

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

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

**2 587 696**

(21) N° d'enregistrement national :

**86 13424**

(51) Int Cl<sup>\*</sup> : C 04 B 35/52; B 32 B 18/00; H 01 M 2/14,  
4/96.

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 25 septembre 1986.

(30) Priorité : JP, 25 septembre 1985, n° 211797/85; 26 septembre 1985, n° 213408/85; 4 octobre 1985, n° 221439/85; 25 octobre 1985, n° 238684/85; 18 juillet 1986, n° 169525/86; 6 août 1986, n° 184721/86.

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 27 mars 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Société japonaise.* — JP.

(72) Inventeur(s) : Hiroyuki Fukuda, Masatomo Shigeta, Kiyomi Ohuchi, Hisatsugu Kaji, Kuniyuki Saitoh et Masayuki Funabashi.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : SC Ernest Gutmann/Yves Plasseraud.

(54) Produit composite carboné produit par la jonction de matières carbonées avec une résine tétrafluoroéthylène, et procédé pour produire celui-ci.

(57) On décrit un produit composite carboné produit par la jonction de matières carbonées par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène ou d'une résine tétrafluoroéthylène mélangée à du noir de carbone fortement électroconducteur, interposée entre les matières carbonées, un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible comprenant le produit composite carboné et le procédé pour produire celui-ci.

FR 2 587 696 - A1

Produit composite carboné produit par la jonction de matières carbonées avec une résine tétrafluoroéthylène, et procédé pour produire celui-ci.

La présente invention est relative en général à une matière carbonée (dénommée par la suite "matière carbonée") et à un produit composite obtenu à partir de celle-ci et en particulier, elle concerne le produit composite  
5 comprenant les matières carbonées réunies par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène ou bien d'une résine tétrafluoroéthylène mélangée à du noir de carbone fortement électroconducteur interposé entre les matières carbonées, et le procédé pour produire le produit carboné  
10 composite.

De plus, la présente invention est relative à un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible du type à acide phosphorique comprenant le produit carboné composite mentionné plus haut, dans lequel l'une  
15 des deux matières carbonées constitue la partie du séparateur se prolongeant au-delà de l'électrode du substrat d'électrode composite mentionné plus haut et l'autre des deux matières carbonées est un joint périphérique, le joint périphérique et un distributeur de gaz ou une tubu-  
20 lure de gaz, chacun de ceux-ci étant en contact avec la périphérie de l'électrode.

Ces dernières années, on a utilisé dans divers champs industriels des produits carbonés utilisant des matières carbonées comme les fibres de carbone, les parti-  
25 cules de carbone telles que des agrégats de carbone, etc, et des exigences plus importantes concernant les améliorations de la productivité, les propriétés physiques, etc, du produit, se sont largement développées avec le progrès

technique et l'augmentation des besoins en produits carbonés.

Bien que la matière carbonée ait d'excellentes propriétés physiques en tant que matière première, par exemple résistance thermique, résistance aux produits chimiques, électroconductivité, résistance mécanique, etc, on a cherché à mettre au point des matériaux composites carbonés qui ont été produits par la réunion de matières carbonées de qualités identiques ou différentes en association, pour tirer le meilleur parti possible de ces propriétés physiques excellentes. Un tel matériau composite carboné a été utilisé jusqu'à maintenant en tant que produit composite obtenu par simple collage des matières carbonées à l'aide d'une colle, cependant, de tels produits ont présenté des problèmes de résistance aux agents chimiques, d'électroconductivité, de stabilité dimensionnelle, etc.

Ces dernières années, on a conçu un procédé pour résoudre les problèmes mentionnés plus haut, selon lequel les matières carbonées sont réunies à l'aide d'un adhésif et les matières ainsi composées sont calcinées pour ne former qu'un seul corps.

Cependant, lorsque l'on fabrique le produit composite par un tel procédé, il se peut que les matières carbonées s'exfolient sur la surface de jonction de celui-ci et que des fissures soient formées dans le produit à la suite de la différence des coefficients de dilatation et de contraction existant entre les matières carbonées pendant l'étape de calcination, ce qui a abouti à la réduction du rendement de la production.

De plus, il y a une grande demande pour le développement et l'utilisation d'une pile à combustible et de son système périphérique, en tant qu'appareil capable de générer une énergie propre ou appareil générant de l'élec-

tricité de façon interruptible et sans contrainte, qui peut contribuer à l'économisation de ressources par le nivellement des opérations de production d'énergie thermique ou d'énergie hydraulique ou l'amélioration de l'efficacité de l'énergie.

Jusqu'à maintenant, en tant que piles à combustible, on connaissait largement la pile à combustible du type bipolaire dans laquelle on utilise le séparateur bipolaire obtenu par formation de nervures sur une mince plaque en graphite imperméable aux gaz, après combinaison avec une plaque plate carbonée poreuse, bien que, par rapport à une telle pile à combustible, on a déjà réalisé la mise au point d'une pile à combustible du type monopolaire composée par l'empilage d'un substrat d'électrode poreux dont une face est pourvue de nervures et l'autre est plate, d'une couche de catalyseur, d'une matrice imprégnée d'un électrolyte et d'un séparateur. Dans une telle pile à combustible du type monopolaire, le gaz réactif (oxygène ou hydrogène) diffuse depuis le canal d'écoulement du gaz formé par les nervures disposées sur le substrat d'électrode jusqu'à la surface plate de l'électrode.

