

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 532 477**

②1 N° d'enregistrement national :

**83 13592**

⑤1 Int Cl<sup>3</sup> : H 01 M 4/86, 8/08.

①2

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23 août 1983.

③0 Priorité JP, 24 août 1982, n° 146691/82.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Masatomo Shigeta et Hiroyuki Fukuda.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Société de protection des inventions.

⑤4 Substrat strié pour électrode de pile à combustible.

⑤7 Un substrat poreux strié pour électrode de pile à combustible selon l'invention comporte une couche striée d'un côté et une couche non striée de l'autre côté, la couche non striée ayant une densité volumique inférieure à la densité volumique de la couche striée. Le substrat d'électrode de pile à combustible a une porosité de 50 à 80 % et une bonne résistance mécanique telle qu'une résistance à la flexion d'au moins 50 kg/cm<sup>2</sup> (5MPa). Une pile à combustible préparée à partir du substrat d'électrode de l'invention a d'excellentes propriétés.  
Application aux piles à combustible unipolaires.

FR 2 532 477 - A1

D

La présente invention concerne un substrat d'électrode de pile à combustible, et elle a trait particulièrement à un substrat d'électrode ayant une structure à deux couches qui sont appelées dans la suite "couche striée" et "couche non striée", chaque couche ayant des propriétés différentes par rapport à l'autre.

On a développé un substrat d'électrode strié pour une pile à combustible unipolaire qui comporte une surface striée d'un côté et, de l'autre côté, une surface plate avec une surface de catalyseur sur cette surface. Ce substrat d'électrode est carboné et poreux dans son ensemble. Une pile est constituée de deux substrats d'électrode avec une couche de catalyseur et une matrice entre ceux-ci pour maintenir l'électrolyte. On dispose une plaque séparatrice, dans un empilage de ces piles pour former une pile à combustible, entre deux piles voisines en contact avec les stries du substrat. On envoie des gaz réactifs (de l'hydrogène comme gaz combustible et de l'oxygène ou de l'air) par des voies formées entre les stries et la plaque séparatrice, et les gaz diffusent de la surface striée à la surface plate dans le substrat d'électrode pour atteindre la couche de catalyseur.

Pour préparer ce substrat d'électrode, on peut utiliser les procédés suivants qui ont été proposés auparavant. Par exemple, dans la demande de brevet japonais n° 166354/82 on a proposé un procédé pour préparer un substrat d'électrode générale dans lequel est pressé un mélange à base de fibres carbonées courtes pour former un produit profilé poreux. Dans le brevet japonais n° 18603/78 on a décrit un autre procédé dans lequel on imprègne un papier façonné de fibres de carbone avec une solution de polymère organique et on le transforme en un papier de fibres de carbone poreux. Dans le brevet des E.U.A. n° 3 829 327 on a proposé encore un autre procédé pour préparer un substrat d'électrode dans lequel on soumet un tissu de fibres de carbone à un dépôt chimique en phase vapeur de carbone pour former un substrat d'électrode poreux. Ces substrats d'électrode ont essen-

tiellement des structures à couche unique homogènes.

Cependant, un tel substrat d'électrode à couche unique homogène a des défauts tels que les suivants: avec une densité volumique élevée d'un substrat, on obtient une  
5 densité de courant de limitation faible en raison d'une diffusion moindre des gaz réactifs et une détérioration rapide des performances d'une pile à combustible en raison d'un stockage insuffisant de l'électrolyte dans le substrat, et par conséquent la durée de vie d'une pile à combustible  
10 est raccourcie; d'autre part, des défauts sont constitués par une résistance électrique et une résistance thermique élevées et une résistance mécanique telle qu'une résistance à la flexion faible, avec une densité volumique faible d'un substrat d'électrode.

15 Un objet de la présente invention est un substrat d'électrode sans ces défauts.

Un autre objet de l'invention est un substrat d'électrode de pile à combustible ayant une structure à deux couches, chaque couche ayant des propriétés différentes  
20 par rapport à l'autre.

Un autre objet de l'invention est un substrat d'électrode poreux strié avec d'excellentes propriétés pour une pile à combustible.

Un autre objet de l'invention est un substrat d'électrode pour une pile à combustible ayant une résistance  
25 mécanique telle qu'une résistance à la flexion élevée et une porosité élevée.

Selon la présente invention, un substrat d'électrode comporte deux couches avec des densités volumiques  
30 différentes, c'est-à-dire une couche non striée avec une densité volumique inférieure et une couche striée avec une densité volumique supérieure.

