

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 41871 B1** (51) Cl. internationale : **H01M 10/00**

(43) Date de publication :
31.12.2019

(21) N° Dépôt :
41871

(22) Date de Dépôt :
09.01.2018

(71) Demandeur(s) :
• **Université Ibn Zohr - AGADIR, Quartier Ryad Salam - BP : 32/S, Agadir, 80000 (MA)**
• **Université Mohammed premier , BV Mohammed VI BP : 524, Oujda, 60000 (MA)**

(72) Inventeur(s) :
BEN JADI Sana ; EL JAOUHARI Abdelhadi ; BOUABDALLAOUI Mimouna ; AOUZAL Zaynab ; EL GUERRAF Abdelqader ; BAZZAOUI El Arbi ; BAZZAOUI Mohammed

(74) Mandataire :
TOUALI Najat

(54) Titre : **Nouveau procédé d'assemblage Anode/PEM/Cathode pour application à la technologie des piles à combustible**

(57) Abrégé : La présente invention est relative à un nouveau procédé électrochimique d'assemblage Anode/Membrane Echangeuse de Protons/Cathode où : - L'anode et la cathode sont constituées de métaux comme le cuivre, le nickel, l'argent, ... obtenus par un procédé électrochimique de métallisation spécifique. - La membrane échangeuse de protons (PEM) est une membrane perfluorée. - Les interfaces Anode/PEM et PEM/Cathode sont faites de couches fines de polymères conducteurs conjugués, obtenus par polymérisation chimique de monomères hétérocycliques ou aromatiques tels que le pyrrole, l'aniline, ... Ce procédé permet un parfait assemblage de l'anode et de la cathode de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons tout en assurant une bonne adhérence entre les divers éléments et par suite l'étanchéité du système.

Abrégé du contenu technique de l'invention

La présente invention est relative à un nouveau procédé électrochimique d'assemblage Anode/Membrane Echangeuse de Protons/Cathode où :

- L'anode et la cathode sont constituées de métaux comme le cuivre, le nickel, l'argent, ... obtenus par un procédé électrochimique de métallisation spécifique.
- La membrane échangeuse de protons (PEM) est une membrane perfluorée.
- Les interfaces Anode/PEM et PEM/Cathode sont faites de couches fines de polymères conducteurs conjugués, obtenus par polymérisation chimique de monomères hétérocycliques ou aromatiques tels que le pyrrole, l'aniline, ...

Ce procédé permet un parfait assemblage de l'anode et de la cathode de part et d'autre de la membrane échangeuse de protons tout en assurant une bonne adhérence entre les divers éléments et par suite l'étanchéité du système.

Nouveau procédé d'assemblage Anode/PEM/Cathode pour application à la technologie des piles à combustible

Domaine technique auquel se rapporte l'invention :

La présente invention concerne la mise au point d'un procédé original pour assemblage de systèmes Anode/PEM/Cathode (AMC) en deux étapes : une élaboration chimique préalable de fines couches de polymères conducteurs sur des membranes échangeuses de protons, suivie d'une procédure électrochimique de métallisation des revêtements polymériques obtenus. L'assemblage trouve plusieurs applications dans la conception de divers dispositifs électrochimiques faisant intervenir cette combinaison d'éléments, dont notamment les piles à combustible.

État de l'art :