Bien qu'un tel substrat d'électrode soit généralement fait de matières carbonées, du point de vue des propriétés physiques comme la résistance thermique, la résistance à la corrosion, l'électroconductivité, la résistance mécanique et la facilité à conserver une porosité, etc, et qu'il soit utilisé après empilage comme cela est montré plus haut, il est difficile d'obtenir des parties supérieures des nervures qui soient parfaitement plates et la résistance de contact thermique et électrique entre le séparateur et la nervure devient trop importante pour n'être pas négligée. En général, on dit que la résistance de contact mentionnée plus haut est plusieurs fois supérieure à la résistance de transmission à l'intérieur du

substrat et qu'elle est la cause d'inconvénients décisifs tenant aux irrégularités de la distribution de température entre les cellules et la réduction de l'efficacité de la production.

5            Pour résoudre un tel problème de résistance de contact, on a proposé un substrat d'électrode composite produit par collage du substrat d'électrode au séparateur, etc, dans la construction empilée de la pile à combustible mentionnée plus haut et calcination ultérieure des matières  
10 ainsi collées en un corps comme du carbone. Bien que dans un tel substrat d'électrode composite, la résistance de contact qui était présente sur les surfaces de contact puisse être ramenée à zéro par la jonction en un seul corps, il se peut, comme cela a été indiqué plus haut,  
15 qu'il y ait une exfoliation de la surface collée des matières carbonées et une formation de fissures dans le produit due à la différence des coefficients de dilatation et de contraction entre la matière carbonée et l'adhésif, car le substrat d'électrode est produit par la réunion de  
20 matières carbonées puis par la carbonisation ultérieure et la calcination des matières ainsi composées. De tels événements aboutissent à la réduction de l'efficacité de la production et en conséquence, l'amélioration de celle-ci a été recherchée.

25            Comme cela a été décrit ci-dessus, on a imposé au matériau composite carboné des exigences très sévères en ce que (1) il ne doit pas provoquer l'exfoliation de sa matière carbonée au moment de la production et de l'utilisation du substrat d'électrode, (2) il ne doit pas provoquer les fissures dans le produit et également (3) il doit  
30 conserver les excellentes spécificités possédées à l'origine par la matière carbonée, par exemple la résistance thermique, la résistance aux produits chimiques, la résistance mécanique et des spécificités électriques et donc, la

production du matériau composite carboné est extrêmement difficile.

A la suite des recherches menées par la demanderesse concernant le procédé de jonction des matières carbonées dans la production du matériau composite carboné, la demanderesse a constaté que l'on peut produire le matériau composite carboné pourvu de spécificités avantageuses et avec une productivité intéressante en interposant une feuille de graphite souple entre les matières carbonées, si bien que la feuille de graphite ainsi interposée joue le rôle d'une couche tampon qui amortit la différence de coefficient de dilatation et de retrait des matières carbonées durant l'étape de la calcination. A partir de cette découverte, la demanderesse a déposé une demande de brevet (voir demande de brevet France N° 85.19236).

De plus, à la suite des études de la demanderesse, partant de l'idée selon laquelle la différence des coefficients de dilatation et de retrait existant entre la couche carbonée poreuse et la couche imperméable aux gaz (le séparateur) peut être réduite ou supprimée à l'aide d'une couche tampon interposée entre la couche carbonée poreuse et la couche imperméable aux gaz (le séparateur) et partant du fait que l'exfoliation apparaissant dans le substrat d'électrode composite pour une pile à combustible dans l'étape de calcination (jusqu'à la température la plus élevée de 3000°C) est due à la différence du coefficient de dilatation thermique entre la couche carbonée poreuse et la couche imperméable aux gaz (le séparateur) dans l'étape d'élévation de la température ou à la différence du coefficient de contraction thermique entre les deux couches mentionnées ci-dessus dans l'étape de refroidissement à la température ambiante après la fin de la calcination, la demanderesse a constaté que l'on peut améliorer l'exfoliation inter-couches qui était un problème, en insérant une

feuille de carbone souple, comme une matière pour une couche tampon, qui a des coefficients de dilatation et de contraction thermique relativement importants, colle à un adhésif, etc, et n'est pas aussi perméable aux gaz, entre  
5 la couche carbonée poreuse et le séparateur du substrat d'électrode mentionné plus haut et en réunissant les deux couches mentionnées ci-dessus par l'intermédiaire d'un adhésif carbonisable.

Cependant, le substrat comme l'électrode dans  
10 la pile à combustible du type à acide phosphorique est en général empilé si bien qu'un côté de celui-ci est en contact avec la matrice d'acide phosphorique et que l'autre fait face au séparateur.