La couche striée du substrat d'électrode de la présente invention comporte des stries sur sa surface exté-  
35 rieure destinées à venir buter contre une plaque séparatrice dans une pile à combustible. Les stries peuvent former avec la plaque séparatrice des voies en forme de U pour

amener les gaz réactifs. La couche striée du substrat a de préférence une densité volumique de 0,5 à 0,8 g/cm<sup>3</sup> de manière à donner au substrat d'électrode une résistance mécanique voulue telle qu'une résistance à la flexion non inférieure à 50 kg/cm<sup>2</sup> (5MPa). L'épaisseur de la couche striée en dehors des stries est de 1/4 à 5/6 de l'épaisseur totale du substrat d'électrode moins l'épaisseur des stries.

La couche non striée du substrat d'électrode selon l'invention comporte une surface plate sur son côté extérieur et a une densité volumique inférieure à la densité volumique de la couche striée. La densité volumique de la couche non striée est de préférence dans la gamme de 0,4 à 0,6 g/cm<sup>3</sup> pour une diffusion ou une pénétration voulue des gaz réactifs et pour un maintien voulu d'une quantité donnée de catalyseur et d'électrolyte.

En général, il est souhaitable pour une pile à combustible de maintenir une bonne diffusion des gaz réactifs à travers les pores du substrat d'électrode dans l'ensemble de ce substrat. Dans la présente invention, le substrat d'électrode est poreux dans son ensemble et a une porosité de 50 à 80% et 70% au moins des pores sont des pores ouverts. En outre, le diamètre des pores du substrat de l'invention se situe dans une gamme étroite, c'est-à-dire qu'au moins 60% des pores ont un diamètre dans la gamme de 5 à 50 µm, cette répartition resserrée du diamètre des pores a pour effet de mieux appliquer le substrat d'électrode de l'invention à une pile à combustible.

On peut préparer le substrat d'électrode de la présente invention par divers procédés, par exemple par une opération de pressage, une opération de façonnage de papier ou une opération de dépôt. Dans l'opération de pressage, les matières premières pour chaque couche, c'est-à-dire pour une couche non striée et une couche striée, sont séparément envoyées dans un moule ayant une forme prédéterminée et elles sont pressées en étant chauffées. Dans l'opération de façonnage de papier, un papier façonné de fibres de

carbone mélangées servant de couche non striée est feuilletée sur une partie pressée préparée à partir de la même matière première que dans l'opération de pressage pour une couche striée. Dans le troisième procédé (l'opération de dépôt) , un mélange d'une matière de remplissage, par exemple, du carbone actif ou du noir de carbone et d'une résine thermodurcissable, par exemple, une résine de phénol liquide ( dans un alcool comme solvant ) servant de couche non striée est déposée sur une partie pressée préparée à partir de la même matière première que dans l'opération de pressage pour une couche striée.

On peut choisir de façon appropriée une matière première pour la couche striée de l'invention à base de fibres de carbone et de carbone actif pour la matière de remplissage, une substance polymère avec une répartition resserrée du diamètre des particules telle que de l'alcool polyvinylique, un polyéthylène, un polypropylène, un chlorure de polyvinyle et du sucre pour le régulateur de pores et des résines thermodurcissables telles que la résine de phénol pour le liant.

On peut choisir de façon convenable une matière première pour la couche non striée de l'invention parmi des matières connues à utiliser de façon appropriée selon les opérations mises en oeuvre. Dans l'opération de pressage, la matière de remplissage peut être des fibres de carbone, du carbone actif granulaire ou une matière équivalente, le régulateur de pores peut être constitué de la même matière que pour la couche striée et le liant peut être de la résine de phénol ou une matière équivalente. Dans l'opération de façonnage de papier, la matière de remplissage peut être des fibres de carbone ou une matière équivalente, le régulateur de pores peut être des fibres d'alcool polyvinylique ou une matière équivalente et le liant peut être de la résine de phénol liquide ou une matière équivalente. Dans l'opération de dépôt, la matière de remplissage peut être du carbone actif granulaire, du noir de carbone ou une matière équivalente, le régulateur de pores peut être cons-

titué de la même matière que dans l'opération de pressage et le liant peut être constitué de la même matière que dans l'opération de façonnage de papier.

On va décrire plus en détail dans la suite un exemple de procédé de préparation du substrat d'électrode de la présente invention, en particulier l'opération de pressage utilisant des fibres de carbone courtes comme matière de remplissage, de l'alcool polyvinylique granulaire comme régulateur de pores et de la résine de phénol pulvé-  
10 rulente comme liant.

