

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 30.12.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.07.00 Bulletin 00/27.

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) : MESSIER BUGATTI Société anonyme
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : OUVRY LUDOVIC, NICOLAUS
NATHALIE et PARMENTIER PHILIPPE.

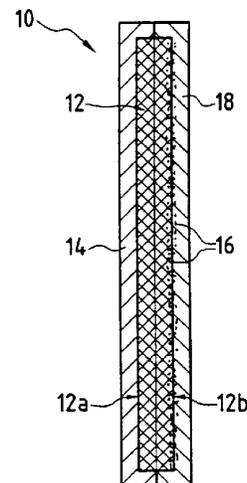
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 ELECTRODE A DIFFUSION GAZEUSE SUPPORTANT UN CATALYSEUR DE REACTION ELECTROCHIMIQUE.

⑤7 L'électrode comprend un substrat poreux constitué par une texture activée (12) en fibres de carbone, de préférence à précurseur cellulosique, sur laquelle des particules de catalyseur (16) de réaction électrochimique sont directement fixées.

L'électrode est utilisable notamment pour une cellule électrochimique de pile à combustible à membrane échangeuse de protons ou pour un réacteur électrochimique de fabrication de soude.



5 Domaine de l'invention

L'invention concerne les électrodes à diffusion gazeuse utilisées dans des processus électrochimiques catalysés. Des domaines d'application sont les piles à combustible du type à membrane échangeuse de protons et les réacteurs électrochimiques par exemple pour la fabrication chlore/soude. L'invention concerne aussi un procédé de réalisation de telles électrodes.

Arrière-plan de l'invention

15 Une électrode du type de celles utilisées dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons, comprend une zone diffusionnelle et une zone active. De façon connue, la zone diffusionnelle peut comprendre un substrat tel qu'un tissu en carbone ou graphite qui assure une fonction de diffusion, pour répartir vers la zone active un gaz reçu, une fonction de collecteur de courant, en raison de ses propriétés de
20 conduction électrique, et une fonction structurelle, pour conférer une tenue mécanique à l'électrode. La zone active comprend un catalyseur, tel que du platine, en contact avec un électrolyte.

Une telle électrode est décrite dans le document FR-2 744 840 A1. La zone diffusionnelle est définie par une couche formée par un tissu
25 en carbone noyé dans un matériau hydrophobe, du PTFE (polytétrafluoréthylène) chargé de noir de carbone. La zone active est formée par des grains de carbone, éventuellement activé, supportant des particules de platine en contact avec un électrolyte solide, tel que le "Nafion" de la société DuPont de Nemours.

30 Les électrodes connues de ce type souffrent de phénomènes de limitation. Les grains de carbone activés présentent une tortuosité qui rend difficile l'accès du gaz combustible (H_2) aux particules de catalyseur. La même limitation existe pour le prélèvement des protons (H^+) en vue de leur migration à travers l'électrolyte. En outre, la constitution de la zone
35 active, formée d'une accumulation de grains de carbone de quelques

centaines de nm à quelques μm de diamètre, induit une chute ohmique préjudiciable.

Par ailleurs, le procédé de fabrication de ces électrodes connues comprend un traitement thermique pour le frittage du PTFE, 5 réalisé après formation de la zone active, donc susceptible d'altérer le catalyseur.

Objets et résumé de l'invention

10 L'invention a pour objet de proposer des électrodes à diffusion gazeuse permettant d'éviter les phénomènes de limitation évoqués plus haut dans des piles à combustible, ou des phénomènes de nature semblable dans d'autres applications.

15 L'invention a ainsi pour objet de proposer des électrodes à diffusion gazeuse favorisant grandement l'accès aux particules de catalyseur, et améliorant par conséquent le fonctionnement et le rendement des dispositifs électrochimiques dans lesquels elles sont utilisées.

20 L'invention a encore pour objet de proposer un procédé de fabrication d'électrodes à diffusion gazeuse qui ne provoque pas d'altération du catalyseur et qui, en outre, permette une utilisation optimale de celui-ci.

25 Selon l'invention, dans une électrode à diffusion gazeuse comprenant un substrat poreux en fibres de carbone et un catalyseur de réaction électrochimique sous forme de particules, le substrat est une texture activée en fibres de carbone sur laquelle les particules de catalyseur sont directement fixées.

30 La texture activée en fibres de carbone remplit à la fois les fonctions de diffusion du gaz admis à travers la texture, de conduction électronique, d'élément de structure donnant la tenue mécanique à l'électrode et de support de catalyseur.

Avantageusement, la texture activée offre aux gaz admis un réseau de micro-canaux aboutissant aux particules de catalyseur, ce qui permet aux gaz de réagir sur chaque partie active supportée par la texture.

35 La texture activée en fibres de carbone étant organisée sous forme d'un réseau de filaments de faible diamètre, il s'ensuit une

réduction de la tortuosité et de la chute ohmique en comparaison avec les grains de carbone utilisé dans l'art antérieur évoqué plus haut.