De plus, lorsque l'on forme une pile à combusti-  
15 ble en empilant les substrats d'électrode, (1) on dispose un joint périphérique ou le joint périphérique et un distributeur de gaz sur le côté du substrat d'électrode parallèle ou parallèle et perpendiculaire aux canaux d'écoulement de celui-ci respectivement, pour empêcher la diffusion  
20 du gaz réactif depuis le côté de l'électrode vers l'extérieur ou (2) on dispose une tubulure sur chaque côté de l'électrode pour fournir le gaz réactif à la pile à combustible et en même temps pour empêcher la diffusion du gaz réactif depuis le côté du substrat d'électrode vers  
25 l'extérieur.

En conséquence, en particulier dans le cas où le substrat d'électrode composite est formé de l'électrode carbonée et poreuse jusqu'au bord de celui-ci et les canaux d'écoulement du gaz réactif débouchent directement au bord  
30 du substrat d'électrode composite du type à tubulure externe, le joint périphérique qui est compact et carboné et l'électrode qui est poreuse et carbonée sont disposés à l'opposé l'un de l'autre par rapport au séparateur sur la région périphérique du séparateur, il y a eu un problème

en ce que cela provoque un certain degré de gauchissement ou de tension dans la partie de jonction des matières dû à la différence du retrait thermique entre les matières même avec l'intervention de la feuille de carbone souple.

5 Pour empêcher un tel gauchissement, on doit choisir des matières présentant une différence extrêmement faible de coefficient de contraction thermique, et une telle restriction a constitué une obstruction dans la production du produit composite.

10 De plus, on s'est heurté aux autres problèmes du substrat d'électrode classique pour piles à combustible, à savoir, (1) il a pu se produire une exfoliation entre les matières et une fuite du gaz réactif à travers la partie jointive due à la médiocre résistance à l'acide phosphorique du ciment de carbone utilisé pour réunir les matières  
15 du substrat d'électrode et (2) il y a eu un problème du point de vue de la résistance mécanique du substrat électrode aboutissant à un bris lors de la manipulation dans le cas où la surface du substrat est trop importante,  
20 parce que le substrat d'électrode est une plaque mince.

De plus, on a proposé récemment une méthode pour réunir les matières électroconductrices poreuses dans laquelle l'imperméabilité aux gaz entre les matières électroconductrices poreuses a été augmentée. Selon la méthode  
25 proposée, la matière électroconductrice poreuse est imprégnée d'un polymère d'éthylène-propylène fluoré, d'une résine polysulfone, etc, et la couche ainsi imprégnée est réunie en tant qu'interface à l'autre matière électroconductrice par compression à chaud tandis que l'électroconductivité est maintenue à travers la région imperméable aux  
30 gaz (par exemple voir brevet US N° 4 505 992).

Cependant, dans le cas de la mise en oeuvre des méthodes mentionnées plus haut, bien que le passage du gaz entre les deux matières carbonées soit empêché par la cou-

che de carbone ainsi imprégnée de résine, puisqu'une telle résine a une faible viscosité à l'état fondu, l'usage du matériau composite ainsi obtenu imprégné d'une telle résine est limité.

- 5                   A la suite des études menées par la demanderesse sur le procédé qui a surmonté les défauts mentionnés ci-dessus du procédé classique et peut réunir les matières carbonées qui ont une importante résistance mécanique et peuvent être utilisées dans une atmosphère à une température aussi élevée qu'environ 350°C, la demanderesse a
- 10                   trouvé que l'on obtient un produit composite comprenant les matières carbonées, qui présente d'excellentes résistance à la chaleur et résistance aux agents chimiques et a une force d'adhérence ainsi qu'une meilleure action
- 15                   d'amortissement de la dilatation thermique, en réunissant les matières carbonées par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène interposée entre les deux matières carbonées, et qu'en même temps, on obtient un produit composite qui comprend les matières carbonées, a une
- 20                   excellente résistance aux agents chimiques et également une électroconductivité, en mélangeant un noir de carbone fortement électroconducteur à la résine tétrafluoroéthylène et, à partir de ces constatations, la demanderesse a mis au point la présente invention.
- 25                   A savoir, le premier objet de la présente invention est de fournir un produit composite qui comprend les matières carbonées et a d'excellentes propriétés physiques, en particulier les propriétés améliorées telles que de résistance à la chaleur, résistance aux agents chimiques
- 30                   et force d'adhérence.

De plus, le deuxième objet de la présente invention est de fournir un procédé pour produire un produit composite comprenant les matières carbonées ayant les excellentes propriétés physiques et n'ayant pas les inconvénients

des techniques classiques.

De plus, le troisième objet de la présente invention est de fournir un produit composite électroconducteur comprenant les matières carbonées et ayant d'excellentes  
5 propriétés physiques, en particulier les propriétés améliorées de résistance à la chaleur, résistance aux agents chimiques et force d'adhérence.

De plus, le quatrième objet de la présente invention est de fournir un procédé pour produire un produit  
10 composite carboné et électroconducteur qui a d'excellentes propriétés physiques et n'a pas l'inconvénient de la technique classique.

