

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 27686 A1**
(51) Cl. internationale : **C25B 9/04; H01M 4/86; H01M 4/78**
(43) Date de publication : **02.01.2006**

(21) N° Dépôt : **27668**

(22) Date de Dépôt : **04.05.2004**

(30) Données de Priorité : **03.12.2001 IT MI2001A 002538**

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP02/13677 03.12.2002**

(71) Demandeur(s) : **UHDENORA TECHNOLOGIES S.R.L., VIA BISTOLFI, 35 I-20134 MILAN (IT)**

(72) Inventeur(s) : **OLDANI DARIO ; MANGHI MANUELA**

(74) Mandataire : **TMP AGENTS**

(54) Titre : **COLLECTEUR DE COURANT ELASTIQUE**

(57) Abrégé : L'invention décrit un collecteur de courant pour cellules électrochimiques, se composant d'une juxtaposition de couches compressibles et résilientes de fils métalliques, qui impartit une charge mécanique prédéterminée dans une grande plage de compression.

RESUME

L'invention décrit un collecteur de courant pour cellules électrochimiques, se composant d'une juxtaposition de couches compressibles et résilientes de fils métalliques, qui impartit une charge mécanique prédéterminée dans une grande plage de compression.

COLLECTEUR DE COURANT ELASTIQUE

DESCRIPTION DE L'INVENTION

L'invention est relative à un nouveau collecteur de courant pour cellules électrochimiques, particulièrement utile pour les cellules électrolytiques, les piles à combustible ou d'autres types de cellules séparées en au moins deux compartiments, où le séparateur est une membrane échangeuse d'ions ou tout autre type de diaphragme semi-perméable caractérisé par une résistance mécanique limitée.

Le collecteur de courant selon l'invention est utile pour assurer la continuité électrique entre deux surfaces conductrices séparées par un espace, qui dans le cas d'une cellule électrochimique est typiquement exploité pour alimenter les réactifs, décharger les produits, circuler les électrolytes, ou pour la thermorégulation des fluides, ou pour une combinaison de deux ou plus de ces fonctions.

Les avantages obtenus par ce type de contact à l'intérieur d'une cellule électrochimique, au moyen d'éléments élastiques déformables, sont bien connus aux hommes du métier. Des exemples typiques de collecteur élastique déformable sont les mousses métalliques et les matériaux poreux réticulés en général, comme décrit, par exemple, dans US 4,657,650. Un autre exemple, de plus grande diffusion industrielle, est une structure de fils métalliques juxtaposés, comme décrit, par exemple, dans US 4,693,797. Les structures déformables de ce type ont l'avantage d'être capables de transmettre le courant électrique entre deux surfaces conductrices en compensant partiellement leurs déviations de la planéité, grâce à la différente compression locale qu'elles peuvent subir. Il est donc avantageux de recourir à ces dernières en termes de caractéristiques soit mécaniques ou électriques, afin d'améliorer l'efficacité des cellules où elles sont utilisées. En particulier, il est évident que l'efficacité de l'enlèvement/transmission du courant électrique augmente à mesure que la pression de contact exercée par le collecteur de courant sur les surfaces conductrices s'accroît. De plus, ladite pression doit être de préférence exercée en faisant travailler le collecteur en régime élastique, afin de compenser les possibles variations dimensionnelles dues aux expansions, vibrations ou d'autres phénomènes qui peuvent varier la géométrie du système à l'échelle microscopique. La pression exercée par le collecteur, d'ailleurs, ne devrait pas excéder, dans beaucoup d'applications pratiques, un seuil limite pour éviter des endommagements mécaniques. Par exemple, il est connu que dans les cellules électrochimiques dans lesquelles un ou plus compartiments emploient un diaphragme semi-perméable, par exemple une membrane échangeuse d'ions, lesdits éléments de séparation ont une résistance mécanique très limitée et ne résistent aux charges mécaniques qu'au-dessous d'un certain seuil. Le problème de la résistance mécanique, cependant, n'affecte pas seulement les séparateurs, puisqu'il est connu que les cellules électrochimiques peuvent être pourvues d'électrodes déformables, par exemple de mailles métalliques très minces ou d'électrodes à diffusion gazeuse comportant des matériaux carbonés avec une résilience limitée, tels que le papier de carbone ou le tissu de carbone, dont le comportement n'est guère fiable avec des charges supérieures, par exemple, à 0,35-0,4 kg/cm².

