

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 11038

(54) Matrice d'électrolyte pour piles à combustible à carbonates en fusion.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 8/14.

(22) Date de dépôt..... 4 juin 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 9 juin 1980, n° 158,019.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 11-12-1981.

(71) Déposant : UNITED TECHNOLOGIES CORPORATION, résidant aux EUA.

(72) Invention de : Calvin Lawrence Bushnell, Craig Raymond Schroll et Lawrence John Bregoli.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : R. Baudin,
10, rue de la Pépinière, 75008 Paris.

- 1 -

La présente invention concerne une matrice pour conserver un électrolyte du type carbonate en fusion dans une pile à combustible.

5 Les piles à combustible à carbonates en fusion sont bien connues dans la technique et sont décrites, par exemple, dans les brevets US numéro 4 009 321 et 4 079 171. L'électrolyte dans ce type de pile est solide à température ambiante et liquide ou en fusion aux températures de fonctionnement qui se situent généralement entre 500 et 700°C. Certains
10 électrolytes bien connus de ce type sont des compositions de carbonate de métal alcalin telles que les compositions ternaires de carbonates de lithium-potassium-sodium et les compositions binaires de carbonates de lithium-potassium,
15 lithium-sodium ou potassium-sodium. L'électrolyte est disposé dans une matrice sensiblement inerte intercalée entre une anode et une cathode. En plus d'avoir une intégrité de structure, la matrice, en combinaison avec l'électrolyte, doit réaliser une séparation complète du
20 combustible et des gaz oxydants disposés de part et d'autre de celle-ci. La combinaison de l'électrolyte et de la matrice est souvent désignée plaque d'électrolyte. La matrice est habituellement réalisée en particules de matière céramique de dimensions submicroniques qui sont compatibles avec l'environnement de la pile à combustible. Par exemple, l'aluminate de lithium est sensiblement inerte aux compositions ternaires et binaires des carbonates mentionnées ci-dessus, et peut être utilisé comme matière de matrice dans les
25 piles où on utilise ces types d'électrolytes.

30 Les plaques sont soumises à de grandes tensions à cause des cycles thermiques entre la température ambiante et les températures de fonctionnement de la pile. Les tensions les plus élevées se produisent lorsque l'électrolyte passe de la phase liquide à la phase solide
35 lorsqu'on débranche la pile. Ce changement de phase se produit très rapidement et est accompagné par un changement de volume également rapide résultant en une libération d'énergie. L'énergie est souvent dissipée par la formation de grandes fissures qui sont continues depuis un côté de la
40 plaque jusqu'à l'autre. La plaque, par conséquent, perd sa

- 2 -

capacité de maintenir la séparation entre les gaz et n'est plus utilisable . Les problèmes dus aux cycles thermiques sont particulièrement sévères lorsqu'on utilise des
5 plaques minces qui sont souhaitables pour réduire au minimum les pertes dues à la résistance électrique.

Un effort considérable a été réalisé dans la technique pour améliorer la capacité de la matrice d'électrolyte de résister aux cycles thermiques. Dans le brevet US numéro
10 4 079 171 mentionné ci-dessus, on décrit un tel effort fait dans ce sens. D'autres efforts ont consisté à incorporer des tamis en toile métallique dans les plaques pour augmenter la résistance mécanique. L'utilisa-
15 tion de tamis est coûteuse tout en étant indésirable du point de vue de la corrosion à long terme, et ils sont particulièrement peu attrayants, étant donné qu'un grand nombre de ceux-ci sont nécessaires pour une matrice. Fondamentalement , aucune des techniques connues pour le renforcement de la matrice ne s'est avérée adéquate.
20 Dans la plupart des cas, la matrice développe des fissures de part en part après seulement un cycle, et les techniques connues de renforcement, simplement augmentent le nombre de cycles que la pile peut subir avant que les dégâts ne deviennent apparents par des pertes de rendement.
25 En une période de temps inacceptablement courte, la pile en fin de compte devient inopérationnelle.

Il est un but de la présente invention de réaliser une matrice d'électrolyte à carbonates en fusion améliorée.

Un autre but de l'invention est une matrice d'électrolyte à carbonates en fusion qui est capable de résister aux
30 cycles thermiques entre les températures de fonctionnement de la pile et les températures ambiantes sans développement de fissures de part en part dans la matrice.

Par conséquent, une matrice d'électrolyte à carbonates en fusion améliorée selon l'invention comprend une pro-
35 portion importante de particules de support submicroniques et une proportion minime de particules plus grandes atténuant les fissures, les particules atténuant les fissures et les particules de support étant toutes
40 compatibles avec le milieu de fonctionnement de la pile.