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques destinés à convertir l'énergie chimique en énergie électrique. Grâce à leurs grandes densités massiques d'énergie et leur autonomie, elles sont utilisées dans des domaines aussi nombreux que variés, allant de l'industrie des véhicules électriques aux applications militaires diverses : recharge de batterie, alimentation de relais de télécommunication portables. Une pile à combustible se compose principalement de deux électrodes séparées par une membrane et en contact, chacune, avec un électrolyte. Généralement, tous les types de piles à combustible fonctionnent avec le même principe. Le combustible (hydrogène, méthanol, ...) s'oxyde à l'anode, et l'oxygène provenant de l'air se réduit à la cathode. La membrane électrolyte permet le transport sélectif des protons (H^+) de l'anode vers la cathode. Les électrons produits se déplacent à travers le circuit électrique externe reliant l'anode et la cathode, produisant un courant électrique. D'un point de vue cinétique, ces réactions électrochimiques sont favorisées par la présence de catalyseur au niveau des électrodes. Ces derniers, généralement à base de métaux nobles comme Pt, Ru, Rh, Pd, Os et Ir, permettent de catalyser la formation de l'eau à partir de l'hydrogène et de l'oxygène et l'oxydation du méthanol et d'autres composés hydrocarbonés. D'autres alliages de métaux usuels ou moins nobles comme Fe, Cu, Ni, Co, Ag et Au ont été utilisés.

L'étape d'assemblage Anode/Membrane/Cathode est déterminante dans l'élaboration de la pile à combustible. L'AMC constitue le cœur de la pile à combustible vu que les conditions choisies lors de son montage ont un impact sur les performances de la pile. Les méthodes les plus couramment utilisées pour l'assemblage Electrode/Membrane reposent sur le principe de déposition. En effet, l'électrolyte ionomère et le carbone platiné sont mis en suspension dans des solvants (isopropanol, éthylène, éthanol, éthylène glycol, etc.) ; cette solution, dite encre, est déposée sur la membrane pour former une couche catalytique après évaporation du solvant. Cependant, cette méthode présente trois inconvénients majeurs : premièrement, la distribution du catalyseur tout au long de la surface de la membrane n'est pas uniforme d'où la diminution de son électroactivité. Deuxièmement, l'évaporation du solvant ne permet pas d'avoir des films avec une homogénéité optimale. Troisièmement, les solvants présents dans l'encre endommagent la membrane et augmentent sa perméabilité vis-à-vis du carburant. Le document US4328086 A révèle un procédé de métallisation directe de la membrane échangeuse de protons avec une couche catalytique. Le processus de métallisation, consiste à mettre en contact la membrane de Nafion 117 avec un agent réducteur qui diffuse d'une première chambre à travers la membrane à une autre qui contient de l'acide chloroplatinique. Outre la complexité de ce processus, le platine pénètre dans les cavités de la membrane ce qui réduit l'effet catalytique de l'électrode et par conséquent diminue les performances de la pile. Dernièrement, les chercheurs ont eu recours à d'autres méthodes alternatives d'assemblage basées sur des techniques de dépôt en phase vapeur ou sous presse chauffante. Dans le cadre de la déposition chimique en phase vapeur (CVD) et d'une manière générale, un traitement thermique du substrat est primordial afin de franchir l'énergie d'activation nécessaire à la réaction de déposition, la température requise peut aller de 600°C à 1400°C selon la température de décomposition du précurseur. Le substrat à recouvrir est mis en contact avec un composé volatil dit précurseur afin de donner un produit solide. Cependant, les précurseurs inorganiques volatils sont peu stables. Un procédé intéressant, qui consiste à déposer chimiquement le PtSi en phase vapeur à partir d'un complexe organométallique de Pt présentant une stabilité importante, a été décrit par le document EP2805369A2. Toutefois, ce type de dépositions présente des limitations liées principalement à la fiabilité de cette technique qui dépend des conditions de préparation du précurseur organométallique. La technique de déposition de métaux par pulvérisation cathodique (PVD) ou "*Sputtering*" est une technique basée sur la

condensation sous vide d'une vapeur métallique issue de la source sur le polymère électrolyte. Une fois le vide atteint, le métal est chauffé jusqu'à vaporisation et les atomes métalliques sont ensuite bombardés par les ions d'un gaz vecteur qui finit par se condenser sur le polymère électrolyte par refroidissement du substrat. La limitation à ce type de réalisations réside dans le fait que la pulvérisation cathodique est une technique couteuse et nécessite un appareillage lourd et relativement complexe. En outre, le temps d'élaboration du revêtement par cette technique est relativement lent.