Le matelas décrit en US 4,693,797 a trouvé une application industrielle considérable en vue du fait que, si utilisé dans des conditions optimales, il garantit une pression de contact adéquate (indicativement 0,2- 0,35 kg/cm²) même quand on utilise des membranes échangeuses d'ions ou des électrodes à diffusion gazeuse ou tous les deux composants. La charge de contact exercée par ce type de collecteur est maintenue par la déformation provoquée par l'écrasement au serrage de la cellule; c'est-à-dire, le matelas est inséré en condition non comprimée, donc dans son état d'expansion maximale, et écrasé ensuite lors du serrage de la cellule, par lequel son épaisseur est réduite même de 50%. Par exemple, un matelas avec une épaisseur de 10 mm dans son état non comprimé peut atteindre, pendant le fonctionnement, une épaisseur de 4 ou 5 millimètres. Dans le cas du matelas de US 4,693,797 ceci est un facteur très critique, parce que la courbe de charge sous un régime de compression similaire est très brusque. Ainsi, un faible erreur de tolérance

mécanique est suffisant à imposer au matelas une charge trop petite, insuffisante à garantir un bon contact électrique, ou une charge trop lourde. En particulier, si la juxtaposition de fils constituant le matelas est comprimée jusqu'à que les paquets de fils soient complètement effondrés, une compression ultérieure, quoique faible, comporte une charge mécanique très lourde qui, dans la majorité des cas, peut même être localisée dans une région très petite, où une éventuelle déformation mécanique des surfaces à mettre en contact peut arriver. Dans le cas d'une cellule avec des éléments non adaptés à supporter des charges mécaniques lourdes, tels que membranes ou électrodes à diffusion gazeuse, cela peut rapidement mener à une rupture mécanique de ces composants critiques. En ajout au coût primaire desdits composants, on doit également considérer les coûts associés à l'arrêt de la cellule pour les réparations et les remplacements relatifs.

A cet égard, un autre inconvénient typique du matelas de US 4,693,797 est la position de ce dernier dans la cellule, dû au fait que sa périphérie est déformable et donc son alignement avec les autres composants des cellules et le centrage de tous les joints peut devenir une opération critique, de toute façon à exécuter à la main. Les cellules équipées de ce type de collecteur comportent ainsi des coûts additionnels d'assemblage et d'entretien, puisqu'un assemblage La présente invention a pour objet de pourvoir un collecteur de courant à employer dans des cellules électrochimiques capables de surmonter les limitations de l'art antérieur.

En particulier, la présente invention a pour objet de pourvoir un collecteur de courant capable d'imprimer une charge adéquate à l'emploi dans des cellules électrochimiques, par exemple dans des cellules pourvues de séparateurs tels que diaphragmes et membranes et/ou électrodes à diffusion gazeuse, sous une ample plage de compression.

Sous un autre aspect, la présente invention a pour objet de pourvoir un collecteur de courant pour cellules électrochimiques qui permet de préférence un assemblage automatisé.

Sous un autre aspect, la présente invention a pour objet de pourvoir une cellule électrochimique, par exemple une cellule d'électrolyse ou une pile à combustible, équipée d'un collecteur de courant qui surmonte les limitations de l'art antérieur.

L'invention consiste en un collecteur de courant obtenu par juxtaposition de couches compressibles et résilientes, chacune formée par une disposition de fils métalliques. La caractéristique principale du collecteur de courant est sa capacité d'imprimer une charge adéquate par des applications en cellules électrochimiques, indicativement comprises entre 0,15 et 0,40 kg/cm², dans une ample plage de compression, au moins égale à 10% de l'épaisseur non comprimée du même collecteur. Dans une forme de réalisation préférée, ladite plage est comprise entre 20 et 60% de compression du collecteur par rapport à son état non comprimé. Cela signifie que, par exemple, un collecteur typique ayant une épaisseur, avant de la compression, de 10 millimètres, peut être comprimé lors du serrage de la cellule avec des tolérances jusqu'à environ 1 millimètre sans risquer des ruptures de composants délicats ou un contact insuffisant, un résultat qui ne peut pas être obtenu avec les collecteurs de l'art antérieur. De préférence, pour un collecteur épais 10 mm dans son état non comprimé, l'épaisseur idéale de fonctionnement est comprise entre 3 et 6 millimètres. Le collecteur selon l'invention est fait de préférence de juxtapositions de fils métalliques ayant un diamètre indicativement compris entre 0,1 et 0,35 millimètres; l'épaisseur du collecteur résultant de cette juxtaposition est de préférence comprise entre 5 et 15 millimètres. Les matériaux préférés pour fabriquer le collecteur selon l'invention sont tous les matériaux métalliques, en particulier les métaux-vanne, par exemple le titane et ses alliages, pour le collecteur anodique, et le nickel ou ses alliages pour les collecteurs cathodiques. Selon les applications, le collecteur de l'invention peut être aussi un collecteur bipolaire, par exemple pourvu de couches de nickel faisant face à la surface cathodique et de couches de titane ou d'autres métaux-vanne faisant face à la surface anodique. Selon les conditions de travail, il est possible de revêtir encore le collecteur de matériaux assurant la protection contre la corrosion, par exemple les collecteurs cathodiques d'un revêtement d'argent et les collecteurs anodiques d'un revêtement de métaux nobles ou de leurs alliages ou d'oxydes de