- 3 -

Les particules de matière céramique à partir desquelles les matrices de la technique connue ont été réalisées, typiquement ont sensiblement toutes des dimensions sub-

5 microniques. La petite dimension des particules est utilisée pour obtenir l'intégrité de structure souhaitée et pour augmenter la capacité de la matrice à maintenir la séparation entre les gaz. Malheureusement, ainsi qu'on l'a discuté ci-dessus, ces matrices se sont avérées incapables

10 de résister aux cycles thermiques. On a découvert cependant que, si la matrice comprend même une petite quantité de particules beaucoup plus grandes mélangées avec les particules submicroniques, les ruptures dues aux cycles thermiques ne se produisent pas. Plus spécifiquement, la

15 présence de particules plus grandes résulte en des milliers de microfissures discontinues qui se forment au travers de la matrice lorsqu'elle refroidit depuis la température de fonctionnement à la température ambiante. Il est évident que les tensions résultant du changement de phase de

20 l'électrolyte et de la dilatation thermique différentielle entre les constituants pendant le refroidissement sont soulagées par la formation de cette multitude de fissures discontinues minuscules, plutôt que par la formation d'une ou plusieurs grandes fissures de part en part. Lorsqu'on

25 réchauffe pour atteindre la température de fonctionnement, les microfissures se guérissent d'elles-mêmes de sorte que, dans les essais réalisés jusqu'à présent, aucun dégât permanent notable ne se produit pendant un cycle. Par conséquent, la matrice peut être recyclée continuellement

30 sans effet nuisible.

Il est admis que la matrice selon l'invention est applicable à des piles où on utilise des électrolytes de carbonates en fusion de tout type, mais la matrice est particulièrement utile dans les piles où la composition de

35 l'électrolyte est une composition de carbonates de métaux alcalins tels qu'une composition ternaire de carbonates de lithium-potassium-sodium, une composition binaire de carbonate de lithium-potassium, une composition binaire de carbonates de lithium-sodium, ou une composition binaire

40 de carbonates de potassium-sodium.

- 4 -

La matrice elle-même comprend ce qui dans la présente description sera désigné par l'expression "particules de support" et "particules atténuant les fissures". Les 5 particules de support comprennent une proportion importante en volume (mais inférieure à 100%) de la matrice et sont sensiblement toutes de dimensions submicroniques. C'est-à-dire, à l'exception de seulement quelques pourcents qui peuvent avoir des dimensions de l'ordre du micron, le reste a des 10 dimensions inférieures à 1 micron. De préférence, la plupart des particules ont seulement quelques dixièmes de microns de dimension. Les particules de support peuvent bien entendu être réalisées en toute matière compatible avec le milieu des piles à combustible où on doit les utiliser. Les matières 15 céramiques sont actuellement les seules matières connues qui sont convenables comme particules de support, l'aluminate de lithium étant la matière préférée pour les compositions d'électrolytes binaires et ternaires de carbonates alcalins cités ci-dessus. Les matrices non fibreuses connues dans la 20 technique ont fondamentalement été entièrement réalisées en particules de support décrites dans la présente description auxquelles on a ajouté des tamis de renforcement dans certains cas.

Les particules atténuant les fissures, qui sont 25 considérablement plus grandes que les particules de support, peuvent être faites en la même matière que les particules de support, où toute matière céramique, métal ou autre matière maintenant connue où à découvrir ultérieurement qui est compatible avec le milieu des piles à combustible où 30 elle doit être utilisée. Certaines matières admises comme convenant comme particules atténuant les fissures, en particulier pour les compositions ternaires et binaires de carbonates mentionnés ci-dessus, sont les matières céramiques telles que l'aluminate de lithium (LiAlO_2) et l'alumine 35 (Al_2O_3). Une combinaison d'aluminate de lithium et d'alumine peut également être utilisée. Certains métaux, tels que les aciers contenant de l'alumine ou de l'aluminium peuvent également convenir, soit parce qu'ils sont sensiblement inertes dans l'électrolyte, soit parce qu'une couche protectrice 40 passive ou inerte de matière est formée sur les particules

- 5 -

pendant le fonctionnement de la cellule. D'autres métaux, tels que le cuivre, peuvent convenir seulement adjacents à l'anode. D'un autre côté, l'acier inoxydable se corroderait à l'anode mais peut convenir pour être utilisé adjacent à la cathode. Pour adapter les métaux tels que le cuivre et l'acier inoxydable, une matrice à couche double serait probablement nécessaire.

