

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17054

(54) Procédé de fabrication d'une membrane poreuse hydrofuge et membranes obtenues par ce procédé.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). B 01 D 13/04; C 23 C 7/00; H 01 M 4/74, 8/00.

(22) Date de dépôt..... 7 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 10 du 11-3-1983.

(71) Déposant : INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE (organisme professionnel). — FR.

(72) Invention de : Alain Grehier et Yves Breelle.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Institut Français du Pétrole,
4, av. de Bois-Préau, 92502, Reuil-Malmaison.

La présente invention concerne un procédé de réalisation d'une membrane poreuse hydrofuge et les membranes obtenues par ce procédé.

De telles membranes sont, par exemple, utilisables dans des échangeurs liquides-gaz, notamment ceux qui utilisent la chaleur latente de vaporisation du liquide utilisé pour évacuer ou capter les calories. Le liquide circule entre deux membranes poreuses qui permettent de développer ainsi sa surface de contact avec le gaz.

Un autre exemple d'application est celui des humidificateurs d'air utilisant le même principe de transfert de l'eau au gaz.

10 Une autre application de l'invention concerne l'utilisation de ces membranes poreuses hydrofuges pour la réalisation d'électrodes de piles à combustible. Cette dernière application sera plus spécialement envisagée dans ce qui suit, étant entendu qu'elle ne doit nullement être considérée comme limitative.

15 Les électrodes des piles à combustible sont généralement constituées d'un support métallique sur lequel est déposé un catalyseur approprié et qui est recouvert d'une couche poreuse hydrophile séparant l'électrolyte des réactifs gazeux alimentant la pile.

20 Ce support métallique peut être constitué en nickel fritté, mais ce matériau est cher et on a préconisé l'utilisation de grilles métalliques, d'un coût nettement moins élevé (de l'ordre de 10 fois moindre) pour constituer ce support métallique sur lequel peuvent s'accrocher le dépôt catalytique et la couche hydrofuge.

Il est encore moins onéreux de constituer ce support en métal déployé dont la fabrication présente, par rapport à celle d'une grille, l'avantage de s'effectuer sans perte de matière.

L'invention résout le problème ainsi posé en fournissant un procédé de fabrication d'une membrane poreuse hydrofuge, caractérisé par la combinaison des étapes successives suivantes :

- a) on soumet une feuille de métal déployé ou une grille en acier doux à un traitement de surface comportant un dégraissage et un sablage et on effectue le nickelage de la feuille de métal déployé ou grille,
- 5 b) on effectue un traitement thermique de recuit du produit ainsi obtenu,
- c) on dépose sur une première face de la feuille de métal ou grille une solution d'un agent d'accrochage, ou primaire,
- 10 d) après séchage de l'agent d'accrochage, on applique sur ladite première face une couche poreuse hydrofuge, réalisée séparément par pulvérisation de polytétrafluoréthylène sur une feuille d'aluminium suivie d'un traitement de frittage du polytétrafluoréthylène, on décolle la feuille d'aluminium et
- 15 e) on réalise l'accrochage du polytétrafluoréthylène de ladite couche poreuse au métal déployé ou à la grille par placage de ladite couche poreuse et traitement thermique d'accrochage.

L'invention est illustrée par les figures annexées où :

- la figure 1 représente schématiquement les éléments constitutifs d'une membrane poreuse selon l'invention,
- 20 - la figure 2 illustre la première opération de placage de la couche poreuse hydrofuge, et
- la figure 3 montre la seconde opération de placage, après décollage de la feuille d'aluminium.

Sur la figure 1, la référence 1 désigne une feuille de métal
25 déployé en acier doux (d'une épaisseur de l'ordre de 20/100 mm) préalablement soumise à un traitement de surface comportant un dégraissage (par exemple à la vapeur de trichloréthylène) et un sablage. On effectue ensuite un traitement de nickelage des deux faces 2 et 3 de cette feuille de métal, puis un traitement thermique de recuit dans des conditions telles
30 que : température de 650°C maintenue pendant 2 heures, dans une atmosphère constituée d'un mélange d'hydrogène et azote par parties égales,

puis refroidissement lent.