ces derniers. Des formes de réalisation différentes sont possibles pour le collecteur selon l'invention, cependant il est préférable que la couche la plus externe soit généralement plane afin de distribuer le contact de la façon la plus uniforme possible sur les surfaces à contacter, qui peuvent être, dans le cas des cellules électrochimiques, des surfaces métalliques (par exemple des électrodes ou des tôles de partition en métal) mais également des surfaces pourvues d'une conductivité remarquablement réduite sur le plan (par exemple des électrodes à diffusion gazeuse faites d'un matériau carboné). Les couches planes de fils entrelacés sont affectées par la limitation, typique de l'art antérieur, d'une déformabilité insuffisante à garantir une charge de compression adéquate dans une plage de compression suffisamment ample. Il est donc préférable que le collecteur comprenne des couches internes de fils ayant une ondulation permanente selon une géométrie aisément achevée au moyen d'un cycle automatique de travail du produit. La meilleure manière de mettre en pratique l'invention c'est pourvoir au moins deux de ces couches internes, juxtaposées de façon à obtenir le positionnement le plus décalé de la direction d'ondulation, par exemple la direction des ondulations de couches adjacentes peut être d'environ 90°C. De cette façon, il est possible d'obtenir que les couches internes ondulées ne pénètrent pas l'une dans l'autre, et cela donne à la structure entière des caractéristiques de compression beaucoup plus régulières et graduelles en termes de charge appliquée par rapport à l'épaisseur de compression. Dans une autre forme de réalisation préférée, les différentes couches du collecteur sont liées par un cadre rigide périphérique qui présente l'avantage supplémentaire de fournir à l'objet une géométrie non déformable par rapport au plan. De cette façon, le collecteur peut être aisément appliqué aux systèmes complexes faits de plusieurs cellules, par exemple dans les électrolyseurs ou batteries de piles à combustible conventionnels, faits de systèmes de cellules élémentaires en filtre-pressé, même quand on est prévu un système d'assemblage automatisé afin de réduire considérablement les coûts de production et d'entretien. La structure illustrée ci-dessus offre en outre l'avantage non négligeable d'être ouverte à l'écoulement des fluides par rapport aux matelas traditionnels, ce qui concourt à une meilleure fiabilité et efficacité de fonctionnement des procédés électrochimiques effectués dans les cellules auxquelles il est appliqué.

La figure 1 montre une cellule électrochimique comportant le collecteur selon l'invention.

La figure 2 montre un système de filtre-pressé de cellules électrochimiques comportant le collecteur selon l'invention.

La figure 3 montre une forme de réalisation préférée du collecteur selon l'invention.

La figure 4 montre les courbes de charge relatives au collecteur selon l'invention en comparaison avec celles du matelas de l'art antérieur.

La figure 1 montre une cellule électrochimique générique (1) divisée par une membrane ou diaphragme (2) et délimitée par deux plaques conductrices (3); la cellule peut être en général une cellule l'électrolyse ou une pile à combustible ou un autre type de réacteur électrochimique. Les électrodes sur lesquelles les réactions anodique et cathodique ont lieu sont indiquées par (4). Les électrodes peuvent être tout type d'électrode généralement connue pour des applications électrochimiques, par exemple des tôles métalliques éventuellement activées avec des couches électrocatalytiques, des électrodes à diffusion gazeuse obtenues sur des surfaces poreuses telles que le tissu de carbone ou le graphite, les métaux frittés, etc. A titre d'exemple les joints périphériques (5) sont aussi montrés, mais comme il est évident pour l'homme du métier, d'autres systèmes d'étanchéité hydraulique sont également possibles. Pour les types d'électrodes décrites et pour d'autres électrodes couramment employées, il n'est pas convenable d'obtenir le contact électrique directement sur les plaques conductrices (3). En effet ceci demanderait une épaisseur excessive et peu pratique puisque, dans beaucoup de cas, la porosité serait insuffisante et, d'une manière primordiale, les structures sont substantiellement rigides et exigeraient des pressions de serrage excessives pour obtenir un bon contact électrique, en risquant d'endommager la membrane (2) d'une façon irréversible. La transmission du contact électrique entre la plaque (3) et l'électrode