La dimension requise pour les particules atténuant les fissures et la quantité nécessaire pour obtenir la formation de cette multitude de microfissures par opposition aux fissures de part en part peuvent aisément être déterminées par expérience. Des particules qui sont trop petites formeront une matrice ayant les mêmes défauts que celles connues dans la technique. Des particules qui sont trop grandes, lorsqu'elles sont en quantité suffisante, réduiront de façon significative l'intégrité de la structure de la matrice et la capacité de la matrice à maintenir la séparation entre les gaz. Trop de particules, même ayant des dimensions correctes, peuvent être nuisible de la même façon. On admet que la dimension des particules atténuant les fissures doit se situer en moyenne à au moins 25 microns, de préférence en moyenne à environ 50 microns, et encore mieux en moyenne à environ au moins 100 microns. Il est également recommandé que les particules ne dépassent pas environ 300 microns. Des particules atténuant les fissures en quantité aussi petites que 5 % en volume de la matière de la matrice et en quantité jusqu'à 30% en volume se sont avérées efficaces pour empêcher les fissures de part en part, bien qu'avec 20% en volume une légère pénalité en ce qui concerne le rendement de la pile, exprimée en terme de résistivité électrique accrue, soit prévue d'après un examen analytique; et même une pénalité plus grande est prévue pour des quantités plus grandes.

Exemple:

Considérons, comme exemple de mode de réalisation selon l'invention, une pile à combustible où l'électrolyte est une composition binaire de carbonate de lithium/carbonate de potassium consistant en 50% en poids de carbonate de lithium et 50% en poids de carbonate de potassium. La plaque

- 6 -

d'électrolyte pour cette pile a été moulée à partir d'un mélange comprenant environ 66% en volume de composition de carbonates et le complément est constitué par la matière granulaire de la matrice. La partie matrice/constituée ^{était} constituée de 90% en volume de sensiblement la totalité des particules de support submicroniques d'aluminate de lithium, et le complément ou 10% en volume, était constitué par des particules d'alumine atténuant les fissures. Les particules d'alumine ont été tamisées pour avoir une dimension moyenne de 100 microns avec un intervalle entre 50 et 150 microns.

Pour réaliser une plaque de 0,153 cm d'épaisseur et 83,87 cm², on a préparé 345 g d'un mélange sec d'électrolyte (sous forme de poudre), de particules de support d'aluminate de lithium, et de particules d'alumine atténuant les fissures, dans les proportions indiquées ci-dessus. Le mélange de poudre a été chargé dans un moule fermé et pressé à une pression de 243 bars à une température de 465°C durant 1 heure et ensuite refroidi jusqu'à température ambiante.

La plaque a été incorporée dans une pile à combustible et soumise 10 fois à des cycles entre la température de fonctionnement (environ 650°C) et la température ambiante sans qu'il ne se forme des fissures de part en part. On n'a pas poursuivi les essais au-delà de ce point. Un examen de la plaque pendant l'inspection de la pile a révélé un système similaire à un tissu, de fines microfissures sur la totalité de la surface. Les essais aux cycles thermiques sur une plaque identique hors de la pile à combustible ont révélé que chaque cycle produisait un modèle différent de microfissures, montrant que les fissures se guérissaient d'elles-mêmes pendant qu'on réchauffait la pile jusqu'aux températures de fonctionnement. Par opposition, des plaques identiques à tout point de vue à la plaque ci-dessus, à l'exception que la matière de la matrice consistait en 100% de particules de support d'aluminate de lithium submicroniques et pas de particules atténuant les fissures, lorsqu'elles ont été soumises soit à l'essai dans une pile, soit à l'essai hors de la pile montraient constamment des fissures de part en part après le premier cycle.

- 7 -

Bien que la matrice précédente a été fabriquée sous forme d'une partie de plaque moulée qui comprenait l'électrolyte, les matrices peuvent également être fabriquées sans électrolyte. Dans le premier cas, l'électrolyte peut comprendre entre 50 à 70% en volume de la plaque. Dans le dernier cas l'électrolyte, sous forme en fusion, serait ajoutée à la matrice ultérieurement et peut constituer aussi peu que 30% de la combinaison.