Généralement, la réalisation d'assemblage Anode/Membrane/Cathode par dépôt de deux couches catalytiques sur les deux faces opposées de la membrane est obtenue sous presse chauffante à une température de 100°C et une pression équivalente à 10 kg/cm². A titre indicatif, le document EP2962347 A1 révèle un exemple, qui consiste à compresser des nanostructures de dioxydes de titane à une température comprise entre 50 et 130°C et sous une pression allant de 10 à 200 bars. D'une part la pression permet d'optimiser le contact entre la membrane et les électrodes et d'autre part, le chauffage favorise le contact du polymère électrolyte avec les électrodes. Néanmoins, une mauvaise manipulation de température ou de pression au cours de l'assemblage peut causer plusieurs dégâts au niveau de la membrane, à savoir :

- La détérioration de la durabilité de la membrane.
- Le ramollissement de la membrane et la diminution de sa résistance mécanique.

D'après l'état de l'art de cette invention, il est clair que les performances d'une pile à combustible sont étroitement liées au procédé de fabrication de l'assemblage Anode/Membrane/Cathode, alors que les procédés d'assemblage susdit présentent tous plusieurs inconvénients. La présente invention permet d'assembler les électrodes avec la membrane par voie électrochimique tout en assurant une bonne adhérence et homogénéité des couches métalliques.

Objet de l'invention :

L'invention vise à résoudre certains inconvénients des procédés susdits et d'avoir un assemblage membrane-électrodes qui ne nécessite aucun traitement sous vide ni thermique ni mécanique. C'est un procédé qui permet de déposer une couche métallique homogène et adhérente sans affecter les performances de la membrane échangeuse de protons.

En particulier, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un assemblage membrane-électrodes d'une pile à combustible par métallisation. L'AME est constituée d'une membrane échangeuse de protons ayant sur ces deux surfaces opposées des couches métalliques. Dans la méthode liée à cette invention, la membrane échangeuse de protons est préalablement modifiée par des couches d'un polymère conducteur conjugué permettant de déposer, par voie électrochimique, des revêtements métalliques de porosité et d'épaisseur contrôlables. Ces processus seront décrits dans les détails ci-après.

Description de l'invention :

La présente invention concerne une voie d'assemblage Anode/Membrane/Cathode comprenant une membrane et deux électrodes (une anode et une cathode). Dans ledit assemblage, les interfaces Anode/PEM et PEM/Cathode sont faites de couches fines de polymères conducteurs conjugués, obtenus par polymérisation chimique de monomères hétérocycliques ou aromatiques tels que le pyrrole, l'aniline, Les revêtements polymériques élaborés sur le substrat membranaire par le présent procédé sont homogènes et d'une adhérence parfaite, estimée à 100% selon des tests au ruban adhésif normalisé. En outre, l'épaisseur et la porosité des couches métalliques peuvent être contrôlées en agissant sur les conditions opératoires lors des étapes de polymérisation et d'électrolyse. Jusqu'à présent, parmi les membranes échangeuses de protons, le Nafion présente une des meilleures performances du point de vue échange de protons avec des propriétés de stabilité chimique et d'isolation électrique accrues.

Dans la présente invention, le mode de réalisation de l'assemblage est effectué en deux étapes :

Première étape :

La membrane échangeuse de protons est d'abord immergée pendant une heure dans une solution de monomère comme le pyrrole, l'aniline... afin que ce dernier puisse s'adsorber à la surface de la membrane. Ici, le solvant est choisi en fonction des propriétés spécifiques de chaque monomère. Un oxydant comme FeCl_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , ... est ensuite ajouté lentement pour déclencher la réaction de polymérisation. En même temps, une agitation douce est maintenue pendant deux heures au bout desquelles un changement progressif de couleur est observé indiquant la formation du polymère conducteur (PC).

Le revêtement organique conjugué obtenu à la fin de cette étape de part et d'autre de la membrane est homogène, adhérent et suffisamment conducteur pour que les couches métalliques puissent y être déposées par voie électrochimique.