5 En outre, la texture activée en fibres de carbone, qui est de préférence en fibres à précurseur cellulosique, présente avantageusement une porosité caractérisée par des pores de très petite dimension moyenne, typiquement entre 0,3 nm et 10 nm, qui permet une dispersion maximale des particules de catalyseur et l'obtention d'une taille optimale pour celles-ci, en vue d'une meilleure exploitation de l'électrode.

10 Les particules de catalyseur peuvent être fixées sur l'une et/ou l'autre face de la texture activée en fibres de carbone. Dans le cas notamment de piles à combustible à membrane échangeuse de protons, la texture activée en fibres de carbone a une première face enrobée dans un matériau hydrophobe, tel que le PTFE, et une deuxième face sur laquelle des particules de catalyseur sont fixées et sont en contact avec
15 un électrolyte solide.

Selon un autre aspect de l'invention, un procédé de réalisation d'une électrode à diffusion gazeuse supportant un catalyseur de réaction électrochimique comprend les étapes de : fourniture d'une texture activée en fibres de carbone, mise en contact de la texture avec une composition
20 liquide contenant un sel précurseur du catalyseur et traitement du précurseur pour obtenir des particules de catalyseur fixées sur les fibres de la texture.

Le dépôt du catalyseur peut être effectué par échange cationique ou par imprégnation liquide avec le sel précurseur.

25 La mise en contact de la texture avec une composition liquide contenant un sel précurseur du catalyseur peut être réalisée après enrobage au moins partiel de la texture par un matériau poreux, par exemple hydrophobe. Un traitement thermique qui peut être nécessaire lors de cette phase d'enrobage étant réalisé avant le dépôt du catalyseur,
30 il n'est pas susceptible d'altérer celui-ci.

Le traitement du sel précurseur, notamment une réduction, est avantageusement réalisé au moyen d'un gaz admis à travers la texture activée. Tout le catalyseur actif obtenu par ce traitement sera donc nécessairement accessible ultérieurement par un gaz lors de l'utilisation
35 de l'électrode, d'où un potentiel optimal d'utilisation du catalyseur. La

texture activée offre ainsi un réseau de micro-canaux permettant aux gaz d'atteindre chaque partie active supportée par la texture activée.

La texture activée en fibres de carbone peut être obtenue de différentes façons.

5 Une première possibilité consiste à réaliser une texture en fibres de précurseur de carbone, notamment une cellulose, et plus particulièrement une rayonne et à réaliser une phase de traitement thermique de carbonisation du précurseur. La texture en fibres de carbone obtenue est activée par traitement thermique sous atmosphère oxydante.

10 Une deuxième possibilité consiste à partir d'une texture en fibres de précurseur de carbone et à imprégner celle-ci par une composition permettant, après carbonisation, d'obtenir directement une texture activée en fibres de carbone. Le précurseur de carbone est de préférence une cellulose, plus particulièrement une rayonne.
15 L'imprégnation est réalisée avec une composition contenant un constituant minéral ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose, par exemple de l'acide phosphorique.

Brève description des dessins

20 Dans la description détaillée donnée ci-après à titre indicatif mais non limitatif, il sera fait référence aux dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue très schématique d'un premier mode de réalisation d'une électrode à diffusion gazeuse selon l'invention ;

25 - la figure 2 indique les étapes successives d'un procédé de réalisation de l'électrode de la figure 1 ; et

- la figure 3 est une vue très schématique d'un deuxième mode de réalisation d'une électrode à diffusion gazeuse selon l'invention.

Description détaillée de modes préférés de réalisation

30 La figure 1 montre une électrode 10 à diffusion gazeuse selon l'invention, destinée à une cellule électrochimique de pile à combustible à membrane échangeuse de protons.

Dans une telle cellule, deux électrodes recevant respectivement du gaz hydrogène (H_2) et du gaz oxygène (O_2) supportent un catalyseur, habituellement du platine (Pt) sous forme de particules. Les
35 électrodes sont séparées par une membrane en un électrolyte solide,

habituellement de "Nafion" de la Société DuPont de Nemours, qui présente des groupements ioniques SO_3^- échangeurs de protons.

A l'anode, recevant H_2 , la réaction catalysée est :



Les protons (2H^+) sont transportés via la membrane jusqu'à la cathode où la réaction catalysée est :



Le flux des électrons (2e^-) entre l'anode et la cathode engendre un courant électrique utilisé dans une charge extérieure à la pile à combustible.

15 L'électrode 10, par exemple l'anode, comprend une texture activée 12 en fibres de carbone, par exemple un tissu. D'autres types de textures susceptibles d'assurer les fonctions structurelle et de conduction électrique pourraient être utilisées, telles que des nappes de fibres unidirectionnelles, éventuellement superposées dans des directions
20 différentes et liées entre elles, par exemple par aiguilletage.