La matière première pour la couche striée peut être constituée d'un mélange de 30 à 50% en poids de fibres de carbone avec une longueur moyenne de fibre au plus égale à 1 mm et un diamètre dans la gamme de 3 à 30  $\mu\text{m}$ , de 20 à  
15 50% en poids d'alcool polyvinylique granulaire, au moins 70% en poids des particules ayant des diamètres répartis dans la gamme de 100 à 300  $\mu\text{m}$ , et 10 à 40% en poids de résine de phénol pulvéru-  
20 lente de diamètre au plus égale à 100  $\mu\text{m}$  complètement mélangée par un moulin mélangeur tel qu'un mélangeur de Henschel.

La matière première pour la couche non striée de l'invention peut être constituée d'un mélange semblable des mêmes composants que ceux mentionnés plus haut, excepté que la longueur moyenne de fibre des fibres de carbone à utili-  
25 ser est supérieure de 0,1 à 0,3 mm et que la quantité mélangée d'alcool polyvinylique granulaire est plus grande de 5 à 20% en poids. Sans cette gamme de quantités mélangées, on obtiendra une perméabilité gazeuse et/ou une résistance mécanique de substrat insuffisantes pour une pile  
30 à combustible pratique.

On amène le mélange pour la couche striée dans un moule ayant une forme convenable, au moyen d'un dispositif d'alimentation quantitative tel qu'un dispositif à courroie, dans une quantité prédéterminée de manière à obtenir une  
35 épaisseur voulue. Le mélange pour la couche non striée est ensuite amené sur le mélange fourni pour la couche striée, au moyen d'un autre dispositif d'alimentation, dans une

quantité prédéterminée de manière à réaliser deux couches.

Les mélanges fournis sont pressés par une presse à chaud dans les conditions convenables choisies à partir de la température de 100 à 200°C du moule, de la pression de moulage de 5 à 100 kg/cm<sup>2</sup> (0,5 à 10 MPa) et de la durée de moulage de 2 à 60 minutes. Les conditions convenables pour le moulage seront facilement déterminées par l'homme de l'art.

La feuille pressée est ensuite cuite sans pression pendant au moins deux heures et elle est calcinée après à une température de 1500 à 2400°C dans une atmosphère de gaz inerte. Dans le traitement de chauffage, il est préférable d'avoir une augmentation lente de température entre 300°C et 700°C puisque la carbonisation de l'alcool polyvinylique et de la résine de phénol est poursuivie dans la gamme des températures.

Le substrat d'électrode de la présente invention est particulièrement approprié pour une pile à combustible unipolaire et on peut préparer une pile à combustible avec les substrats d'une manière classique par empilage de piles constituées de deux substrats et d'une couche de matrice entre ceux-ci pour maintenir de l'acide phosphorique tout en disposant une plaque séparatrice entre deux piles voisines en contact avec la surface striée du substrat.

Le substrat d'électrode de l'invention a une résistance électrique faible, une résistance thermique faible et une résistance mécanique élevée en raison de la densité volumique élevée de la couche striée, et la couche non striée peut maintenir une quantité suffisante de catalyseur et d'électrolyte à l'intérieur de ses pores en raison de sa faible densité volumique, et on peut réduire par conséquent la détérioration des performances d'une pile à combustible due à la dissipation de l'acide phosphorique de façon importante puisque la quantité d'acide phosphorique à transférer par diffusion mutuelle d'acide phosphorique-hydrogène et d'acide phosphorique-oxygène ou air est remarquablement réduite. En outre, on obtient une densité de courant de limitation élevée avec le substrat d'électrode de l'invention

puisque le catalyseur est effectivement mis en oeuvre en raison du grand volume pour maintenir le catalyseur.

L'invention sera illustrée dans la suite par rapport aux exemples suivants. Cependant, on remarquera que l'invention ne doit pas être limitée à ces exemples mais qu'on peut réaliser diverses modifications qui seront aussi incluses dans le cadre de la présente invention.