adjacente (4) est donc effectuée de préférence au moyen d'un matériau résilient compressible, fonctionnant de préférence en mode élastique. Ce matériau, dans le cas de la figure 1, est le collecteur de courant (6) selon l'invention. Pourtant, il est évident pour l'homme du métier que ceci est seulement l'une des diverses possibilités pour employer le collecteur selon l'invention dans une cellule électrochimique et que le même collecteur peut être utilisé avantageusement par exemple pour mettre en contact deux plaques métalliques appartenant à deux cellules adjacentes dans un électrolyseur filtre-presse monopolaire ou bipolaire, ou en d'autres applications pareillement évidentes.

La figure 2 montre le collecteur selon l'invention utilisé dans des cellules similaires à celles à la figure 1 dans un système filtre-presse, dans le cas spécifique du type bipolaire. Les caractéristiques de déformabilité du collecteur selon l'invention (6) et son adaptabilité à se conformer au profil des diverses plaques métalliques (3), dans des batteries qui peuvent atteindre même cent cellules élémentaires (1), sont particulièrement exceptionnelles.

La figure 3 montre une forme de réalisation préférée du collecteur de courant multicouche (6) selon l'invention. Dans ce cas le numéro de référence (7) indique les deux couches extérieures, et (8) les deux couches intérieures; il est tout à fait évident que le collecteur de courant (6) peut être également produit avec un nombre différent de couches intérieures. Les couches extérieures (7), obtenues à partir de fils métalliques entrelacés, de préférence ayant un diamètre compris entre 0,1 et 0,35 millimètres, ont généralement un profil plan. Les couches intérieures (8) sont substantiellement égales aux extérieures, faites également de fils métalliques entrelacés (pour simplicité, non illustrés en détail dans la figure), sauf qu'ils sont ondulés, au moyen d'un travail mécanique très simple, afin de former un arrangement régulier de protubérances (9) et de dépressions (10), de préférence également espacées. Comme on peut voir dans la figure, la direction d'une des ondulations de préférence devrait être décalée par rapport à celle sous-jacente; dans le cas des deux couches intérieures (8) à la figure 3, les ondulations sont décalées de 90°C. De cette façon la pénétration réciproque des deux couches intérieures est presque complètement évitée. On a constaté que les arrangements de ce type exhibent des courbes de charge extrêmement graduelles en fonction de la compression par rapport aux collecteurs de courant de l'art antérieur, ainsi qu'on obtient une plage singulièrement ample en termes de compression et donc d'épaisseur de travail, par laquelle la charge mécanique appliquée est suffisante à permettre un bon contact électrique sans endommager les composants délicats de la cellule.

La figure 4 montre la courbe de charge (12) d'un collecteur de nickel obtenu avec deux monocouches (7) faites d'un fil avec un diamètre de 0,27 mm, non ondulées, et deux double-couches intérieures (8) faites d'un fil avec un diamètre de 0,16 mm, ondulé avec un écartement de 8,6 mm, placées l'une sur l'autre de manière de décaler les ondulations de 90°C en évitant les pénétrations réciproques. Les quatre couches ont été insérées dans une armature périphérique en forme de cadre, non illustrée dans les figures. L'épaisseur totale non comprimée était d'environ 10 millimètres. De la courbe (12) on peut voir que la plage d'épaisseur utile comprimée en mode élastique, c'est-à-dire pour une charge résultante comprise entre 0,15 et 0,40 kg/cm², varie entre 3,6 et 5,4 millimètres, et donc en étant comprise entre 46 et 64% de l'épaisseur non comprimée. Il s'agit d'une ample plage, qui est facilement conforme aux tolérances d'une construction de structure de cellule conventionnelle. La courbe de charge (11) est relative à un matelas épais 6 millimètres, fait du même fil de nickel selon les enseignements de US 4,693,797: il est immédiatement évident que la plage de fonctionnement utile est extrêmement réduite, largement en dessous de 10% de l'épaisseur non comprimée.