Ce traitement de recuit est nécessité par le fait que le métal déployé est initialement à l'état écroui, et il présente en outre l'avantage de faire légèrement diffuser le nickel vers l'intérieur du
5 métal déployé.

Sur une première face 2 de la feuille de métal déployé nickelé, on dépose une solution d'un agent d'accrochage ou primaire, capable de créer dans le métal, par attaque chimique, des cavités d'accrochage de la couche 4 de poudre de polytétrafluoréthylène frittée qui sera appliquée
10 dans l'étape suivante contre cette face 2.

Cet agent d'accrochage ("primer") pourra être une solution de chromate d'un type connu appliquée, par exemple, par pulvérisation sur la face 2.

Après un temps de réaction suffisant, la face 2 sera séchée,
15 par exemple à une température de l'ordre de 250°C.

L'étape suivante du procédé consiste en l'application d'une couche 4 de polytétrafluoréthylène (ou téflon) poreux contre la face 2 dont l'épaisseur sera par exemple de l'ordre de 1/10 de millimètre.

Cette couche 4 est réalisée séparément par pulvérisation de
20 polytétrafluoréthylène (pulvérisation électrostatique de préférence) sur une feuille d'aluminium 5, cette pulvérisation étant suivie d'un traitement de frittage des particules de polytétrafluoréthylène, ce traitement de frittage pouvant être effectué à une température de l'ordre de 350°C.

On réalise une première opération de placage de la couche 4
25 contre la face 2 de la feuille 1 de métal déployé, la feuille d'aluminium 5 étant placée du côté extérieur comme le montre la figure 1, ce placage étant effectué par exemple à une température de l'ordre de 120°C et en appliquant une pression P de l'ordre de 5 bars, par rapprochement
30 des plateaux 6 et 7 d'une presse, avec interposition d'une couche 8

d'élastomère tel que l'adiprène (dureté 70 shore) s'appliquant contre la couche 5 d'aluminium (Figure 2).

Après cette première opération de placage, on décolle la feuille d'aluminium et on effectue ensuite une seconde opération de placage en pressant l'ensemble 1-4 au moyen d'un plateau 6a contre le fond d'un moule, avec interposition d'une couche 8a d'adiprène entre la couche 4 et le fond 9 du moule, cette seconde opération de placage pouvant être effectuée à la température ambiante, sous une pression de l'ordre de 20 bars.

On fait suivre cette seconde opération de placage d'un traitement thermique d'accrochage du téflon au métal déployé, par passage à l'étuve à une température voisine de 380°C pendant 1 heure, ce qui réalise un frittage des particules de polytétrafluoréthylène et produit l'accrochage recherché.

Le produit fini constitue une membrane poreuse hydrofuge susceptible d'avoir de nombreuses applications.

Comme indiqué plus haut, l'une de ces applications concerne la réalisation d'électrodes pour piles à combustible (électrodes à air et électrodes à hydrogène).

Les éléments actifs du catalyseur et leur support (charbon actif, par exemple) sont mis en suspension dans l'eau ou l'alcool. Cette suspension est pulvérisée sur la seconde face 3 (Figure 1), opposée à la face 2, de la membrane poreuse hydrofuge précédemment réalisée, cette membrane ayant été préalablement chauffée en l'appliquant sur une plaque chauffante à une température appropriée, comprise entre 90° et 150°.

Après un éventuel traitement d'oxydo-réduction par un gaz approprié, l'électrode est séchée à l'étuve et sa face catalytique 3 éventuellement recouverte d'une feuille protectrice, par exemple de papier, en attendant son utilisation dans une pile à combustible.

Il sera, bien entendu, possible d'appliquer la suspension contenant les éléments catalytiques autrement que par pulvérisation sur la face 3 de la membrane poreuse, par exemple par enduction de cette face, en utilisant une technique sérigraphique pour réaliser le dépôt
5 catalytique.