Deuxième étape :

Le dépôt métallique s'effectue dans un bain électrolytique à température ambiante. Le système (PC/Membrane/PC) élaboré lors de la première étape constitue l'électrode de travail, tandis que la contre électrode est choisie selon la nature du métal à déposer (plaque de cuivre pour un revêtement en cuivre, plaque d'argent dans le cas d'un dépôt d'argent, ...). Les électrodes sont reliées à un générateur de courant et immergées dans une solution électrolytique de sels métalliques dont le cation est celui du métal à déposer. L'électrodéposition de la couche métallique est réalisée en mode galvanostatique ou potentiostatique avec des valeurs de densités de courant, de potentiels et de temps de polarisation choisies en fonction de l'épaisseur et la texture souhaitées.

A titre indicatif et non limitatif, des exemples sont donnés ci-dessous pour mieux illustrer la mise en œuvre de l'assemblage Anode/Membrane/Cathode :

Exemple 1 :

La polymérisation *in-situ* de l'aniline sur une membrane de Nafion est effectuée comme suit : le Nafion 112 est immergé dans une solution aqueuse d'aniline 0.5 M pendant une heure. Une solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.1 M dans H_2SO_4 0.5 M est ensuite ajoutée lentement est sous agitation. La membrane modifiée par la polyaniline ainsi obtenue est de couleur vert foncé.

Dans un bain électrolytique de sulfate de cuivre et à température ambiante, le cuivre est déposé sous un courant de 20 mA.cm^{-2} pendant 15 min. Dans la cellule d'électrolyse, la cathode est constituée de la membrane de Nafion modifiée par la polyaniline et l'anode est une plaque de cuivre. L'épaisseur de la couche métallique de cuivre obtenue augmente avec l'augmentation du temps d'électrodéposition.

Exemple 2 :

Les mêmes conditions de modification de la membrane sauf que le monomère ici est le pyrrole et l'agent oxydant est FeCl_3 . Un revêtement noir, adhérent et homogène de polypyrrole se forme avec une adhérence estimée à 100%.

Les mêmes conditions d'électrolyse que celles décrites dans l'exemple 1 pour revêtir le polypyrrole de couches de cuivre métalliques sont maintenues.

Exemple 3 :

Le Nafion 117 est immergé pendant deux heures à température ambiante dans une solution de 3,4-éthylènedioxythiophène (EDOT). La modification de la membrane de Nafion s'effectue par dépôt de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) après addition de FeCl_3 . Le cuivre est déposé par voie électrochimique selon les mêmes conditions du bain électrolytique cité dans le premier exemple.

Exemple 4 :

On opère avec les mêmes conditions citées dans le troisième exemple sauf que le métal déposé dans ce cas est le Nickel. Pour cela la cathode est substituée par une plaque de nickel et la solution électrolytique est une solution d'acide sulfurique. L'électrodéposition est réalisée avec une densité de courant de 20 mA.cm^{-2} pendant 15 min.

Le procédé dont des exemples sont donnés ci-dessus n'est pas limitatif et peut être appliqué à une large gamme de membranes, de polymères et copolymères conducteurs et de métaux.

Revendications :