De plus, le cinquième objet de la présente invention est de fournir un substrat d'électrode composite pour  
15 une pile à combustible, dans lequel le joint périphérique carboné compact sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement du gaz réactif se trouvant dans celle-ci a été réuni au séparateur carboné et compact et les matières composées ont été mises sous forme d'un seul  
20 corps.

De plus, le sixième objet de la présente invention est de fournir un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible, dans lequel le joint périphérique carboné compact sur le côté de l'électrode parallèle  
25 aux canaux d'écoulement du gaz réactif se trouvant dans celle-ci et le distributeur de gaz carboné compact sur le côté de l'électrode perpendiculaire aux canaux d'écoulement du gaz réactif dans celle-ci, ont été réunis au séparateur carboné et compact et les matières composées  
30 ont été mises sous forme d'un seul corps.

De plus, le septième objet de la présente invention est de fournir un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible, dans lequel la tubulure carbonée et compacte pourvue d'un passage d'écoulement pour l'in-

troduction du gaz réactif, a été réunie au séparateur carboné et compact et les matières composées ont été mises sous forme d'un seul corps.

Enfin, le huitième objet de la présente invention est de fournir un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible du type à acide phosphorique, qui est excellent du point de vue de la résistance à l'acide phosphorique.

Les autres objets et les avantages de la présente invention seront évidents pour les spécialistes à partir de la description suivante de l'invention.

Selon un premier aspect de la présente invention, on fournit un produit composite comprenant des matières carbonées réunies par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène ou d'une résine tétrafluoroéthylène mélangée à un noir de carbone fortement électroconducteur interposé entre les matières carbonées.

Selon un deuxième aspect de la présente invention, on fournit un procédé pour produire un produit composite qui comprend des matières carbonées réunies par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène ou d'une résine tétrafluoroéthylène mélangée à un noir de carbone fortement électroconducteur interposé entre les matières carbonées, le procédé comprenant l'interposition de la résine tétrafluoroéthylène ou de la résine tétrafluoroéthylène mélangée au noir de carbone fortement électroconducteur entre les matières carbonées et la réunion par pression des matières ainsi composées par chauffage sous une pression, fournissant ainsi le produit composite.

Selon un troisième aspect de la présente invention, on fournit un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible, comprenant une électrode carbonée et poreuse pourvue de canaux d'écoulement pour le gaz réactif et réunie aux deux surfaces d'un séparateur par

l'intermédiaire d'une feuille de carbone souple, et  
un joint périphérique sur le côté de cette  
électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant  
dans celle-ci, qui comprend une matière carbonée compacte  
5 et imperméable aux gaz, le joint périphérique sur le côté  
de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement qui s'y  
trouvent et un distributeur de gaz pour distribuer le gaz  
réactif sur le côté de l'électrode perpendiculaire aux  
canaux d'écoulement qui s'y trouvent, qui comprend une  
10 matière carbonée compacte et imperméable aux gaz ou une  
tubulure qui comprend une plaque carbonée compacte et  
imperméable aux gaz et pourvue d'un passage d'écoulement  
pour l'alimentation du gaz réactif, ce joint périphérique,  
le joint périphérique et le distributeur de gaz ou la  
15 tubulure étant réunis à la partie de ce séparateur se  
prolongeant au-delà de cette électrode par l'intermédiaire  
d'une couche de résine tétrafluoroéthylène.

Selon un quatrième aspect de la présente inven-  
tion, on fournit un procédé pour produire un substrat  
20 d'électrode composite pour piles à combustible comprenant  
(1) la réunion d'une matière d'électrode carbonée et po-  
reuse pourvue d'un canal d'écoulement pour le gaz réactif  
à une matière formant un séparateur à l'aide d'un adhésif,  
avec interposition d'une feuille de carbone souple entre  
25 cette matière d'électrode et cette matière du séparateur,  
(2) la calcination des matières ainsi réunies à une tempé-  
rature d'au moins environ 800°C sous une pression réduite  
et/ou dans une atmosphère inerte, de façon à produire une  
partie de substrat d'électrode dans laquelle ces matières  
30 d'électrode carbonée et poreuse sont réunies aux deux  
surfaces de ce séparateur par l'intermédiaire de cette  
feuille de carbone souple, et  
(3) la jonction de (a) un joint périphérique sur le côté  
de cette électrode parallèle aux canaux d'écoulement qui

s'y trouvent, qui comprend une matière carbonée imperméable aux gaz, (b) ce joint périphérique sur le côté de cette électrode parallèle aux canaux d'écoulement qui s'y trouvent et un distributeur de gaz sur le côté de cette électrode perpendiculaire aux canaux d'écoulement qui s'y trouvent, qui comprend une matière carbonée imperméable aux gaz ou (c) une matière de tubulure comprenant une plaque carbonée compacte et imperméable aux gaz, à la partie de ce séparateur se trouvant au-delà de cette électrode par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion d'une résine tétrafluoroéthylène.