La face 12a de la texture 12, exposée au gaz incident (H_2) est enrobée dans une matrice 14 d'un matériau hydrophobe et perméable au gaz qui occupe sensiblement la moitié de l'épaisseur de la texture. Le matériau 14 est par exemple du PTFE microporeux.

25 La partie de la texture non enrobée par la matrice 14, en particulier la face 12b opposée à la face 12a, porte des particules 16 de catalyseur, en l'espèce du platine (Pt). Cette même partie de texture portant le catalyseur est enrobée dans une matrice 18 contenant un électrolyte solide, tel que le "Nafion" et un matériau hydrophobe, tel que le
30 PTFE, dans des proportions en masse respectives typiquement de 90 % et 10 %.

La cathode a une structure semblable à celle de l'anode, la quantité de catalyseur déposé et les proportions relatives de "Nafion" et de PTFE pouvant toutefois être différentes.

Le PTFE, par son caractère hydrophobe, évite que les textures en fibres de carbone agissant comme collecteurs de courant, soient noyées par l'eau produite par la réaction.

5 Des matériaux hydrophobes microporeux autres que le PTFE peuvent convenir comme constituant des matrices 14 et 18. En particulier, on pourra choisir des polymères fluorés tels que le PVDF (fluorure de polyvinylidène), le PVF (fluorure de polyvinyle), ceux-ci peuvent être utilisés seuls ou en combinaison entre eux et/ou avec du PTFE.

10 La texture activée en fibres de carbone est de préférence formée de fibres à précurseur cellulosique, en particulier à précurseur rayonne. En effet, la texture activée, notamment lorsqu'elle est formée de fibres issues de précurseur rayonne, présente une surface spécifique, une microporosité et un taux de groupements fonctionnels de surface (sites actifs) qui la rendent apte à la fixation efficace de catalyseur métallique, 15 non seulement le platine, mais aussi le ruthénium, le rhénium, le palladium, l'iridium, le nickel, ou autres métaux ou combinaisons de métaux connus comme catalyseurs. La surface spécifique est au moins égale à $200 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence au moins égale à $600 \text{ m}^2/\text{g}$ et peut atteindre et même dépasser $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. La porosité est caractérisée par 20 des pores ayant des dimensions moyennes comprises entre 0,3 nm et 10 nm. En outre, les fibres carbone à précurseur rayonne, présentent un taux de groupements oxygénés de surface tel qu'il favorise la présence de sites actifs et ne requiert pas de traitement d'oxydation de surface à cet effet.

25 L'invention n'est toutefois par limitée aux précurseurs cellulosiques, notamment rayonne, bien qu'ils soient préférés. Les fibres de la texture activée peuvent être issues d'autres précurseurs tels que le polyacrylonitrile (PAN) préoxydé, les précurseurs phénoliques et brais isotropes avec traitement éventuel d'oxydation par exemple par acide 30 nitrique avant dépôt du catalyseur.

La figure 2 montre les étapes successives d'un mode de réalisation de l'électrode 10.

La première étape 20 consiste à fournir une texture activée en fibres de carbone. Comme indiqué plus haut, on peut procéder de deux 35 façons différentes.

Une première possibilité consiste à partir d'une texture en fibres de carbone et à soumettre celle-ci à un traitement d'activation. La texture en fibres de carbone est obtenue directement à partir de fils ou fibres de carbone issus d'un précurseur de carbone par traitement thermique ou à partir de fils ou fibres de précurseur de carbone, le traitement thermique de transformation du précurseur étant alors réalisé après mise en forme de la texture.

Le précurseur de carbone utilisé est une cellulose, plus particulièrement une rayonne. Le traitement thermique de transformation de la rayonne en carbone comprend une phase de précarbonisation à une température comprise entre 350°C et 420°C, de préférence à environ 400°C, suivie d'une phase finale de carbonisation à une température comprise entre 1000°C et 1300°C, de préférence à 1200°C, sous une atmosphère d'azote et pendant une durée comprise entre 0,7 min et 1,3 min. La carbonisation finale peut être réalisée sous pression réduite, par exemple comprise entre 5 Pa et 60 Pa, ce qui favorise l'élimination d'impuretés entraînées avec les effluents gazeux et la migration d'impuretés alcalines à la surface des fibres d'où elles peuvent être éliminées par simple rinçage à l'eau déminéralisée, sans nécessiter de lavage acide.

On obtient alors des fibres de carbone de grande pureté, le taux de carbone étant supérieur à 99 %, le taux de cendres inférieur à 0,3 % et le taux d'impuretés alcalines inférieur à 1 500 ppm. Les fibres obtenues sont aussi remarquables en ce qu'elles sont constituées sur le plan structural d'un grand nombre de très petites cristallites ayant une hauteur moyenne L_c d'environ 1 nm et une taille latérale moyenne L_a d'environ 3 nm. Ces cristallites offrent un grand nombre de sites actifs en bordure des plans graphènes qui favorisent la formation de groupements fonctionnels de surface lors de la remise à l'air de la texture après carbonisation, sans qu'il soit nécessaire de procéder à un traitement spécifique d'oxydation. L'activation subséquente vient amplifier considérablement le taux de fonctions de surface.