REVENDEICATIONS

1. Un collecteur de courant substantiellement plan comportant une juxtaposition de couches compressibles et résilientes se composant de fils métalliques, caractérisé en ce qu'il impartit une

- charge comprise entre 0,15 et 0,40 kg/cm² dans une plage de compression non inférieure à 10% de son épaisseur non comprimée.
2. Le collecteur de la revendication 1, caractérisé en ce que ladite plage de compression est comprise entre 20 et 60% de ladite épaisseur non comprimée.
 3. Le collecteur de la revendication 1 caractérisé en ce que lesdits fils ont un diamètre compris entre 0,1 et 0,35 millimètres.
 4. Le collecteur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il a une épaisseur non comprimée comprise entre 5 et 15 millimètres.
 5. Le collecteur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est fait d'un matériau choisi parmi le nickel, le titane et leurs alliages, optionnellement pourvu d'un revêtement protecteur.
 6. Le collecteur de la revendication 5 caractérisé en ce que ledit revêtement protecteur comprend l'argent ou un métal noble.
 7. Un collecteur de courant comportant une juxtaposition de couches compressibles et résilientes se composant de fils métalliques, caractérisé en ce que lesdites couches de fils métalliques comprennent deux couches planes extérieures et au moins deux couches intérieures ondulées non pénétrées.
 8. Le collecteur de la revendication 7 caractérisé en ce que lesdites couches sont ondulées selon deux directions distinctes décalées d'environ 90°.
 9. Le collecteur selon l'une des revendications 7 et 8 caractérisé en ce qu'il impartit une charge comprise entre 0,15 et 0,40 kg/cm² dans une plage de compression non inférieure à 10% de son épaisseur non comprimée.
 10. Le collecteur de la revendication 9, caractérisé en ce que ladite plage de compression est comprise entre 20 et 60% de ladite épaisseur non comprimée.
 11. Le collecteur de la revendication 9 caractérisé en ce que lesdits fils ont un diamètre compris entre 0,1 et 0,35 millimètres.
 12. Le collecteur selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'il a une épaisseur non comprimée comprise entre 5 et 15 millimètres.
 13. Le collecteur selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce qu'il est fait d'un matériau choisi parmi le nickel, le titane et leurs alliages, optionnellement pourvu d'un revêtement protecteur.
 14. Le collecteur de la revendication 13 caractérisé en ce que ledit revêtement protecteur comprend l'argent ou un métal noble.
 15. Le collecteur selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comporte un cadre périphérique supportant ladite juxtaposition de couches compressibles et résilientes.
 16. Une cellule électrochimique comportant au moins un collecteur de courant selon l'une quelconque des revendications précédentes.
 17. La cellule de la revendication 16 caractérisée en ce qu'elle est divisée en au moins deux compartiments au moyen d'une membrane échangeuse d'ions ou d'un diaphragme.
 18. La cellule de la revendication 17 caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi le group se composant des piles à combustible, des cellules d'électrolyse chloro-alcaline, des cellules d'électrolyse d'acide chlorhydrique, des cellules d'électrolyse des sels neutres.
 19. La cellule selon l'une quelconque des revendications 16 à 18 caractérisée en ce que ledit collecteur de courant est en contact direct avec une électrode à diffusion gazeuse.
 20. La cellule selon l'une quelconque des revendications 16 à 19 caractérisée en ce que lesdits deux compartiments sont un compartiment anodique et un compartiment cathodique.
 21. La cellule de la revendication 20 caractérisée en ce que ledit collecteur est fait de titane pur ou ses alliages, optionnellement pourvu d'un revêtement protecteur à base de métaux nobles ou de

leurs alliages et ledit collecteur est placé dans le compartiment anodique.

22. La cellule de la revendication 20 caractérisée en ce que ledit collecteur est fait de nickel pur ou de ses alliages, optionnellement pourvu d'un revêtement protecteur à base d'argent et ledit collecteur est placé dans le compartiment cathodique.