Selon un cinquième aspect de la présente invention, on fournit un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible, comprenant le séparateur carboné et compact, les électrodes carbonées et poreuses pourvues d'un grand nombre de rainures formant des canaux d'écoulement pour le gaz réactif, l'électrode étant réunie aux deux surfaces du séparateur de telle sorte que les canaux d'écoulement dans l'une des électrodes soient perpendiculaires aux canaux se trouvant dans l'autre électrode, des nervures formant les rainures de l'électrode et le séparateur étant réunis ensemble par l'intermédiaire de la feuille de carbone souple disposée sur des surfaces de jonction des nervures, et

une paire de joints périphériques sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend la matière carbonée et compacte et imperméable aux gaz, étant réunie à la partie du séparateur qui se prolonge au-delà de l'électrode par l'intermédiaire de la couche de résine tétrafluoroéthylène.

Selon un sixième aspect de la présente invention, on fournit un procédé pour produire un substrat d'électrode pour pile à combustible, lequel procédé comprend (1) le

collage avec un adhésif, de la feuille de carbone souple sur une surface d'une matière d'électrode carbonée et poreuse sous la forme d'une plaque plate dépourvue de rainures et ayant les dimensions prescrites, (2) la découpe de rainures de dimensions désirées pour former les canaux d'écoulement du gaz réactif sur le côté de la surface de jonction, (3) la jonction face à face de la matière du séparateur à la surface de la feuille de carbone souple restant sur la surface ainsi découpée de la matière de l'électrode, (4) la calcination des matières ainsi composées à une température d'au moins environ 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte et (5) la jonction du joint périphérique sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz, sur la partie du séparateur s'étendant au-delà de l'électrode par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion de la résine tétrafluoroéthylène.

Selon un septième aspect de la présente invention, on fournit un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible, comprenant le séparateur carboné et compact, les électrodes carbonées et poreuses dont une face est pourvue d'un grand nombre de rainures formant des canaux d'écoulement pour le gaz réactif et l'autre face présente une surface plate, les électrodes étant réunies aux deux surfaces du séparateur par l'intermédiaire de la feuille de carbone souple si bien que les canaux d'écoulement du gaz réactif dans l'une de ces électrodes sont perpendiculaires à ceux qui se trouvent dans l'autre électrode, et une paire de joints périphériques sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz et une paire de distributeurs de gaz sur le côté de l'électrode perpendiculaire

aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprennent une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz, les joints périphériques et les distributeurs de gaz étant réunis à la partie du séparateur se trouvant  
5 au-delà de cette électrode par l'intermédiaire de la couche de résine tétrafluoroéthylène.

---

Selon un huitième aspect de la présente invention, on fournit un procédé pour produire un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible, lequel  
10 procédé comprend

- (1) le collage de cette feuille de carbone flexible sur une surface de la matière d'électrode ayant la dimension prescrite et sous une forme de plaque plate dépourvue de rainures, à l'aide d'un adhésif,
- 15 (2) la formation de la rainure de dimension désirée pour former le canal d'écoulement du gaz réactif sur le côté de la surface de jonction de la matière d'électrode,
- (3) la réunion face à face de la matière du séparateur à la surface de la feuille de carbone souple restant sur la  
20 surface ainsi découpée de la matière d'électrode et
- (4) la calcination des matières ainsi composées à une température d'au moins environ 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte de façon à produire une partie de substrat d'électrode et
- 25 (5) la jonction d'une paire de joints périphériques comprenant une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz sur le côté de cette électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci et une paire de distributeurs de gaz comprenant une matière carbonée compacte et
- 30 imperméable aux gaz sur le côté de cette électrode perpendiculaire aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, sur la partie de ce séparateur se trouvant au-delà de l'électrode par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion de résine tétrafluoroéthylène.

---

Dans les dessins ci-joints, les figures 1 et 2 représentent les vues obliques de deux exemples de substrats d'électrode composite pourvus du joint périphérique pour une pile à combustible selon la présente invention ;  
5 les figures 3 et 4 sont les vues respectives des substrats d'électrode composite pourvus respectivement du distributeur de gaz et du joint périphérique pour une pile à combustible conforme à la présente invention ; la figure 5 est une projection horizontale du substrat d'électrode  
10 composite pourvu de la tubulure pour une pile à combustible selon la présente invention ; les figures 6 et 7 sont respectivement les vues en coupe droite selon les lignes VI-VI et VII-VII de la figure 5 et la figure 8 représente des coupes droites partielles (figures de  
15 gauche) et des projections horizontales partielles (figures de droite) indiquant la construction interne de la tubulure du substrat d'électrode composite conforme à la présente invention.

La présente invention concerne de façon générale  
20 une matière carbonée, un produit composite obtenu à partir de celle-ci et un procédé pour le produire, et elle est relative en particulier à un produit composite comprenant les matières carbonées réunies par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène ou d'une résine tétra-  
25 fluoroéthylène mélangée à un noir de carbone fortement électroconducteur et à un procédé pour produire le produit composite.

De plus, la présente invention est relative à un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible  
30 dans lequel les matières carbonées ont été réunies par collage par fusion de la résine tétrafluoroéthylène mentionnée ci-dessus (dénommée par la suite résine TFE) et en particulier à un substrat d'électrode composite dans lequel le joint périphérique, le joint périphérique et le

distributeur de gaz ou la tubulure a (ont) été réuni(s) à la partie du séparateur compact et carboné qui s'étend au-delà de l'électrode par l'intermédiaire d'une couche de résine TFE et chacune des matières mentionnées ci-dessus  
5 comprend une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz.