L'activation est réalisée par traitement thermique de la texture en fibres de carbone sous atmosphère oxydante, telle que vapeur d'eau ou de préférence dioxyde de carbone ou un mélange de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. La température de traitement thermique est

de préférence comprise entre 850°C et 950°C et sa durée est de préférence comprise entre 50 min et 300 min en fonction de la surface spécifique désirée. Il est possible de réaliser l'activation en continu en faisant défiler la texture en fibres de carbone dans une zone de traitement thermique d'un four dans laquelle un flux gazeux oxydant est entretenu. Un tel procédé est décrit par exemple dans le document FR-A-2 741 363.

L'activation confère à la texture la surface spécifique et la porosité souhaitées. La surface spécifique est supérieure à 600 m²/g, et même à 1 500 m²/g. La porosité est caractérisée par des pores de diamètre moyen compris entre 0,3 nm et 10 nm et un taux de porosité global compris entre 30 % et 50 %. Celui-ci est mesuré par la technique connue de diffusion des rayons X aux petits angles (ou technique DPAX). Elle consiste à exposer les fibres à un faisceau de rayons X dans des conditions telles qu'il y a contraste de densité électronique entre les vides (pores) et la matière (carbone), donc une intensité diffusionnelle liée au taux de porosité totale des fibres de carbone.

Une deuxième possibilité consiste à partir d'une texture en fibres de précurseur de carbone et à imprégner celle-ci par une composition permettant, après carbonisation, d'obtenir directement une texture activée en fibres de carbone.

Le précurseur de carbone est de préférence une cellulose plus particulièrement une rayonne. L'imprégnation est réalisée avec une composition contenant un constituant minéral ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose, par exemple choisi parmi l'acide phosphorique, le chlorure de zinc, le sulfate de potassium, l'hydroxyde de potassium, le phosphate diamonique et le chlorure d'ammonium. De préférence, l'imprégnation est réalisée par une composition contenant de l'acide phosphorique de sorte que la masse d'acide fixée sur la texture soit comprise entre 10 % et 22 % de la masse de la texture sèche. Le traitement thermique comprend une montée en température à une vitesse comprise entre 1 et 15°C/min suivie d'un palier à une température comprise entre 350°C et 500°C sous atmosphère inerte ou sous atmosphère contenant un activateur de réaction tel que le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau. Un tel procédé est décrit dans la demande de brevet internationale WO 98/41678 au nom de la demanderesse. Pour améliorer la conductivité électrique on peut réaliser

un post-traitement à une température d'environ 1000°C sous atmosphère non oxydante, par exemple sous azote, pendant environ 3 min.

5 Dans l'une et l'autre des deux possibilités envisagées ci-avant la conductivité électrique des fibres de carbone obtenues pourra être améliorée en utilisant un précurseur rayonné dans lequel du noir de carbone a été incorporé.

La deuxième étape 22 consiste à enrober une partie de la texture activée, comprenant la face 12_a de celle-ci, par la matrice 14 de matériau hydrophobe microporeux, l'autre face 12_b restant libre.

10 A cet effet, on réalise une enduction sur une face du tissu. L'enduction est réalisée avec une composition liquide présentant une tension de surface supérieure à celle de la texture 12, pour éviter que celle-ci soit intégralement mouillée et limiter la formation de la matrice à une seule face de la texture. On utilise par exemple une émulsion à base
15 d'un ou plusieurs polymères fluorés, tels que PTFE, PVDF, PVF, à laquelle un ou plusieurs agents tensioactifs sont ajoutés. En variante, comme montré par la figure 3, une feuille mince 14' de polymère fluoré peut être appliquée sur la face 12_a de la texture 12 et être colaminée avec celle-ci ou contrecollée sur celle-ci. Une feuille mince, par exemple un
20 voile de 12 à 50 g/m² en polyester, polyamide ou polyuréthane, peut être interposée entre la feuille 14' et la texture 12.

Le matériau de la matrice 14 par exemple du PTFE, est ensuite fritté à une température comprise entre environ 350°C et 390°C.

25 La troisième étape 24 consiste à déposer le catalyseur sur la partie restant libre de la texture 12.

A cet effet, on peut réaliser une imprégnation par une solution aqueuse contenant un précurseur du catalyseur, de préférence un précurseur susceptible de donner le précurseur souhaité par une réaction de réduction. Dans le cas du platine, le précurseur est par exemple
30 H₂PtCl₆. Le caractère hydrophobe du matériau de la matrice 14 limite l'imprégnation à la partie restée libre de la texture 12, ce qui est le but recherché.

