

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 495 841

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 26058**

(54) Electrode, notamment pour pile à combustible et son procédé de fabrication.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 4/80.

(22) Date de dépôt..... 9 décembre 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 23 du 11-6-1982.

(71) Déposant : TRANSPORTS, RECHERCHES, ETUDES, GIE, résidant en France.

(72) Invention de : O. Breting et R. Fournier.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Tixier,
8 et 10, av. Emile-Zola, 92109 Boulogne-Billancourt.

Electrode, notamment pour pile à combustible et son procédé de fabrication.

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une 5 électrode, notamment pour pile à combustible, ainsi qu'à une structure-support d'électrode obtenue par ce procédé.

Dans les piles à combustible de types connus, chacun des générateurs élémentaires comporte habituellement deux volumes réservés respectivement au combustible et au comburant, lesquels sont séparés par un 10 troisième volume rempli d'électrolyte, acide ou basique. Les membranes séparant le combustible de l'électrolyte ou le comburant de l'électrolyte sont réalisées par des électrodes qui contiennent les catalyseurs spécifiques.

15 Au sein même des électrodes, les catalyseurs ionisent le combustible et le comburant au prix d'une libération ou d'une absorption d'électrons qui établissent le courant électrique utile à travers le circuit extérieur, alors que les ions se recomposent dans l'électrolyte, théoriquement sans libération de chaleur, pour engendrer le produit de la 20 réaction de combustion.

L'électrode est donc formée essentiellement d'un squelette ou structure métallique servant de support, sur laquelle sont déposés les 25 catalyseurs et divers ingrédients permettant le fonctionnement correct de la pile.

Le support d'électrode ainsi défini doit non seulement supporter les catalyseurs, mais aussi résister aux corrossions dues aux réactions 30 électrochimiques du fonctionnement de la pile et à celles provoquées par l'électrolyte (acide ou base) tout en conduisant sans chutes de tensions excessives les courants électriques formés par la pile.

Pour la fabrication du support d'électrode, les métaux nobles étant 35 rejetés pour des raisons économiques, il reste le nickel et le graphite, ce dernier matériau étant habituellement réservé au cas des électrolytes acides (sulfurique, phosphorique, etc.) et employé en

plaqué épaisse en raison de sa très mauvaise conductibilité électrique.

5 L'importante résistance électrique du nickel, acceptable chimiquement en particulier dans le cas d'une pile hydrogène-air basse température, à électrolyte basique (potasse), oblige habituellement à des structures de piles complexes en vue de réduire les longueurs franchies par le courant. En effet, la résistance excessive du support d'électrode oblige alors les points éloignés de la collecte de courant à fonctionner sous des polarisations élevées qui réduisent considérablement les 10 puissances disponibles en ces points.

15 L'invention a pour but la réalisation d'un support d'électrode en nickel, qui soit suffisamment conducteur électrique et réalisable industriellement, c'est-à-dire économiquement.

15 A cet effet, le procédé à la base de l'invention est essentiellement caractérisé en ce que l'électrode, constituée d'une âme en cuivre, bon conducteur électrique, est protégée par un revêtement en nickel suffisamment inerte chimiquement à l'électrolyte, et déposé par voie chimique, de façon satisfaisante et selon un procédé nouveau, ce que l'on 20 ne savait pas faire jusqu'à présent.

25 Le support d'électrode se présente habituellement sous la forme d'une structure métallique finement ajourée ou poreuse et qui peut être frite, électro-formée ou déployée ou bien réalisée par un feutre métallique fait de fins filaments entrecroisés ou encore par toute autre structure équivalente.

30 Les tentatives faites pour recouvrir une structure en cuivre de forme tourmentée, par un dépôt étanche de nickel, se sont toujours heurtées à de nombreuses difficultés restées jusqu'à présent insurmontées. Dans le cas d'un dépôt par galvanoplastie, on sait que les effets de pointe laissent non recouverts les endroits situés dans les trous et les anfractuosités de surface.