On atteint l'objet de la présente invention en réunissant les matières carbonées en interposant une feuille d'une résine TFE ou une dispersion d'une résine  
10 TFE mélangée à un noir de carbone fortement électroconducteur, entre les matières carbonées.

La résine fluorocarbonée utilisée conformément à la présente invention est de préférence une résine tétrafluoroéthylène. Par exemple, on peut mentionner en tant  
15 que résine TFE utilisée dans la présente invention une résine TFE ayant un point de fusion de 327°C et une température de déformation à chaud de 121°C sous une pression de 4,6 kgf/cm<sup>2</sup>G (4,6.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>). Ces résines TFE sont commercialisées par exemple comme la résine ayant la  
20 dénomination commerciale de TEFLON (marque déposée).

Conformément à la présente invention, la résine TFE est utilisée sous la forme d'une feuille épaisse d'environ 50 microns ou d'une dispersion contenant 60 % en poids de celle-ci. Une petite quantité d'un agent tensio-  
25 actif peut être ajoutée dans la dispersion mentionnée plus haut.

Lors de la production d'un produit composite électroconducteur conforme à la présente invention, un noir de carbone fortement électroconducteur est mélangé  
30 à la dispersion mentionnée plus haut de résine TFE et la dispersion ainsi obtenue est mise en oeuvre. On peut utiliser comme noir de carbone fortement électroconducteur, par exemple, du VULCAN XC-72R, fabriqué par Cabot Corp., du KETJENBLACK EC fabriqué par Lion Akzo Co. Ltd, etc,

et on peut le choisir parmi les produits commercialisés. Dans le cas du mélange mentionné plus haut, le rapport de mélange en poids de la résine TFE au noir de carbone est de 1:9 à 9:1. Pour mélanger le noir de carbone fortement électroconducteur à la dispersion d'une résine TFE, 5 il est préférable d'utiliser une agitation par ondes supersoniques bien que les deux composants puissent être mélangés par agitation.

Des matières carbonées réunies ensemble selon 10 la présente invention sont de préférence celles qui ont une densité en vrac d'au moins 1,40 g/ml. Du point de vue de la propriété physique, ces matières peuvent être de qualité identique ou différente, cependant, dans le cas où elles sont différentes les unes des autres, il est 15 préférable que la différence existant entre leurs coefficients de dilatation thermique ne dépassent pas  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . De plus, il est préférable que le retrait de ces matières dans le cas de leur calcination à 2000°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte, 20 ne dépasse pas 0,2 %.

Comme exemple de matière carbonée (matière première) utilisée conformément à la présente invention, on peut mentionner les matières suivantes, cependant, la matière carbonée utilisée dans la présente invention n'est 25 pas limitée à celle-ci :

(1) une matière carbonée moulée comprenant un liant et un agrégat carboné choisi dans le groupe comprenant des fibres de carbone, des particules de carbone et des particules de brai oxydé. On peut utiliser diverses matières 30 comme liant et par exemple, une matière ou deux ou plusieurs matières combinées choisies dans le groupe comprenant des résines phénoliques, des résines de type furanne, des résines époxy ou des brais de la série du pétrole ou de la série du charbon sont utilisées,

- (2) une matière carbonée obtenue par calcination de la matière carbonée moulée du point (1) ci-dessus à une température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte,
- 5 (3) une matière carbonée moulée comprenant un agrégat de graphite qui est une particule de graphite et/ou une particule de carbone facilement graphitisable et un liant, par exemple, un brai de la série du charbon ou du pétrole, une résine phénolique, une résine de type furanne et une
- 10 résine époxy,
- (4) une matière carbonée obtenue par calcination de la matière carbonée moulée du point ci-dessus (3) à une température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte et
- 15 (5) une matière carbonée composite obtenue par la réunion des matières carbonées selon les points (1) à (4) ci-dessus, puis la calcination des matières ainsi composées en un seul corps sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.
- 20 Selon la présente invention, les matières carbonées mentionnées ci-dessus sont mises en oeuvre selon une combinaison laissée au choix.
- Dans la production du matériau composite conforme à la présente invention, pour réunir les matières carbonées
- 25 mentionnées ci-dessus par collage par fusion de la résine TFE, on interpose la résine TFE entre les matières carbonées et l'on réunit les matières ainsi composées en les chauffant sous pression. Par exemple, dans le cas où l'on utilise une résine TFE sous forme de feuille, on insère celle-ci
- 30 entre les deux matières carbonées et l'on réunit les matières ainsi composées en les chauffant sous une pression et, dans le cas où l'on utilise une dispersion d'une résine TFE ou une dispersion d'une résine TFE mélangée à un noir de carbone fortement électroconducteur, on applique chaque

dispersion sur les surfaces de jonction des matières carbonées et après séchage de la dispersion ainsi appliquée et empilage des matières ainsi traitées, on réunit les matières carbonées composées obtenues en les chauffant  
5 sous une pression.