Après imprégnation, la réduction du platine est effectuée sous un courant de gaz hydrogène. Avantagusement, le gaz hydrogène est
35 admis à travers la face 12_a enrobée par la matrice microporeuse 14. Le platine ainsi réduit sera nécessairement à nouveau accessible par du gaz

hydrogène ou un autre gaz. Le trajet préférentiel créé de la sorte permet de réduire le phénomène de limitation par diffusion du gaz vers le catalyseur, lors de l'utilisation de l'électrode.

5 Bien que la réduction par un courant gazeux soit préférée, elle peut aussi être réalisée par voie liquide, par exemple par une association de formol et potasse.

10 En variante, le dépôt du catalyseur peut être réalisé par échange cationique. La texture activée 12 en fibres de carbone est admise dans un bain contenant de l'ammoniaque et une masse dissoute de sel précurseur de catalyseur, avec barbotage d'azote. Dans le cas de platine, le sel précurseur peut être $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6 \text{Cl}_3$ et le rapport molaire entre l'ammoniaque et le sel précurseur étant par exemple de 1 à 0,01. On laisse l'équilibre se faire pendant environ 1 h. En milieu ammoniacal, il y a
15 prélèvement de protons sur les sites d'ancrage de type -OH à la surface des fibres de carbone, ce qui favorise la formation d'une liaison ionique avec le sel métallique $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6^{3+} 3 \text{Cl}^-$. Une fois le métal Pt fixé fortement à la surface des fibres activées par la liaison ionique, la texture est lavée et séchée. Il est procédé ensuite à la réduction du platine par exemple par un courant de gaz hydrogène, celui-ci étant avantageusement admis à
20 travers la face 12a de la texture 12.

L'utilisation d'un précurseur cellulosique, notamment d'un précurseur rayonne pour la texture activée en fibres de carbone présente l'avantage de conférer à la texture une microporosité et un taux de groupements fonctionnels de surface (sites actifs) qui la rendent apte à la
25 fixation de catalyseur métallique sous forme de très petites particules. En effet, les fibres carbone à précurseur rayonne présentent un taux résiduel d'oxygène tel qu'il favorise la présence de sites actifs et ne requiert pas de traitement d'oxydation de surface à cet effet. Le taux de groupements fonctionnels de surface obtenu est ainsi élevé. La chimie de surface, caractérisée par la méthode de Boehm, se traduit par des groupements
30 fonctionnels acides à hauteur de 0,3 à 0,8 meq/g (millimole/g), dont 0,02 à 0,06 meq/g de fonctions carboxyliques.

Les caractéristiques de porosité et de chimie de surface permettent une dispersion du catalyseur sous forme de fines particules,
35 de dimension moyenne comprise entre environ 1 nm et 3 nm, avec un taux de dispersion exceptionnellement élevé, compris entre 0,3 et 0,7. Le

taux de dispersion représente le rapport entre le nombre d'atomes métalliques de surface et le nombre d'atomes métalliques total. Il est mesuré par chimisorption d'hydrogène. Le pourcentage en masse de platine déposé par rapport à la masse de texture en fibres de carbone seule peut facilement excéder 3 %. Le procédé de fixation du catalyseur par imprégnation liquide ou échange cationique et réduction présente en outre l'avantage de répartir le catalyseur de façon uniforme sur la texture activée.

La quatrième étape 26 consiste à enrober la partie de la texture 12 portant le catalyseur par la matrice 18 de "Nafion" et matériau hydrophobe, par exemple PTFE. A cet effet, on pulvérise du côté de la face 12b de la texture 12 une composition liquide contenant du "Nafion" et du PTFE dans les proportions souhaitées.

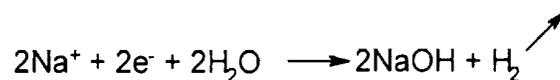
Une électrode telle qu'obtenue par le procédé décrit ci-dessus peut aussi être utilisée avantageusement dans une cellule électrochimique de fabrication chlore/soude.

Dans un processus classique de fabrication chlore/soude, on utilise un réacteur électrochimique contenant une solution aqueuse de NaCl comme électrolyte. Une membrane est disposée dans le réacteur entre l'anode et la cathode, le pH de l'électrolyte étant égal à environ 3 du côté anode et 14 du côté cathode. Du côté anode, la réaction produit du gaz chlore :



25

Du côté cathode, la réaction produit de la soude et du gaz hydrogène généralement brûlé en torchère :



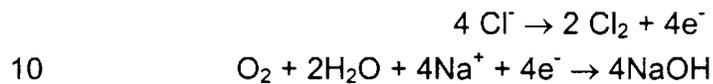
30

Il est produit autant de chlore que de soude. La différence de potentiel thermodynamique entre l'anode et la cathode, qui est théoriquement égale à 2,18 V, atteint en pratique environ 3 V en raison des surtensions liées aux différentes cinétiques de réaction et des chutes ohmiques dans l'électrolyte et la membrane.