R E V E N D I C A T I O N S

=====

1. - Procédé de fabrication d'une membrane poreuse hydrofuge, caractérisé par la combinaison des étapes successives suivantes :

- 5 a) on soumet une feuille de métal déployé ou une grille en acier doux à un traitement de surface comportant un dégraissage et un sablage et on effectue le nickelage de la feuille de métal déployé ou de la grille,
- b) on effectue un traitement thermique de recuit du produit ainsi obtenu,
- 10 c) on dépose sur une première face de la feuille de métal ou grille une solution d'un agent d'accrochage, ou primaire,
- d) après séchage de l'agent d'accrochage, on applique sur ladite première face une couche poreuse hydrofuge, réalisée séparément par pulvérisation de polytétrafluoréthylène sur une feuille d'aluminium suivie d'un traitement de frittage du polytétrafluoréthylène, 15 on décolle la feuille d'aluminium, et
- e) on réalise l'accrochage du polytétrafluoréthylène de ladite couche poreuse dans le métal déployé ou grille par placage de ladite couche poreuse et traitement thermique d'accrochage.

2. - Procédé selon la revendication 1, appliqué à la fabrication 20 d'électrodes pour pile à combustible, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt d'une couche catalytique sur la seconde face de la feuille ou grille constitutive de la membrane poreuse obtenue à l'issue de l'étape e).

3. - Membrane poreuse hydrofuge obtenue suivant le procédé de la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte une feuille de 25 métal déployé ou une grille en acier doux dont les faces sont nickelées, une première de ces faces étant recouverte d'une couche de poudre de polytétrafluoréthylène agglomérée par frittage, cette couche étant

accrochée à ladite première face par pénétration dans le métal déployé ou grille.

4. - Electrode pour pile à combustible obtenue suivant le procédé de la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comporte une feuille
5 de métal déployé ou une grille en acier doux dont les faces sont nickelées, une première de ces faces étant recouverte d'une couche de poudre de polytétrafluoréthylène agglomérée par frittage, cette couche étant accrochée à ladite première face par pénétration dans le métal déployé, la seconde face de ladite feuille de métal déployé ou grille étant
10 recouverte de catalyseur.

PL_unique

FIG.1

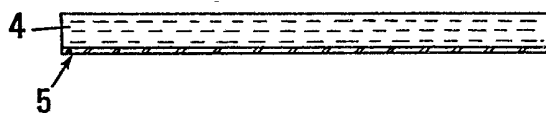
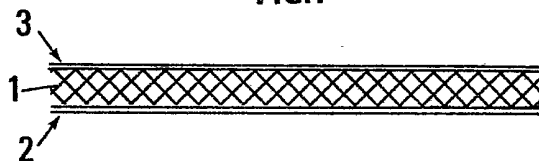


FIG.2

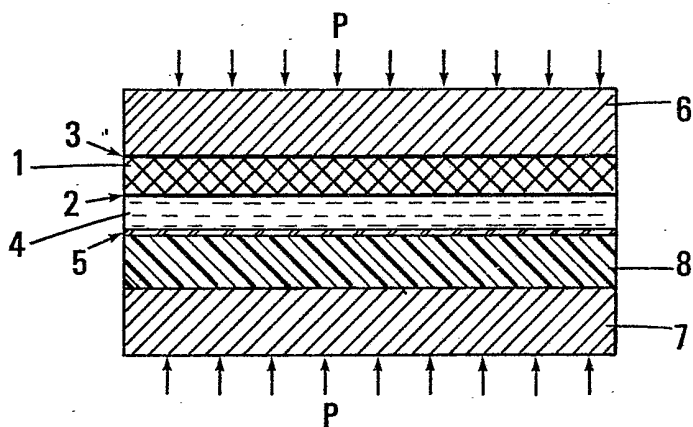


FIG.3

