEURS FLEXIBLES

DESCRIPTION

5

Domaine de l'invention

L'invention concerne les piles à combustible et, en particulier, celles fonctionnant à haute température et étant du type SOFC (Solid Oxyde Fuel Cell), mais peut également s'appliquer à d'autres familles de piles à combustible, ainsi qu'aux électrolyseurs.

15

Art antérieur et problème posé

Les piles du type SOFC fonctionnent avec de l'oxygène et de l'hydrogène en guise de combustible, ou avec un autre gaz combustible, par exemple du type du méthane, et à une température comprise entre 500 et 1 000°C. Ces piles sont constituées d'un empilement de plusieurs cellules élémentaires reliées par des éléments de connexion, tels que des interconnecteurs ou des plaques bipolaires. Les cellules élémentaires sont constituées d'un empilement d'une cathode, un électrolyte et d'une anode. La température élevée est nécessaire pour obtenir une conductivité suffisante de l'électrolyte en ions O²⁻.

Plusieurs types d'architectures régissent la conception de ces piles à combustible ; on en compte quatre principaux qui sont les suivants :

- architecture tubulaire ;
- architecture monolithique ;
- architecture en bande ;
- architecture plane.

5 En référence aux figures 1A, 1B et 1C, l'architecture tubulaire est largement connue. Elle se présente sous la forme d'un tube fermé ou non à une extrémité (voir figure 1B). Comme le montre la figure 1C, plusieurs cellules 6 sont placées à l'intérieur
10 d'une chambre 7 et sont connectées en série et/ou en parallèle. L'oxygène est injecté au moyen d'un tube interne au fond de chaque cellule et progresse le long d'une cathode 3 en traversant un tube support 5 sur lequel elle est placée. Le deuxième combustible est
15 injecté à l'extérieur de la cellule, dans la chambre principale 7 et est donc en contact avec une anode 1 se trouvant sur la surface externe d'un électrolyte 2, lui-même de forme tubulaire puisque placé sur la cathode. La cathode est reliée à un connecteur 4 placé
20 également sur la surface extérieure de l'électrolyte 2. Les gaz résiduels sortent et sont éventuellement mélangés dans une chambre de combustion qui permet le préchauffage du premier gaz entrant.

 Dans une telle configuration, aucune étanchéité
25 n'est à gérer. La tenue mécanique de la cellule est assurée par le tube support qui est poreux pour que l'oxygène puisse le traverser et diffuser vers la cathode. Il a été envisagé ensuite de supprimer ce tube support et que la cathode assure la tenue mécanique de
30 l'ensemble.

Une fois connectées entre elles en série, les cellules permettent d'obtenir un voltage souhaité entre des plaques collectrices de courant. La connexion des cellules sur la figure 1C est en parallèle et permet
5 d'obtenir la puissance désirée.

Plusieurs inconvénients sont relatifs à cette structure tubulaire et sont les suivants :

- les lignes de courant sont longues, car le courant doit parcourir longitudinalement (voir figure
10 1C) les demi-tubes ; les pertes ohmiques sont donc élevées ;

- la fabrication des tubes est complexe et coûteuse ;

- les performances volumiques sont faibles, compte tenu de l'espace perdu entre les cellules ; et
15

- le gradient thermique dans la longueur des tubes, dû à l'épuisement des gaz réactifs, est fortement préjudiciable à la tenue mécanique de ces derniers.

Plusieurs techniques permettent d'améliorer la tenue mécanique de cette structure tubulaire et sont les suivantes :

- réduction de la taille des tubes pour réduire les contraintes ;

- réduction du gradient thermique par l'injection des gaz à différents niveaux ; et
25

- renforcement du tube support.

D'autre part, la réduction de la longueur des lignes de courant peut être obtenue également par :

- la réduction de la résistance interne de la pile, ce qui implique une puissance plus élevée ;
30

- la réduction des pertes par polarisation dans les électrodes par l'amincissement de l'anode rendue possible par la présence de ponts ;

5 - une meilleure compacité due à la forme cylindrique aplatie ; et

- la suppression du tube d'alimentation en air.

Toutefois, toutes ces architectures ne répondent que partiellement aux inconvénients principaux, qui sont la mauvaise compacité et les
10 pertes ohmiques élevées dues à la longueur des lignes de courant.