La température de chauffage dans les cas mentionnés plus haut n'est pas inférieure à la température qui est inférieure de 50°C au point de fusion de la résine TFE, et la pression dans un tel procédé n'est pas inférieure à 1 kgf/cm<sup>2</sup>G (10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>). Dans le cas où la pression  
10 de jonction est inférieure à la pression ci-dessus, il est préférable que la température ne soit pas inférieure au point de fusion de la résine TFE et d'un autre côté, dans le cas où la pression de jonction est supérieure à 1 kgf/cm<sup>2</sup>G (10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>), la jonction peut être accomplie même à  
15 une température ne dépassant pas le point de fusion de la résine TFE. La pression prédéterminée est conservée pendant au moins 10 secondes à partir du moment où la résine TFE a atteint la température de jonction prédéterminée. Ensuite, la matière composée ainsi chauffée est remise à  
20 la pression ordinaire ou refroidie à la température ambiante, tandis que la pression prédéterminée est maintenue.

Le produit composite obtenu conformément à la présente invention présente les excellentes spécificités possédées à l'origine par la ou les matière(s) carbonée(s)  
25 et en même temps, la résine TFE joue le rôle d'une matière qui amortit la différence de coefficient de dilatation et de retrait thermique entre les matières carbonées dans la gamme de température, par exemple, de 150 à 350°C, et en  
30 conséquence, on ne risque pas de provoquer une exfoliation de la matière première (la matière carbonée) sur la surface de jonction de celle-ci lors de la production du produit composite et de provoquer des fissures dans le produit, si bien qu'il est possible de produire le produit compo-

site avec un rendement de production favorable. En particulier, l'effet de la présente invention montré ci-dessus sera net par rapport à un cas dans lequel les matières carbonées sont réunies par le seul emploi d'un adhésif.

5 De plus, le produit composite conforme à la présente invention est excellent du point de vue de la résistance aux agents chimiques à cause de l'utilisation de la résine TFE. Comme l'adhésif utilisé couramment pour réunir  
10 les matières carbonées a une médiocre résistance aux agents chimiques, il y a un risque d'exfoliation à partir de la surface de jonction lorsque qu'un tel produit composite est utilisé dans un environnement dans lequel le produit est exposé à un ou à des agents chimiques.

De plus, dans le cas où un noir de carbone fortement  
15 ment électroconducteur a été mélangé à la couche adhésive de la résine TFE conformément à la présente invention, l'électroconductivité est conservée même dans la surface de jonction et dans la couche adhésive. De plus, le noir de carbone fortement électroconducteur lui-même est résis-  
20 tant aux agents chimiques et en conséquence, la résistance aux agents chimiques de la partie jointive est également conservée.

Bien que l'adhésif utilisé habituellement puisse être utilisé seulement à une température ne dépassant pas  
25 environ 160°C, le produit compact comprenant la matière carbonée conforme à la présente invention peut être utilisé même à une température élevée au voisinage du point de fusion de la résine TFE utilisée ici. A ce propos, dans le cas où les opérations de chauffage du produit composite  
30 conforme à la présente invention à une température qui n'est pas inférieure au point de fusion de la résine TFE et ensuite de refroidissement de celui-ci sont répétées plusieurs fois, il n'apparaît aucune exfoliation de la matière carbonée.

De plus, le produit composite conforme à la présente invention a une force d'adhérence élevée d'au moins par exemple  $90 \text{ kgf/cm}^2$  ( $90 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ) à cause de l'intervention de la résine TFE. Jusqu'à maintenant, la  
5 force d'adhérence du produit composite carboné dans lequel une feuille de graphite souple était interposée entre les matières carbonées (dans la demande de brevet US antérieure N° 812 724 déposée par la demanderesse) était par exemple de 2 à  $3 \text{ kgf/cm}^2$  ( $2 \text{ à } 3 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ).

10 Jusqu'à maintenant, lorsque l'on utilisait un matériau composite carboné dans un milieu à une haute température, il était nécessaire, par exemple, de calciner les matières composées à une température élevée pour que celles-ci soient complètement carbonisées pour conférer  
15 la résistance aux agents chimiques et l'électroconductivité au produit. Dans un tel cas, pour empêcher l'apparition d'exfoliation sur la surface de jonction des matières carbonées et de fissures dans le produit dues à la calcination à haute température, la demanderesse réunissait les  
20 matières carbonées à l'aide d'une feuille de graphite souple servant de matière libérant la tension.

Cependant, dans la présente invention selon laquelle on réunit les matières carbonées en utilisant les matières carbonées et une résine TFE ou une résine TFE  
25 mélangée à du noir de carbone fortement électroconducteur, comme la température de jonction peut être abaissée à la différence du cas classique, la valeur absolue de la dilatation thermique de chacune des matières réunies devient plus faible et il devient possible de réunir les matières  
30 de qualité différente dont les coefficients de dilatation thermique sont largement différents. De plus, il n'est pas nécessaire de calciner les matières composées et en conséquence, le coût d'énergie et le coût d'installation pour la production peut être largement économisé.