Dans ces exemples, la "porosité P (%)" a été déterminée par l'équation suivante tout en supposant que la densité réelle d'un substrat carboné était de  $1,6 \text{ g/cm}^3$ :

$$P = (1 - \rho_b / 1,6) \times 100$$

où  $\rho_b$  était la densité volumique mesurée ( $\text{g/cm}^3$ ) d'un échantillon, la "résistance à la flexion ( $\text{kg/cm}^2$ )" d'un produit carboné poreux profilé a été déterminée conformément aux Normes Industrielles Japonaises (JIS) K-6911/1970 en utilisant un échantillon de dimensions  $100 \times 10 \times 2,5 \text{ mm}$ , et le "diamètre de pore ( $\mu\text{m}$ )" d'un échantillon a été mesuré au moyen d'un porosimètre à mercure (fabriqué par Carlo Erba Strumentazione, Italie). La perméabilité gazeuse  $Q_a$  ( $\text{ml/cm}^2 \cdot \text{heure} \cdot \text{mmAq.}$ ) a été déterminée de la manière suivante: un échantillon cylindrique de  $90 \text{ mm}$  de diamètre a été découpé dans une couche d'un substrat à mesurer, la surface latérale circonférentielle de l'échantillon a été traitée avec une résine thermodurcissable de manière à ce que du gaz ne puisse pas pénétrer à travers celle-ci, les deux surfaces extrêmes longitudinales de l'échantillon ont été ensuite mises entre deux tubes de gaz cylindriques comportant un rebord maintenant un joint, une quantité prédéterminée ( $10 \text{ l/min}$ ) d'air a été amenée d'une extrémité de l'échantillon à son autre extrémité ouverte sur l'atmosphère, la perte de pression entre les deux extrémités de l'échantillon a été mesurée au moyen d'un manomètre fixé en haut du tube de gaz et la perméabilité gazeuse  $Q_a$  a été ensuite calculée par l'équation suivante:

$$Q_a = \frac{10 \times 60 \times 10^3}{50,24 \times \Delta p}$$

où  $\Delta p$  était la perte de pression mesurée ( $\text{mmAq.}$ ) et

50,24 cm<sup>2</sup> était une zone réelle à mesurer (un cercle de 80 mm de diamètre). En outre, la "résistance volumique  $\rho_v$  ( $\Omega$ cm)" a été déterminée de la manière suivante: les deux extrémités d'un échantillon ont été recouverts d'un dépôt  
 5 d'une matière électroconductrice et la résistance électrique entre les deux extrémités a été mesurée conformément aux Normes SRIS (Normes de l'Association du Caoutchouc du Japon) 2301-1969, et la résistance volumique a été ensuite calculée par l'équation suivante:

$$10 \quad \rho_v = R \cdot w \cdot t / \ell$$

où R était la résistance mesurée ( $\Omega$ ) entre les extrémités de l'échantillon,  $\ell$  (cm) était une longueur longitudinale (direction à mesurer), et w (cm) et t (cm) étaient respectivement une longueur horizontale et une longueur verticale,  
 15 définissant une section transversale de l'échantillon.

Exemple 1:

Un mélange homogène, comprenant 40% en poids de fibres de carbone courtes avec une longueur moyenne de fibre de 0,45 mm et un diamètre moyen de fibre de 12  $\mu$ m (fabriquées  
 20 par Kureha Chemical Industry Co., Ltd), 30% en poids d'alcool polyvinylique avec un diamètre moyen de particule de 180  $\mu$ m (fabriqué par Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) comme régulateur de pores et 30% en poids de résine de phénol (fabriquée par Asahi Organic Material K.K.) comme liant, a été envoyé dans un moule pour un moulage par  
 25 pressage. Un autre mélange homogène comprenant 45% en poids de fibres de carbone courtes, 35% en poids d'alcool polyvinylique et 20% en poids de résine de phénol a été amené sur le mélange fourni de manière à constituer une structure  
 30 à deux couches.

Le mélange de la structure à deux couches a été pressé à 140°C et 50 kg/cm<sup>2</sup> (5 MPa) pendant environ 30 minutes et a été ensuite calciné à 2000°C pendant environ une heure.

Le substrat d'électrode obtenu comportait des  
 35 stries d'une épaisseur de 1 mm, une couche striée d'une densité volumique de 0,62 g/cm<sup>3</sup>, une porosité de 61%, d'un diamètre de pore moyen de 28  $\mu$ m et d'une épaisseur de 1,6 mm

et une couche non striée d'une densité volumique de  $0,51\text{g/cm}^3$ , d'une porosité de 68%, d'un diamètre de pore moyen de  $33\ \mu\text{m}$  et d'une épaisseur de  $0,8\ \text{mm}$ . Le substrat d'électrode a des propriétés physiques excellentes telles qu'une perméabilité de  $320\ \text{ml/heure}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mmAq.}$ , une résistance à la flexion de  $165\ \text{kg/cm}^2$  ( $16,5\ \text{MPa}$ ) et une résistance volumique de  $24\times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ .

Exemple 2:

Un mélange de 40% en poids de fibres de carbone courtes, 30% en poids d'alcool polyvinylique et 30% en poids de résine de phénol a été envoyé dans un moule et pressé à  $140^\circ\text{C}$  et  $50\ \text{kg/cm}^2$  ( $5\ \text{MPa}$ ) pendant environ 30 minutes pour former une couche striée.

Les fibres de carbone d'une longueur moyenne de  $10\ \text{mm}$  et de diamètre moyen de fibre de  $12\ \mu\text{m}$  (fabriquées par Kureha Chemical Industry Co., Ltd.) et l'alcool polyvinylique en fibres de diamètre moyen de fibre de  $10\ \mu\text{m}$  (fabriquées par KURARAY Co., Ltd.) ont été mélangées dans de l'eau et soumises par une machine à un façonnage de papier suivi d'un séchage pour obtenir un papier de fibres de carbone.

Le papier de fibres de carbone a été feuilleté par de la résine de phénol sur la couche striée à  $140^\circ\text{C}$  et  $10\ \text{kg/cm}^2$  ( $1\ \text{MPa}$ ) pendant environ 30 minutes. La feuille obtenue a été calcinée à  $2000^\circ\text{C}$  pendant environ une heure.

Le substrat d'électrode obtenu comportait des stries de  $1\ \text{mm}$  d'épaisseur, une couche striée de  $0,62\ \text{g/cm}^3$  de densité volumique, 61% de porosité,  $28\ \mu\text{m}$  de diamètre de pore moyen et  $1,6\ \text{mm}$  d'épaisseur, et une couche non striée de  $0,48\ \text{g/cm}^3$  de densité volumique, 70% de porosité,  $42\ \mu\text{m}$  de diamètre de pore moyen et  $0,4\ \text{mm}$  d'épaisseur. Les propriétés physiques étaient de  $360\ \text{ml/heure}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mmAq.}$  de perméabilité gazeuse, de  $154\ \text{kg/cm}^2$  ( $15,4\ \text{MPa}$ ) de résistance à la flexion et de  $28 \times 10^{-3}\ \Omega\text{cm}$  de résistance volumique.

Exemple 3:

Un mélange de 40% en poids de fibres de carbone courtes, 30% en poids d'alcool polyvinylique et 30% en poids de résine de phénol a été amené dans un moule et

pressé à 140°C et 50 kg/cm<sup>2</sup> (5 MPa) pendant environ une demi-heure.

Dans le même moule, un mélange très visqueux de 50% en poids de résine de phénol liquide (fabriquée par Gunei Chemical K.K.), 30% en poids de noir de carbone avec un diamètre moyen de particule d'environ 400Å (fabriqué par LION CORPORATION) et 20% en poids d'alcool polyvinylique a été déposé sur la partie pressée et a été pressé à 140°C et 10 kg/cm<sup>2</sup> (1 MPa) pendant environ une demi-heure.

Le produit pressé a été ensuite calciné à 2000°C pendant environ une heure.

Le substrat d'électrode obtenu comportait des stries de 1 mm d'épaisseur sur la surface extérieure d'une couche striée, une couche striée ayant 0,62 g/cm<sup>3</sup> de densité volumique, une porosité de 61%, un diamètre de pore moyen de 28 µm et une épaisseur de 1,6 mm, et une couche non striée de 0,43 g/cm<sup>3</sup> de densité volumique, de 73% de porosité, de 10 µm de diamètre de pore moyen et de 0,4 mm d'épaisseur. Le substrat d'électrode avait des propriétés physiques telles qu'une perméabilité gazeuse de 420 ml/heure.cm<sup>2</sup>.mmAq., une résistance à la flexion de 142 kg/cm<sup>2</sup> (14,2 MPa) et une résistance volumique de 31x10<sup>-3</sup> Ωcm:

REVENDEICATIONS

1. Substrat poreux strié pour une électrode de pile à combustible, caractérisé en ce qu'il comprend une couche striée et une couche non striée ayant une densité volumique inférieure à la densité volumique de la couche striée.  
5
2. Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que la densité volumique de la couche striée est de 0,5 à 0,8 g/cm<sup>3</sup> et la densité volumique de la couche non striée est de 0,4 à 0,6 g/cm<sup>3</sup>.
- 10 3. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la couche striée a une épaisseur hors des stries allant de 1/4 à 5/6 de l'épaisseur du substrat moins l'épaisseur des stries.
- 15 4. Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il a une résistance à la flexion d'au moins 50 kg/cm<sup>2</sup> (5 MPa) et une porosité de 50 à 80%, au moins 70% des pores étant des pores ouverts et au moins 60% des pores ayant un diamètre dans la gamme de 5 à 50 µm.