23. Un collecteur de courant caractérisé en ce qu'il comprend les éléments distinctifs des figures et de la description.

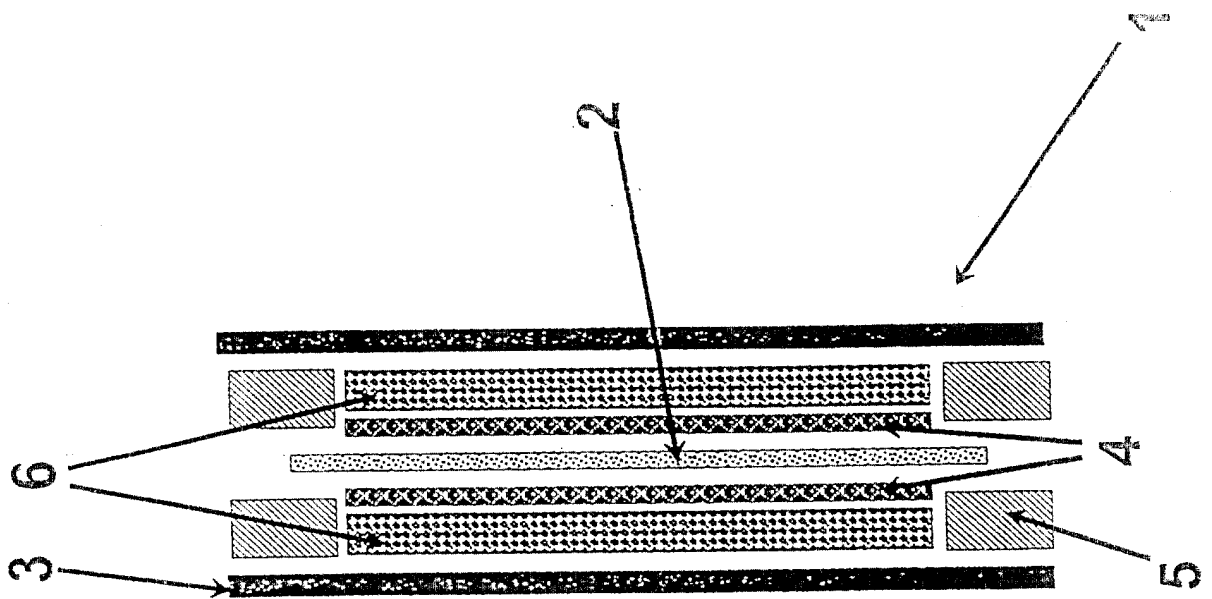


Fig.1

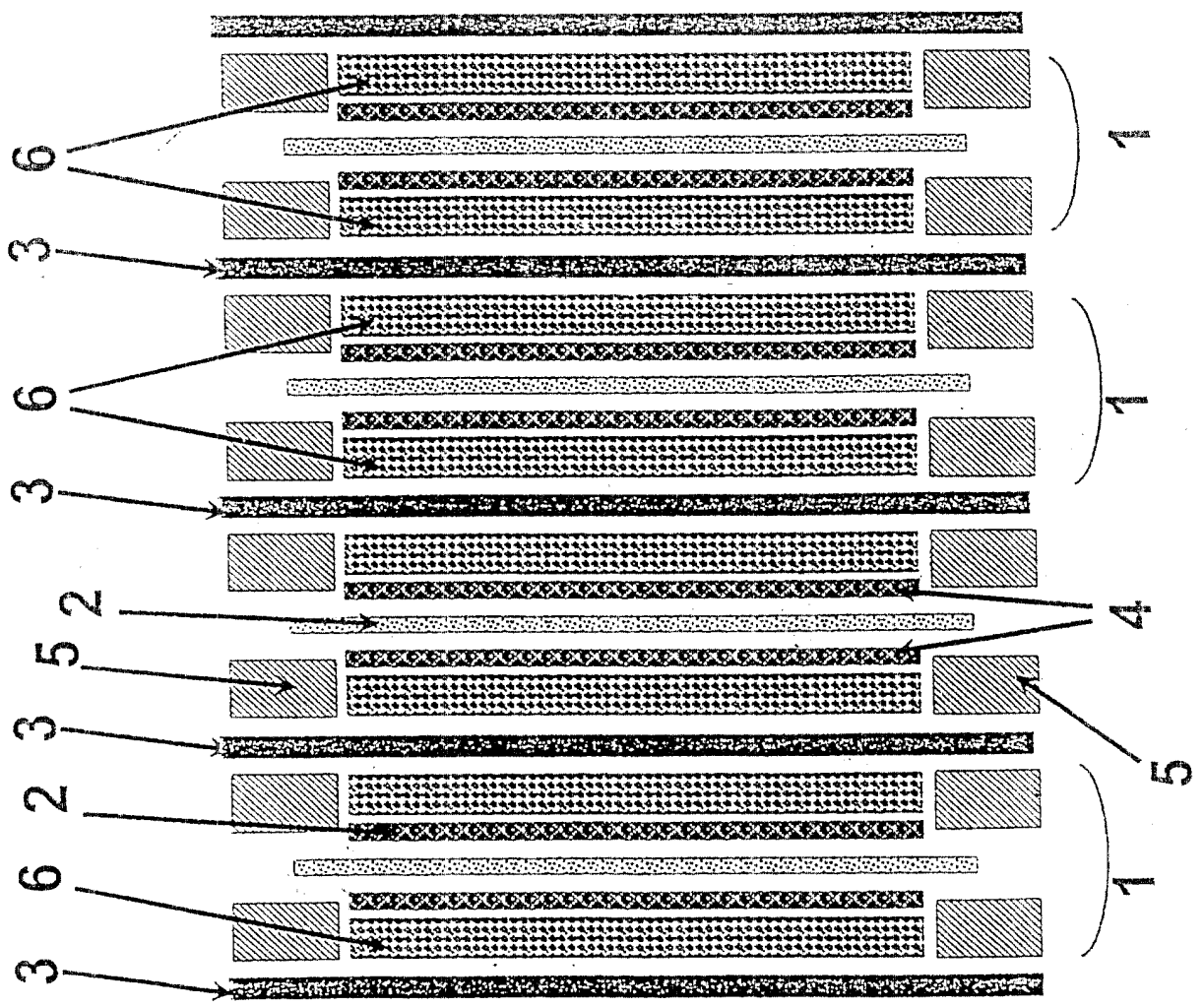