L'architecture plane est très répandue. L'empilement, donc plan, est constitué de deux plaques bipolaires prenant en sandwich un empilement constitué
15 successivement d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode. Les plaques bipolaires font office de connecteurs et possèdent également des canaux de circulation orientés, par exemple, perpendiculairement pour organiser une circulation croisée des deux
20 combustibles. L'alimentation et l'évacuation des gaz se fait par des boîtiers disposés sur les quatre faces latérales de l'empilement.

Les lignes de courant se trouvent réduites par le fait que le courant n'a qu'à traverser les couches
25 dans leur épaisseur. De plus, la compacité de cette structure lui confère un avantage certain. Par contre, les problèmes d'étanchéité sont plus importants que dans le cas de l'architecture tubulaire et doivent être gérés sur les quatre faces latérales de l'empilement
30 des cellules, afin d'assurer le parcours de chacun des gaz entre les phases d'entrée et de sortie, ainsi que

leur séparation. Ceci est dû au fait que les électrodes sont poreuses. De plus, l'étanchéité doit être assurée sur le pourtour des quatre boîtiers.

En référence à la figure 1, un concept plus récent d'architecture présente une géométrie coaxiale qui allie les avantages de la structure plane à ceux de la structure tubulaire. En effet, elle présente une grande compacité, les pertes ohmiques sont très réduites et elle présente des facilités quant à la mise en oeuvre de l'étanchéité de l'ensemble. Le module représenté sur cette figure 1 est l'empilement de plusieurs cellules élémentaires de piles à combustible. En effet, chaque cellule élémentaire est prise en sandwich en deux interconnecteurs 4 concentriques et est composée de successivement une anode 1, un électrolyte 2 et une cathode 3. A l'exception des interconnecteurs 4 d'extrémités, les autres sont communs à deux cellules élémentaires adjacentes. Un tel empilement se complète de deux boîtiers de distribution des gaz combustibles placés aux deux extrémités (non représentés sur cette figure).

Or, le matériau actuellement utilisé pour constituer de tels interconnecteurs 4 est une céramique du type chromite de lanthane, qui est très coûteuse. De plus, les interconnecteurs de ce type sont souvent déposés par projection par plasma, lors d'une unique série de projections des différentes couches successives constitutives de chaque cellule élémentaire. Or, il est prévu de pouvoir fabriquer indépendamment les différents éléments constitutifs de ce type de piles, tout en gardant cette architecture

coaxiale. Plus précisément, il est indispensable de permettre l'assemblage des différentes cellules élémentaires coaxiales, à savoir un empilement d'une anode, d'un électrolyte et d'une cathode, fabriquées
5 indépendamment les unes des autres. De plus, il est indispensable de pouvoir assurer la liaison électrique en série de ces cellules et de permettre la circulation et la séparation des gaz combustibles. Enfin, on a toujours le souci de limiter les efforts mécaniques sur
10 les différentes cellules élémentaires qui sont plus ou moins en céramique et en contact, à froid et à chaud.

Le but de l'invention est donc de remédier à ces inconvénients en proposant une conception différente des interconnecteurs de ce type de module de
15 piles à combustible.

Résumé de l'invention

A cet effet, un premier objet principal de
20 l'invention est un module de pile à combustible composé de cellules élémentaires à géométrie tubulaire, chaque cellule étant constituée d'un empilement de base concentrique comprenant une anode, un électrolyte et une cathode et entourée de deux interconnecteurs, le
25 module étant constitué d'un empilement concentrique de plusieurs cellules concentriques et complété de chaque côté d'un dispositif de distribution et d'échappement de gaz combustibles, à savoir une bride et une base.

Dans le but de les doter d'une élasticité
30 permettant une déformation radiale de l'ensemble, les interconnecteurs possèdent une cloison centrale sur

laquelle son fixées au moins une collerette métallique, flexible échancrée et s'écartant de la cloison de façon inclinée.

5 Dans la réalisation principale, on prévoit que la section du module est cylindrique.

De plus, il est prévu que les boîtiers de distribution possède des moyens d'alimentation en gaz combustibles de deux sortes.