35

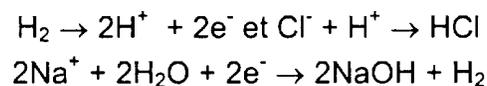
L'utilisation d'une électrode à diffusion gazeuse comme électrode à diffusion d'air (ou oxygène) en tant que cathode ou comme électrode à diffusion d'hydrogène en tant qu'anode apporte des avantages particuliers.

5 Ainsi, en amenant du gaz oxygène à une électrode à diffusion gazeuse utilisée comme cathode, les réactions du côté anode et du côté cathode deviennent respectivement :



Il n'y a pas de gaz hydrogène (H₂) à brûler. De plus, par rapport au processus électrochimique traditionnel, la différence de potentiel thermodynamique diminue sensiblement, ce qui se traduit par un gain énergétique de 25 à 30 %, d'où un avantage considérable pour un processus électrochimique traditionnellement très gros consommateur d'énergie électrique.

En amenant du gaz hydrogène à une électrode à diffusion gazeuse utilisée comme anode, les réactions du côté anode et du côté cathode deviennent respectivement :



25 Par rapport au processus électrochimique traditionnel, la différence de potentiel thermodynamique diminue.

En outre, comme dans le cas précédent, on obtient une soude très pure apte à être utilisée dans le domaine pharmaceutique. De plus, il n'y a pas d'émission de chlore gazeux.

30 Dans ce qui précède, on a envisagé la fixation de platine en tant que catalyseur. D'autres catalyseurs métalliques pourront être fixés directement sur une texture en fibres de carbone activé, en utilisant notamment un processus d'imprégnation ou autre, par exemple un processus d'échange cationique, une réduction étant ensuite effectuée, de préférence mais pas exclusivement, par du gaz hydrogène diffusé à travers la texture activée.

Le processus d'imprégnation pourra être utilisé avec des métaux M qui peuvent se présenter sous forme de complexe anionique MCl_x en milieu acide, tandis que le processus d'échange cationique pourra être utilisé avec des métaux M qui peuvent se présenter sous
5 forme d'un sel cationique de type $[M(NH_3)_x]^{y+}, yCl^-$, par exemple.

Les catalyseurs métalliques pourront être choisis parmi d'autres métaux nobles que le platine, tels que le palladium, l'iridium, le rhodium, ou parmi des éléments de transition, en particulier le cobalt, le fer, le nickel, le cuivre et le manganèse. Il est possible aussi de fixer sur la
10 texture en fibres de carbone activé des catalyseurs bimétalliques, en associant deux métaux nobles ou un métal noble et un élément de transition, par exemple des catalyseurs palladium-cuivre ou palladium-nickel.

REVENDEICATIONS

1. Electrode à diffusion gazeuse comprenant un substrat poreux en fibres de carbone et un catalyseur de réaction électrochimique sous forme de particules,
- 5 caractérisée en ce que le substrat est une texture activée (12) en fibres de carbone sur laquelle les particules de catalyseur (16) sont directement fixées.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que la
- 10 texture activée (12) présente un réseau de micro-canaux offrant aux gaz un accès aux particules de catalyseur fixées sur la texture.
3. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les fibres de la texture activée (12) sont à précurseur cellulosique.
- 15 4. Electrode selon la revendication 2, caractérisé en ce que les fibres de la texture activée (12) sont à précurseur rayonne.
5. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la texture activée (12) en fibres de carbone présente une porosité de dimension moyenne comprise entre 0,3 nm et
- 20 10 nm.
6. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la texture activée (12) en fibres de carbone présente une surface spécifique au moins égale à 600 m²/g.
7. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,
- 25 caractérisée en ce que les particules de catalyseur (16) sont fixées sur au moins l'une des faces de la texture (12).
8. Electrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que la texture activée (12) en fibres de carbone a une première face (12a) enrobée dans un matériau hydrophobe (14), et une
- 30 deuxième face (12b) opposée à la première et sur laquelle sont fixées les particules de catalyseur (16).
9. Electrode selon la revendication 8, caractérisée en ce que les particules de catalyseur (16) sont en contact avec un électrolyte solide (18).

10. Cellule électrochimique de pile à combustible à membrane échangeuse de protons, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une électrode selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

5 11. Pile à combustible, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins une cellule électrochimique selon la revendication 10.

12. Réacteur électrochimique de fabrication de soude, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une électrode à diffusion gazeuse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

10 13. Réacteur selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend une cathode à diffusion d'air ou oxygène selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

14. Réacteur selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comprend une anode à diffusion d'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

15 15. Procédé de réalisation d'une électrode à diffusion gazeuse supportant un catalyseur de réaction électrochimique, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- fourniture d'une texture activée en fibres de carbone,
- mise en contact d'au moins une des faces de la texture avec
20 une composition liquide contenant un sel précurseur du catalyseur, et
- traitement du précurseur pour obtenir des particules de catalyseur fixées sur les fibres de la texture activée.