10 Les valeurs des essais des cycles thermiques pour certains nombres de matrices sont indiquées dans le tableau 1.

TABLEAU I

Matrice NO.	Données de la matière de la matrice						Cycle sup- porté avec succès	
	Données des particules de support			Données des particules atténuant les fissures				
	Epaisseur de la matière (cm)	Matière	Dimension (microns)	Pourcents en volume	Matière	Dimension (microns)	Pourcents en volume	
1*	0,153	LiAlO ₂	< 1	100	-	-	-	Non
2	0,153	"	"	90	LiAlO ₂	100-150	10	Oui
3	0,153	"	"	90	Al ₂ O ₃	100-150	10	Oui
4	0,153	"	"	95	Al ₂ O ₃	50-150	5	Oui
5	0,153	"	"	85	Al ₂ O ₃	100-150	15	Oui
6	0,038	"	"	90	Al ₂ O ₃	50-150	10	Oui

* Connu dans la technique.

- 9 -

Dans tous les cas, l'électrolyte était une composition binaire de carbonate de lithium/carbonate de potassium consistant en environ 50% en poids de carbonate de lithium et 50% en carbonate de potassium. Dans tous les cas, à l'exception de la matrice 6, le rapport de l'électrolyte à la matière de matrice était de 66:34, en volume. Pour la matrice 6 le rapport était 40:60. Les matrices 1 et 3 ont été soumises à des essais à la fois dans et hors d'une pile, les matrices 4 et 5 ont seulement été soumises à des essais hors d'une pile, et les matrices 2 et 6 ont été seulement soumises à des essais dans une pile. Un essai hors d'une pile consistait simplement à chauffer une plaque jusqu'à la température de fonctionnement d'une pile à combustible et ensuite à la refroidir jusqu'à température ambiante.

On a découvert dans l'essai que, si une matrice survivait au premier cycle thermique sans formation de fissures de part en part alors elle survivait à tous les cycles. Une mauvaise matrice développait constamment une fissure pendant le premier cycle. Par conséquent, pour les matrices dans le tableau 1, l'essai consistait seulement en un ou deux cycles. La matrice numéro 1 est un exemple de matrice connue dans la technique. C'était la meilleure plaque jusqu'à présent, la matrice consistant en 100% de particules de support d'aluminate de lithium de dimension submicronique renforcée par deux tamis en toile métallique réalisés en un alliage d'aluminium-chrome-fer-nickel.

Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux matrices qui viennent d'être décrites uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

- 10 -

Revendications:

1. Matrice pour retenir un électrolyte du type carbonates en fusion dans une pile à combustible , cette
5 matrice comprenant des particules de support de dimensions submicroniques d'une matière compatible avec l'électrolyte sous les conditions de fonctionnement d'une pile, caracté-
risée en ce que cette matrice est un mélange d'au moins
10 5% en volume de particules atténuant les fissures, le complément étant constitué par ces particules de support de dimensions submicroniques, ces particules atténuant les fissures étant choisies à partir de matières compatibles avec l'électrolyte sous les conditions de fonctionnement de la pile et ayant une dimension suffisamment plus grande
15 que ces particules de support et étant présentes en quantité suffisante pour obtenir la formation d'une multitude de microfissures et pas de fissures de part en part dans cette matrice après refroidissement de cette matrice depuis la température de fonctionnement jusqu'à température ambiante.
- 20 2. Matrice selon la revendication 1, caractérisée en ce que la dimension moyenne de ces particules atténuant les fissures était d'au moins 25 microns.
3. Matrice selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que ces particules de support
25 sont des particules de matière céramique et ces particules atténuant les fissures sont des particules de matière céramique ou de métal.
4. Matrice selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que pas plus d'environ 20 % en
30 volume de ces particules de matrice sont constitués par des particules atténuant les fissures.
5. Matrice selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, caractérisée en ce que la dimension moyenne de ces particules atténuant les fissures est d'au moins 50microns.
- 35 6. Matrice selon la revendication 3, caractérisée en ce que les particules de support sont des particules d'aluminate de lithium et ces particules atténuant les fissures sont choisies dans le groupe comprenant les particu-
les d'alumine et les particules d'aluminate de lithium.
- 40 7. Matrice selon l'une quelconque des revendications

- 11 -

1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend un électrolyte de carbonate de métal alcalin disposé dans celle-ci de telle façon qu'environ 30 à 70% en volume de la combinaison 5 sont constitués par cet électrolyte.

8. Matrice selon la revendication 7, caractérisée en ce que cet électrolyte est choisi dans le groupe consistant en une composition ternaire de carbonates de lithium-potassium-sodium, une composition binaire de carbonates 10 de lithium-potassium, une composition binaire de carbonates de lithium-sodium, et une composition binaire de carbonates de potassium-sodium.

15