10 Dans une réalisation principale de la base, on prévoit que les moyens d'alimentation comprennent au moins deux canaux radiaux débouchant sur le côté de la base, et sur une face de l'empilement, par l'intermédiaire d'orifices de distribution destinés à alimenter les électrodes des cellules élémentaires.

15 Un tel module peut se compléter par l'utilisation de bandes de laine céramique du côté de la cathode entre les collerettes et la cloison centrale des interconnecteurs et de bandes de feutre de nickel du côté de l'anode.

20

Liste des figures

25 L'invention, ses différentes caractéristiques et réalisations seront mieux comprises à la lecture de la description détaillée suivante, qui est accompagnée de plusieurs figures représentant respectivement :

- figures 1A, 1B et 1C, un premier type de structure de base de piles à combustible selon l'art antérieur ;

- figure 2, en vue partielle cavalière, le type de structure d'empilement d'un module de géométrie coaxiale ;

- figure 3, en vue cavalière, la moitié d'un interconnecteur utilisé dans le module selon l'invention ; et

- figure 4, en vue cavalière coupée, un module selon l'invention.

10 Description détaillée d'une réalisation de l'invention

La figure 3 représente la moitié d'un interconnecteur utilisé entre deux cellules
15 élémentaires dans le module de piles à combustible selon l'invention. La structure de celui-ci est composée principalement d'une cloison centrale 13 constituée d'une plaque plane métallique mise en demi-cylindre, par roulage ou profilage. Sur chacune de
20 ces faces, sont fixées de façon espacée des collerettes 11 de manière à partir en saillie de part et d'autre de la cloison étanche 13, de façon inclinée, en tout cas pas de façon perpendiculaire à celle-ci. De plus, chaque collerette 11 possède à son extrémité des
25 échancrures 12 formant des lamelles. En coopération avec le caractère plus ou moins élastique de la plaque métallique constituant chaque collerette 11, les échancrures 12 permettent aux collerettes 11 de présenter une élasticité dans le sens radial qui est
30 utilisée dans le montage du module. De plus, cette élasticité permet à chaque interconnecteur d'assurer le

contact électrique avec les électrodes avec lesquelles il est en contact. Ainsi, les jeux pourront être ajustés, lors du montage du module, afin de permettre ce montage et d'assurer le contact électrique, entre
5 les différents éléments, et en particulier à chaud. De plus, ce type d'interconnecteur permet également de limiter les contraintes sur les cellules élémentaires du module, lors des dilatations thermiques.

Il est envisagé d'utiliser un alliage à base de
10 nickel ou un superalliage pour constituer les interconnecteurs. Les dimensions à froid de ceux-ci sont déterminées de façon à obtenir un effort suffisant sur les électrodes adjacentes, afin d'assurer un bon contact électrique par l'intermédiaire des lamelles
15 formées par chaque échancrure 12, sans risque de fluage de celle-ci, ni risque de ruine des cellules élémentaires du module et afin d'équilibrer les efforts à chaud sur chaque cellule élémentaire.

Afin de limiter l'éventuel problème de
20 corrosion des contacts des interconnecteurs, ceux-ci peuvent être revêtus, du côté de la cathode, au moyen du matériau constituant cette dernière, ou tout autre matériau assurant cette fonction. De plus, afin de limiter les pertes électroniques à l'interface de ces
25 deux éléments, on peut plaquer un grillage ou effectuer un revêtement métallique conducteur sur la cathode.

En référence à la figure 4, le module selon l'invention comprend les principaux éléments suivants :
une base 50 sur laquelle est placé un empilement 20 qui
30 sera détaillé ultérieurement, surmonté d'une bride 40. La bride 40 et la base 50 constituent des dispositifs

de distribution et d'échappement comprenant des moyens d'alimentation et d'évacuation des gaz.

La base 50 possède deux canaux radiaux 51 recevant respectivement les deux gaz, à savoir de l'hydrogène et de l'oxygène sous force d'air. Des orifices de distribution 52, débouchant dans ces deux canaux radiaux 51, débouchent également en regard du module 20. Ainsi, les deux gaz peuvent être distribués vers chaque cellule élémentaire.