- 1- Procédé caractérisé par le fait que l'assemblage Electrode/PEM, s'effectue en deux étapes, basé sur une modification préalable de la membrane échangeuse de protons par un polymère conducteur, suivie d'un dépôt électrochimique du métal qui constituera l'électrode.
- 2- Procédé, selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est applicable à différentes membranes, dont les membranes perfluorées destinées à différents usages liés aux dispositifs électriques et électrochimiques, dont les piles à combustible.
- 3- Procédé, selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les polymères utilisés sont des polymères conducteurs π -conjugués tels que le polypyrrole, la polyaniline, le poly(3,4-éthylènedioxythiophène), ... ou leurs copolymères.
- 4- Procédé, selon les revendications 1 et 3, caractérisé par le fait que le film de polymère conducteur est utilisé comme une couche primaire pour l'électrodéposition de films métalliques sur la membrane.
- 5- Procédé, selon les revendications 1 et 3 et 4, caractérisé par le fait que le polymère conducteur est déposé sur la membrane à température ambiante et par voie chimique.
- 6- Procédé, selon la revendication 1, applicable à une large gamme de métaux allant des métaux usuels comme Fe, Cu, Zn, Ni, ... aux métaux nobles tels que Pt, Au, ...
- 7- Procédé, selon les revendications 1 et 6, caractérisé par le fait que l'électrodéposition du métal s'effectue à température ambiante et en mode galvanostatique ou potentiostatique.
- 8- Procédé, selon les revendications 1, 6 et 7, caractérisé par le fait que l'épaisseur du film métallique, élaboré à densité de courant constante, est contrôlée par le temps d'électrodéposition.
- 9- Procédé, selon les revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'adhérence des revêtements polymériques est estimée à 100%.



**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et
complétée par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 41871	Date de dépôt : 09/01/2018
Déposant : Université Ibn Zohr - AGADIR et Université Mohammed premier	
Intitulé de l'invention : Nouveau procédé d'assemblage Anode/PEM/Cathode pour application à la technologie des piles à combustible	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité <input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de clarté <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications dont aucune recherche significative n'a pu être effectuée <input type="checkbox"/> Cadre 7 : Défaut d'unité d'invention	
Examineur: M. EL KINANI	Date d'établissement du rapport : 24/09/2018
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
6 Pages
- Revendications
1-9

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H01M 8/1004

Bases de données électroniques consultées au cours de la recherche :

EPOQUE, Orbit

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
A	WO2015140434 ; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; 24/09/2015	1-9
A	EP2618414 ; TOPPAN PRINTING CO LTD [JP] ; 24/07/2013	1-9
A	D.E. Pacheco et al. ; Application of Intrinsically Electroconductive Polymers in Fuel Cells; 27 juil. 2008 https://www.cder.dz/A2H2/Medias/Download/Proc%20PDF/posters/%5BGVI%5D%20Fuel%20cells,%20Internal%20combustion%20engines,%20heat%20&%20power/492.pdf	1-9

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs

-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité*Cadre 5 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle*

Nouveauté (N)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive (AI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non
Possibilité d'application Industrielle (PAI)	Revendications 1-9 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : WO2015140434

1. Nouveauté (N) :

Aucun document de l'état de la technique considéré ne divulgue un procédé d'assemblage électrode/PEM caractérisé en ce qu'il s'effectue en deux étapes décrites dans la revendication 1 de la présente demande.

D'où l'objet de la revendication 1 est nouveau au sens de l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. par conséquent, l'objet des revendications dépendantes 2-9 est également nouveau.

2. Activité inventive (AI) :

Le document D1 considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication indépendante 1 divulgue un procédé d'assemblage électrode/PEM caractérisé en ce qu'il s'effectue en deux étapes, basé sur la modification préalable de la membrane échangeuse de protons par un polymère conducteur, suivie de l'assemblage par pression à chaud de la membrane entre deux électrodes en papier fibres de carbone.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 diffère de ce procédé connu en ce que l'assemblage électrode/PEM est réalisé par dépôt électrochimique du métal constituant l'électrode.

Le problème technique objectif que la présente demande se propose de résoudre peut donc être considéré comme fournir une méthode simple sous conditions ambiantes afin de réaliser l'AME.

Bien que D1 décrive l'étape de modification de la membrane par un polymère électroconducteur, ce traitement est utilisé dans une autre perspective, contrairement à la présente invention qui vise à préparer la membrane pour que les couches métalliques puissent y être déposées par voie électrochimique.

D'où l'objet de la revendication 1 est considéré comme impliquant une activité inventive au sens de

l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13. par conséquent, l'objet des revendications dépendantes 2-9 est également inventif.

3. Possibilité d'application industrielle (PAI) :

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.