25 16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le dépôt du catalyseur est réalisé par imprégnation de la texture activée par une solution liquide d'un sel précurseur du catalyseur et réduction du catalyseur.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le dépôt du catalyseur est réalisé par échange cationique avec un sel du catalyseur et réduction du catalyseur.

30 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 16 et 17, caractérisé en ce que la réduction est réalisée par un gaz admis à travers la texture activée en fibres de carbone.

35 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que la mise en contact de la texture activée en fibres de carbone avec une composition liquide contenant un sel précurseur du

5 catalyseur est réalisée après enrobage au moins partiel de la texture par un matériau hydrophobe.

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'enrobage est réalisé par enduction d'une face de la texture activée en
5 fibres de carbone.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'enduction est réalisée avec une émulsion à base d'au moins un polymère fluoré.

10 22. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'enrobage est réalisé par colaminage de la texture activée en fibres de carbone avec une feuille de matériau hydrophobe disposée sur une face de la texture.

15 23. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que l'enrobage est réalisé par contre-collage d'une feuille de matériau hydrophobe sur une face de la texture.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 et 23, caractérisé en ce que l'on utilise une feuille mince de polymère fluoré.

20 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisé en ce que la texture activée en fibres de carbone est obtenue par :

- fourniture d'une texture en fibres de précurseur de carbone
- traitement thermique de carbonisation du précurseur de carbone pour obtenir une texture en fibres de carbone, et
- activation de la texture en fibres de carbone par traitement
25 thermique sous atmosphère oxydante.

26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 à 24, caractérisé en ce que la texture activée en fibres de carbone est obtenue par :

- fourniture d'une texture en fibres de précurseur de carbone de
30 type cellulosique,
- imprégnation de la texture en fibres de carbone par une composition contenant un constituant minéral ayant une fonction de promoteur de la déshydratation de la cellulose, et
- traitement thermique de la texture imprégnée pour obtenir
35 directement une texture activée en fibres de carbone.