Un joint, par exemple un joint du type joint verre, est déposé sur la surface supérieure de la base 50, afin d'assurer l'étanchéité à ce niveau. Des tubes capillaires 53, métalliques, sont emmanchés dans les orifices de distribution 52, afin d'éviter leur obstruction par le verre, lors de la mise en place de celui-ci.

La surface inférieure de l'empilement 20 est en contact avec le joint placé sur la surface supérieure de la base 50.

L'empilement 20 de cellule élémentaire de pile à combustible a donc une structure concentrique, telle que décrite à la figure 2. Toutefois, les interconnecteurs tels que décrits à la figure 2 sont utilisés entre les cellules élémentaires. En effet, ce module 20 est constitué à sa périphérie d'un interconnecteur externe 10E et en son centre d'un interconnecteur interne 10I. Chacun de ces deux interconnecteurs 10E et 10I est en contact avec une cellule élémentaire comprenant elle-même un empilement d'une anode 21, d'un électrolyte 22 et d'une cathode

23. Les autres interconnecteurs 10 sont placés entre deux cellules élémentaires adjacentes.

On note que les orifices de distribution 52 de la base 50 débouchent dans les espaces libres entre les
5 interconnecteurs 10E et 10I et les cellules élémentaires.

Ainsi, on constate que les interconnecteurs 10, 10E et 10I, assurent les fonctions de contacts électriques et de séparation des deux gaz combustibles.

10 Si on ne désire pas multiplier le nombre des orifices d'alimentation 52 et de leur tube capillaire 53, il est très avantageux de disposer entre chaque cathode 23 et l'interconnecteur 10, 10I qui lui fait face, un feutre ou une laine céramique. De même, entre
15 chaque anode 21 et l'interconnecteur 10E, 10 qui lui fait face, on peut disposer un feutre de nickel, afin de créer une perte de charge. Ainsi, les gaz combustibles pourront se répartir uniformément sur la circonférence des anode 21 et cathode 23, sans avoir à
20 multiplier le nombre de points d'alimentation en gaz combustibles.

Entre la surface supérieure de l'empilement 20 et la surface inférieure de la bride 40, on insère un disque de laine céramique 30 qui, une fois compressée,
25 absorbe les différences de dilatations, créé une perte de charge suffisante, afin d'assurer une étanchéité relative entre les espaces entre les interconnecteurs 10, 10E et 10I et les cellules élémentaires. Enfin, il permet d'éviter le retour des gaz résiduels à
30 l'intérieur de l'empilement 20.

La bride 40 est conçue en zircone. Elle comprend des chambres annulaires 45 usinées dans sa surface inférieure, dans le but de collecter de façon indépendante les gaz résiduels, afin de les canaliser à l'extérieur ou vers un autre module de pile à combustible. Une deuxième option consiste à brûler ces gaz résiduels en sortie du module, afin de réchauffer les circuits des gaz combustibles entrants. Ainsi, une matière fibreuse, par exemple de la laine de céramique, peut être disposée dans les sorties de gaz résiduels de la bride 40 pour évacuer ceux-ci sans rétrodiffusion de la flamme à l'intérieur du module. L'autre solution consiste à laisser échapper ces gaz résiduels par des orifices de sortie 46, qui relie les canaux annulaires 45 à la surface supérieure 44 de la bride 40.

L'ensemble du module est maintenu grâce à des tirants 41 qui resserrent la bride 40 vers la base 50, l'empilement 20 étant pris en sandwich.

Le collectage du courant électrique se fait aux bornes du module, c'est-à-dire sur les interconnecteurs interne 10I et externe 10E.

REVENDICATIONS

1. Module de pile à combustible composé de
cellules élémentaires à géométrie tubulaire, chaque
5 cellule étant constituée d'un empilement de base
concentrique comprenant une anode (21), un électrolyte
(22) et une cathode (23), et entourée de deux
interconnecteurs (10, 10E, 10I) le module étant
constitué d'un empilement concentrique (20) de
10 plusieurs cellules concentriques et complété de chaque
côté d'un dispositif de distribution et d'échappement,
à savoir une base (50) et une bride (40),

caractérisé en ce que les interconnecteurs (10,
10E, 10I) possèdent une cloison centrale (13) sur
15 laquelle sont fixées au moins une collerette métallique
(11) flexible, échancrée et s'écartant de la cloison
centrale (13) de façon inclinée.