Fig. 2

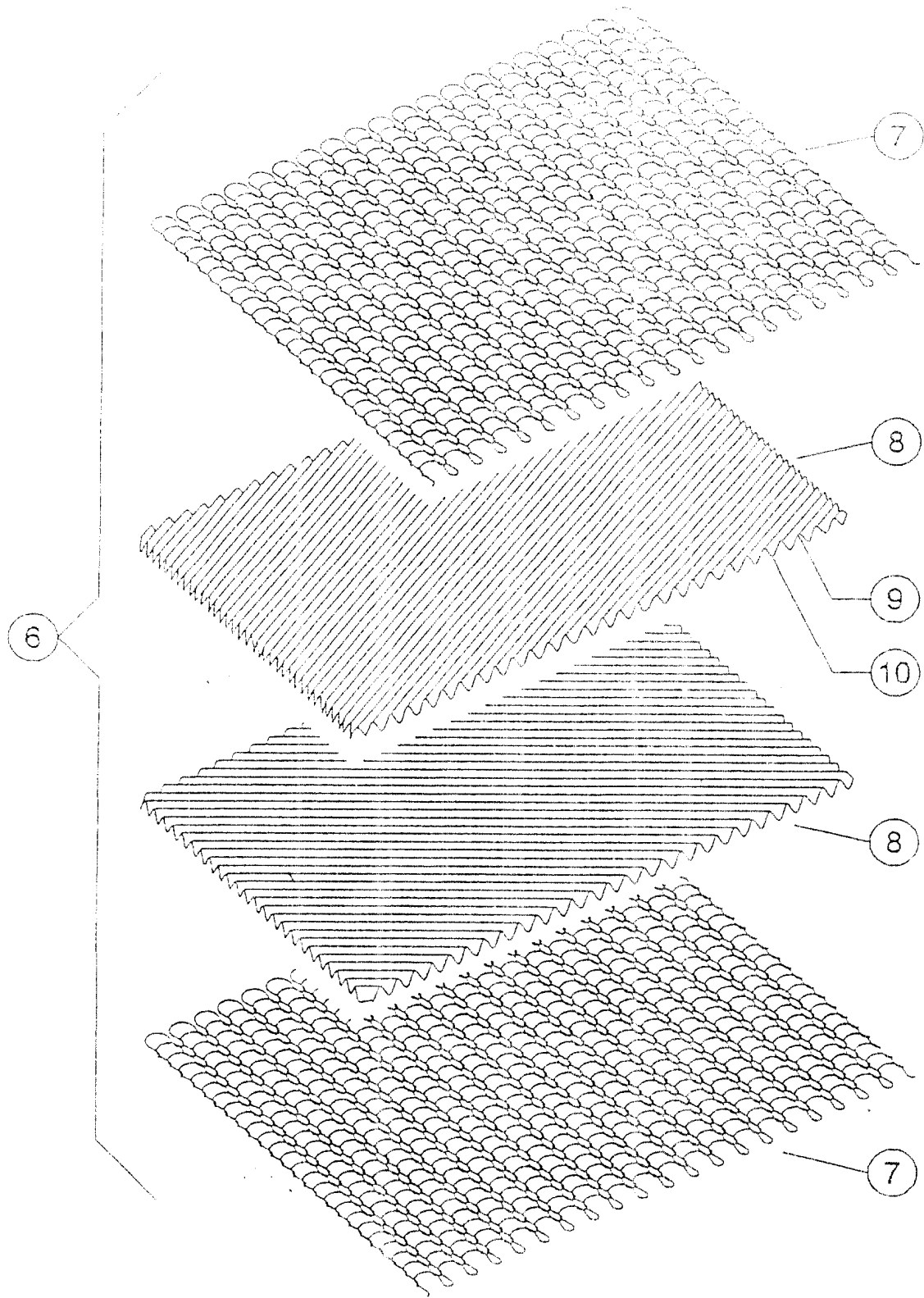


Fig.3

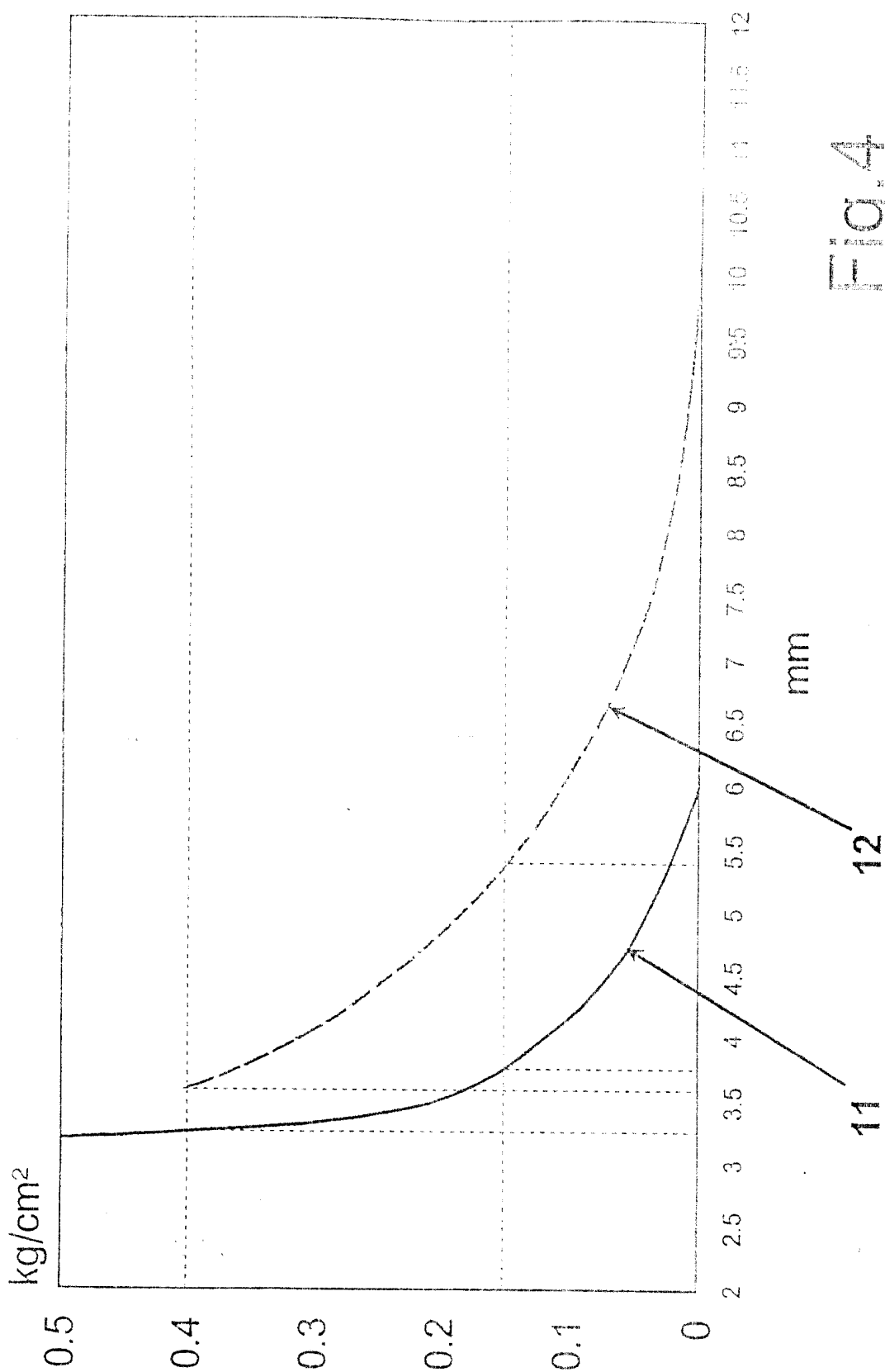


Fig.4