1/1

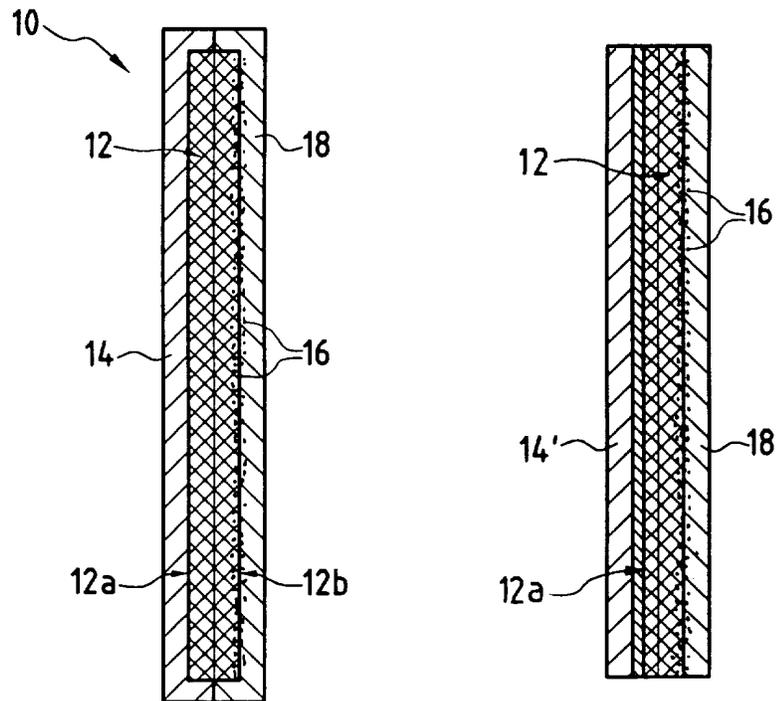


FIG.1

FIG.3

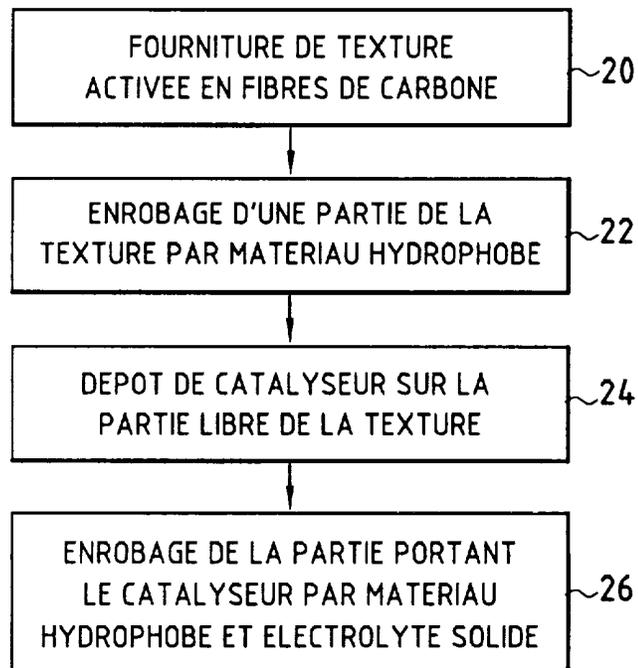


FIG.2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 566281
FR 9816630

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 192 (E-753), 9 mai 1989 (1989-05-09) & JP 01 014873 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP), 19 janvier 1989 (1989-01-19) * abrégé *	1, 2, 15
X	--- J-H. LIEW, Y-G. SHUL, T-H. LEE, S-K. RYU, B-S. RHEE: "Cathode performance of AFC/acetylene black hybrid electrodes for phosphoric acid fuel cell" TANSO, no. 155, 1992, page 407-410 XP002119196 * page 407, colonne de gauche, alinéa 1 - colonne de droite, alinéa 2 * * tableau 1 *	1, 2, 5-7
A	* page 408, colonne de gauche, alinéa 2 *	15, 16
X	--- T. YAMAMOTO, D. A. TRYK, K. HASHIMOTO, A. FIJISHIMA, M. OKAWA: "lectrochemical reduction of CO2 in micropores" STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, vol. 114, 1998, pages 585-588, XP002119197 * page 585, alinéa 2 *	1, 2, 15, 16, 18
X	--- FR 2 318 680 A (SHELL INT RESEARCH) 18 février 1977 (1977-02-18) * page 1, ligne 5 - ligne 9 * * page 2, ligne 19 - ligne 30 * * page 3, ligne 27 - ligne 36 * * page 4, ligne 15 - ligne 30 * * page 5, ligne 4 - ligne 7 * * page 5, ligne 24 - ligne 37 * * page 11, ligne 26 - ligne 31 * * page 17, ligne 27 - ligne 34 *	1-4, 7, 15, 16, 18
A	--- -/--	25
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 octobre 1999		Gamez, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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>		

2

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C13)

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 566281

FR 9816630

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	<p>ANDONOGLOU P P ET AL: "Preparation and electrocatalytic activity of rhodium modified pitch-based carbon fiber electrodes" ELECTROCHIMICA ACTA, vol. 44, no. 8-9, 1 décembre 1998 (1998-12-01), page 1455-1465 XP004144575 ISSN: 0013-4686 * page 1455, colonne de droite, alinéa 2 * * page 1456, colonne de gauche, alinéa 5 - alinéa 6 *</p>	1,15-17
A	<p>D. R. LOWDE AND J. O. WILLIAMS: "Characterization of electro-oxidation catalysts prepared by ion-exchange of platinum salts with surface oxide groups on carbon" JOURNAL OF CHEMICAL SOCIETY, FARADAY TRANSACTION1, vol. 75, no. 10, 1979, pages 2312-2324, XP002119198 * page 2313, alinéa 1 - page 2314, alinéa 1 *</p>	1,7, 15-17
A	<p>US 5 395 705 A (DOOR ROBERT D ET AL) 7 mars 1995 (1995-03-07) * colonne 2, ligne 32 - ligne 41 * * colonne 2, ligne 56 - colonne 3, ligne 5 * * colonne 4, ligne 35 - ligne 46 * * colonne 5, ligne 13 - ligne 31 * * colonne 5, ligne 38 - ligne 48 * * colonne 5, ligne 67 - colonne 6, ligne 4 * * colonne 7, ligne 50 - colonne 8, ligne 9 *</p>	1,2,7,9, 10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 octobre 1999		Gamez, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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>

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 387 (E-566), 17 décembre 1987 (1987-12-17) & JP 62 154461 A (TOHO RAYON CO LTD), 9 juillet 1987 (1987-07-09) * abrégé * -& DATABASE WPI Section Ch, Week 198733 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1987-231071 XP002119209 & JP 62 154461 A (TOHO RAYON KK), 9 juillet 1987 (1987-07-09) * abrégé *</p>	3-5,25
A	<p>--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 001, no. 106 (C-026), 19 septembre 1977 (1977-09-19) & JP 52 070121 A (TOYOCO CO LTD), 10 juin 1977 (1977-06-10) * abrégé * -& DATABASE WPI Section Ch, Week 197730 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A11, AN 1977-52947y XP002048920 & JP 52 070121 A (TOYO SPINNING CO LTD), 10 juin 1977 (1977-06-10) * abrégé *</p>	3-5,26
D,A	<p>--- WO 98 41678 A (FONTARNOU VERONIQUE ;PARMENTIER PHILIPPE (FR); OUVRY LUDOVIC (FR);) 24 septembre 1998 (1998-09-24) * page 2, ligne 16 - ligne 29 * * page 3, ligne 6 - ligne 10 * * page 4, ligne 4 - ligne 13 * * page 5, ligne 8 - ligne 17 * * page 6, ligne 19 - ligne 32 * -----</p>	3-6,26
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
18 octobre 1999		Gamez, A
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général 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>		

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C13)