2. Module selon la revendication 1, caractérisé
en ce que sa section est cylindrique.

20 3. Module selon la revendication 1, caractérisé
en ce que les boîtiers de distribution et
d'échappement, à savoir la bride (40) et la base (50)
possèdent des moyens d'alimentation en gaz
combustibles.

25 4. Module selon la revendication 3, caractérisé
en ce que les moyens d'alimentation de la base (50)
sont constitués d'au moins deux canaux radiaux (51)
débouchant sur une face de l'empilement (20) par
l'intermédiaire d'orifices de distribution (52)
30 destinés à alimenter les électrodes, à savoir les

anodes (21) et les cathodes (23) des cellules élémentaires.

5 5. Module selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des bandes de laine de céramique du côté des cathodes (23) entre les collerettes (11) et la cloison centrale (13) des interconnecteurs (10, 10I) et des bandes de feutre de nickel du côté des anodes (21) entre les collerettes (11) et la cloison centrale (13) des interconnecteurs (10, 10E).

10 6. Module selon la revendication 3, caractérisé en ce que les moyens d'alimentation de la bride (40) sont constitués par des canaux annulaires (45) sur la surface en regard de l'empilement (20) et des orifices de sortie (46) sur une surface externe (44) et
15 débouchant dans les canaux annulaires (45) pour la sortie des gaz résiduels.

7. Module selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un disque de laine céramique (30) compressé entre l'empilement (20) et la bride (40).

20 8. Module selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend des tubes capillaires (53) emmanchés dans des orifices d'entrée (52) de la base (50).

25 9. Module selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un joint sur la surface supérieure de la base (50) et placé en regard de l'empilement (20).

30 10. Module selon la revendication 1, caractérisé en ce que les collerettes (11) sont revêtues, du côté des cathodes (23), du matériau dont sont constituées les cathodes (23).