35 Dans le cas du nickel déposé par voie chimique, et pour des épaisseurs uniformes généralement pratiquées, de l'ordre de 4 à 6 microns, l'on sait aussi que la protection ne résiste pas à l'oxydation anodique qui

se traduit par la formation de bulles d'oxygène minuscules sur le cuivre de base et qui font éclater le revêtement de nickel.

Le procédé selon l'invention qui s'applique à la réalisation industrielle d'une électrode comportant une structure-support en cuivre de forme désirée est caractérisé par le fait que les capillaires ou les passages constituant les pores de la structure sont de dimensions suffisantes pour recevoir, par dépôt chimique, une couche de nickel dont l'épaisseur uniforme est comprise entre 10 et 20 microns, ce qui constitue un revêtement à résistance élevée et satisfaisante à la corrosion ou aux attaques chimiques.

Pour augmenter encore la résistance chimique de la couche de nickel, notamment pour résister à l'attaque de la potasse dans le cas d'un électrolyte basique, une variante préférée du procédé consiste à effectuer le dépôt de nickel en deux couches minces réduites chacune à 7 microns environ, ce qui permet, par le croisement des lignes de fragilité de chaque couche, de réduire sensiblement l'épaisseur globale du revêtement à une valeur très économique.

Il est encore possible de réduire l'épaisseur de chaque couche de nickel de 7 à 4 microns environ si les dépôts successifs sont suivis respectivement d'une opération de recuit en atmosphère inerte de deux heures à 500 °C environ. Ce recuit peut être effectué sur l'une des deux couches ou sur les deux successivement. Mais comme ces traitements augmentent la fragilité du revêtement, il est préférable de se limiter pratiquement à une seule opération, de préférence sur la première couche de nickel.

Comme on l'a vu, le support d'électrode selon l'invention allie de manière avantageuse l'inertie chimique du nickel et la bonne conductibilité électrique du cuivre. L'intérêt de l'invention est très grand quand on sait que, s'agissant d'un support électriquement résistant, la recherche de lignes de collecte de courant aussi courtes que possible conduit à des structures de piles très complexes et coûteuses. La présence d'un support d'électrode suffisamment conducteur permet alors de collecter les courants formés sur un seul côté d'une électrode de grandes dimensions, par exemple sur une électrode rectan-

gulaire de 300 millimètres de côté. Il en résulte une plus grande liberté pour desservir les différents fluides nécessaires à l'alimentation de la pile en fonctionnement.

5 L'invention a pour objet non seulement le procédé de fabrication qui vient d'être décrit, mais aussi le produit obtenu par ce procédé, c'est-à-dire un support d'électrode et plus généralement une pile à combustible réalisé avec de tels supports. Le procédé est également applicable aux électrodes employées en électrolyse.

10

Les électrodes sont ensuite montées par paires branchées électriquement en parallèle pour former des groupes d'éléments assemblés par empilage et se prêtent donc bien à la fabrication des piles en séries économiques, utilisables notamment pour la traction électrique des

15 véhicules automobiles.

20

25

30

35

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la fabrication industrielle d'une électrode notamment pour pile à combustible, comportant une structure-support finement ajourée ou poreuse en métal bon conducteur électrique caractérisé en ce que la structure métallique est en cuivre et en ce que les pores de ladite structure sont de dimensions suffisantes pour recevoir par dépôt chimique au moins une couche étanche de nickel dont l'épaisseur uniforme totale est comprise entre 10 et 20 microns.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt du revêtement nickel est réalisé en deux couches minces successives d'épaisseur réduite chacune à 7 microns environ.
- 15 3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt d'au moins la première couche de nickel est suivi d'une opération de recuit en atmosphère inerte de deux heures à 500 °C environ, l'épaisseur de ladite couche pouvant, dans ce cas, être réduite à 4 microns.
- 20 4. Electrode, notamment pour pile à combustible, caractérisée en ce qu'elle comporte une structure-support métallique en cuivre recouverte de nickel déposé chimiquement selon le procédé des revendications 1 à 3 prises séparément ou en combinaison.

25

30

35