1 / 4

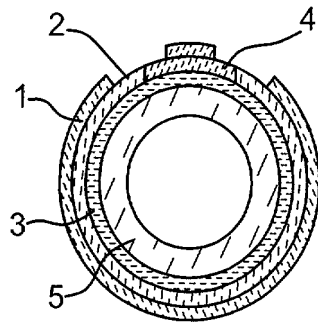


FIG. 1.A

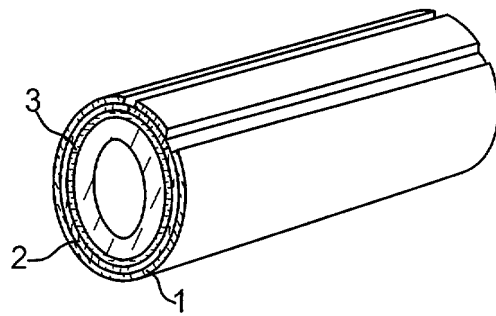


FIG. 1.B

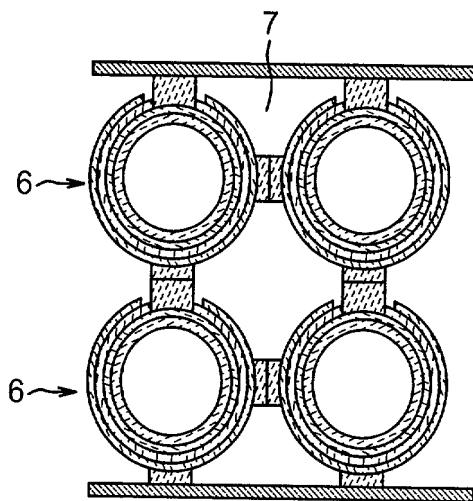


FIG. 1.C

2 / 4

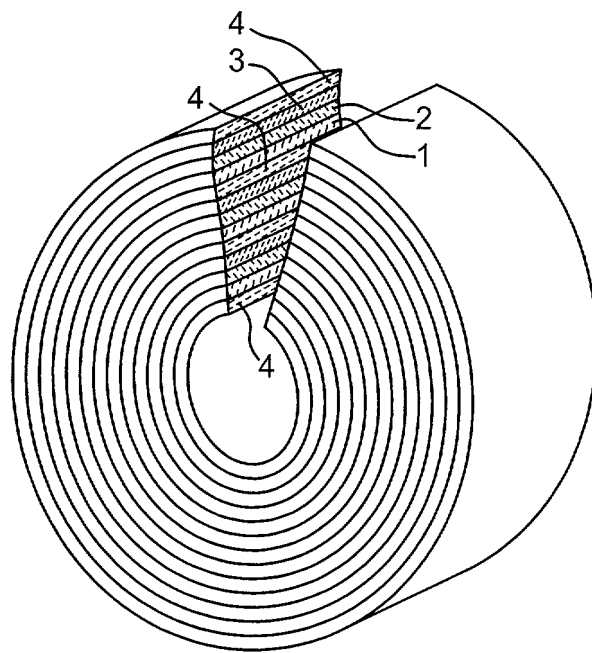


FIG. 2

3 / 4

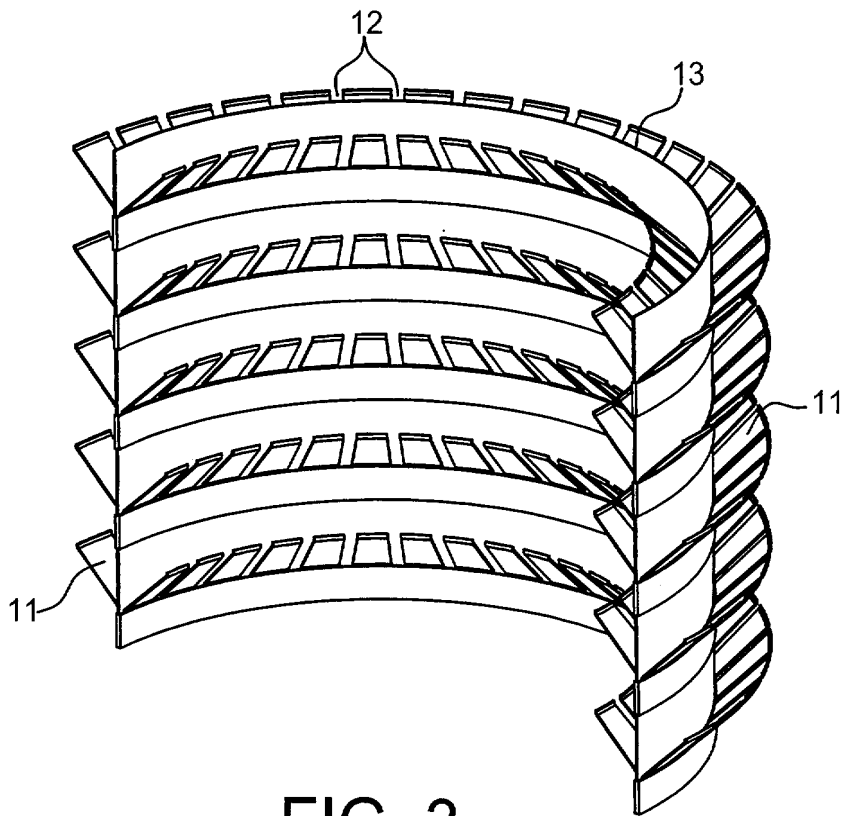


FIG. 3

4 / 4

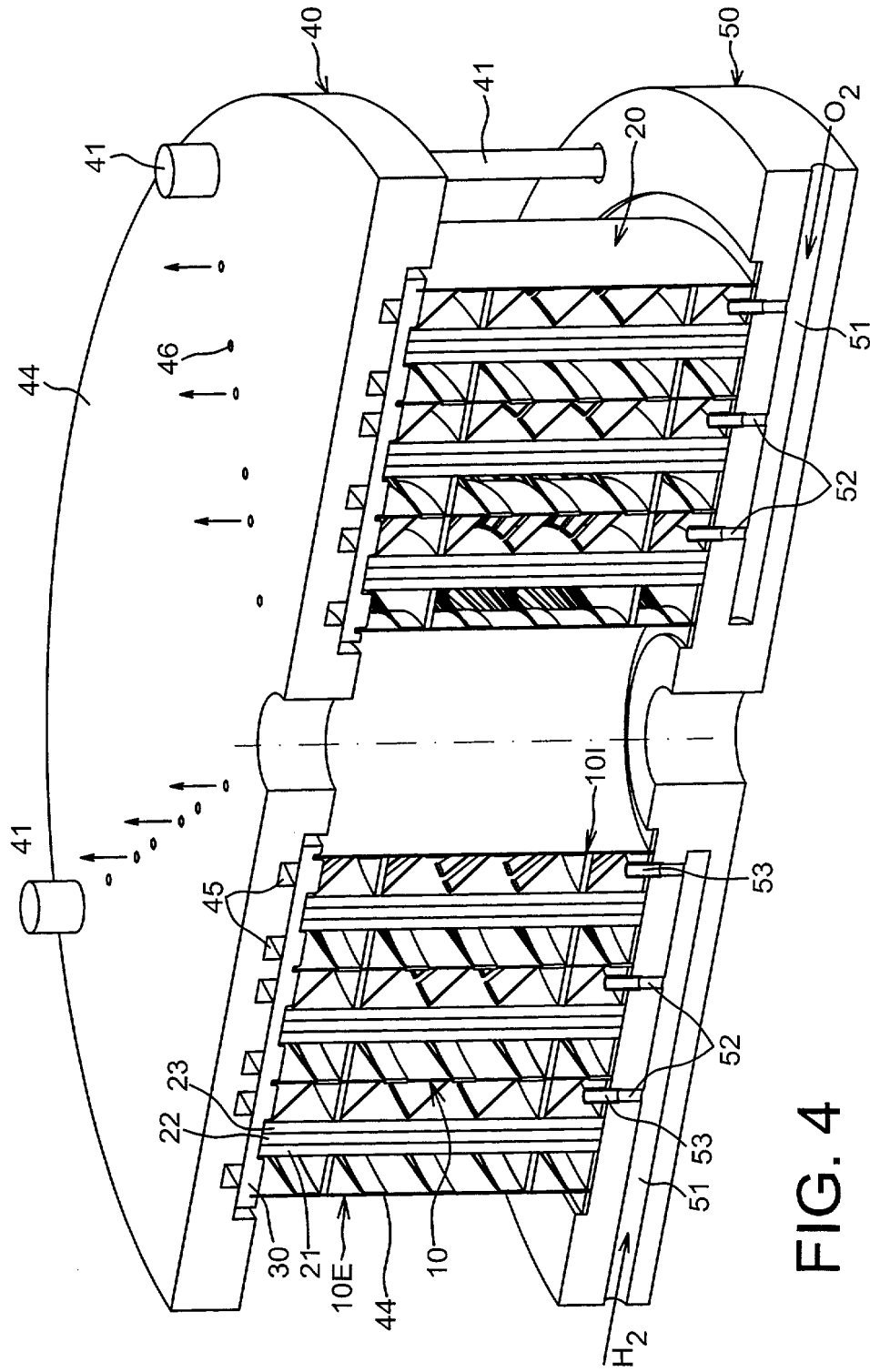


FIG. 4



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 655773
FR 0452496

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 255 (E-0935), 31 mai 1990 (1990-05-31) & JP 02 075167 A (MITSUI ENG & SHIPBUILD CO LTD; others: 01), 14 mars 1990 (1990-03-14) * abrégé *	1-10	H01M8/24 H01M8/02
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 06, 28 juin 1996 (1996-06-28) & JP 08 050914 A (FUJIKURA LTD), 20 février 1996 (1996-02-20) * abrégé *	1-10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 089 (E-0891), 19 février 1990 (1990-02-19) & JP 01 298647 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD; others: 01), 1 décembre 1989 (1989-12-01) * abrégé *	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 458 (E-1596), 25 août 1994 (1994-08-25) & JP 06 150949 A (NKK CORP), 31 mai 1994 (1994-05-31) * abrégé *	1-10	H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
10 juin 2005		Hintermaier, F	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0452496 FA 655773**

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 10-06-2005

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 02075167 A	14-03-1990	AUCUN	
JP 08050914 A	20-02-1996	AUCUN	
JP 01298647 A	01-12-1989	AUCUN	
JP 06150949 A	31-05-1994	JP 2988160 B2	06-12-1999