De plus, la partie jointive du produit composite selon la présente invention est excellente du point de vue de l'imperméabilité aux gaz et lorsque l'on représente l'imperméabilité aux gaz par la quantité de fuite de gaz à travers la longueur périphérique de la partie jointive par unité de temps sous une différence de pression définie [(la quantité de fuite de gaz)/(longueur du côté). (différence de pression)], la quantité était de  $3 \times 10^{-6}$  ml/cm.heure.mmAq dans le cas de l'exemple 1 et de  $2 \times 10^{-4}$  ml/heure.mmAq dans le cas de l'exemple 2.

Comme le produit composite consistant principalement en matières carbonées est particulièrement excellent du point de vue de la résistance aux agents chimiques et à la chaleur, comme cela a été décrit plus haut, il convient particulièrement comme produit composite carboné tel que l'électrode pour la cellule électrochimique utilisée dans l'environnement dans lequel un tel produit est exposé à un ou deux agents chimiques à une température élevée.

Ensuite, le substrat d'électrode composite conforme à la présente invention sera expliqué à l'aide du dessin ci-joint.

Dans le substrat d'électrode composite conforme à la présente invention, les deux électrodes de celui-ci ont été de préférence réunies aux deux surfaces du séparateur, si bien que les canaux d'écoulement du gaz réactif dans l'une des électrodes sont perpendiculaires à ceux qui se trouvent dans l'autre électrode, comme cela est montré dans les figures 1 à 8 des dessins ci-joints.

Les figures 1 et 2 sont des vues obliques du substrat d'électrode composite pourvu du joint périphérique conforme à la présente invention. Le substrat d'électrode composite des figures 1 et 2 a une construction comprenant les deux électrodes 1, 1' ayant des canaux d'écoulement

5,5' pour le gaz réactif et les nervures 7, 7', le séparateur 4 interposé entre les deux électrodes et les joints périphériques 8 sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement 5, 5' du gaz réactif dans les électrodes mentionnées plus haut.

Le séparateur 4 a une aire superficielle supérieure à celle des électrodes 1, 1' et comme cela a été représenté dans les figures 1 et 2, le séparateur a été prolongé au-delà de la périphérie de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement 5 ou 5' dans l'une des électrodes (le bord extérieur de la partie prolongée coïncidant avec le bord extérieur de l'autre électrode), et le joint périphérique 8 a été réuni à la partie prolongée par l'intermédiaire d'une résine TFE. Entre le séparateur 4 et les électrodes 1, 1', une feuille de carbone souple 30 a été insérée et la partie périphérique (partie prolongée) du séparateur et le joint périphérique 8 ont été réunis par l'intermédiaire d'une résine TFE 40.

Dans le substrat d'électrode composite représenté dans la figure 1, le canal d'écoulement 5 du gaz réactif a été formé par la nervure 7 de l'électrode 1 et la feuille de carbone souple 30 (en fait, la surface de la feuille de carbone souple 30 est égale à celle de l'électrode 1), cependant, dans le substrat d'électrode composite illustré dans la figure 2, le canal d'écoulement 5 du gaz réactif a été formé par la nervure 7 de l'électrode 1, le séparateur 4 et la feuille de carbone souple 30 (en fait, la feuille de carbone souple 30 n'est disposée qu'entre le sommet de la nervure 7 et le séparateur 4).

La figure 3 est une vue oblique du substrat d'électrode composite pourvu du distributeur de gaz qui a des rayures formant le passage d'écoulement ou la distribution du gaz réactif et du joint périphérique selon la présente invention.

La figure 4 présente la situation du même substrat d'électrode composite débarrassé du distributeur de gaz 9 qui a la nervure 7" formant le passage d'écoulement 10 et la résine TFE 40 qui adhérerait au distributeur de gaz 9.

Dans les figures 3 et 4, le substrat d'électrode composite a une construction comprenant le séparateur 4, les deux électrodes 1, 1' qui ont des rainures formant les canaux d'écoulement 5, 5' du gaz réactif avec le réacteur 4 et sont disposées de telle sorte que les canaux d'écoulement 5, 5' ci-dessus du gaz réactif sont perpendiculaires les uns aux autres sur les deux surfaces du séparateur 4, le joint périphérique 8 disposé sur le côté (périphérie) de l'électrode parallèle au canal d'écoulement 5 (ou 5') et le distributeur de gaz 9 disposé sur le côté (périphérie) de l'électrode perpendiculaire au canal d'écoulement 5 (ou 5').

Le séparateur 4 présente une aire superficielle supérieure à celle de l'électrode 1, 1', et comme on le voit dans les figures 3 et 4, il a été prolongé au-delà de la périphérie de l'électrode, et le joint périphérique 8 et le distributeur de gaz 9 ont été réunis à la partie prolongée (le bord extérieur de la partie prolongée du séparateur coïncide avec le bord extérieur du joint périphérique et du distributeur de gaz après jonction).

Le distributeur de gaz 9 qui est réuni à la partie prolongée située au-delà de la périphérie de l'électrode perpendiculaire au canal d'écoulement 5 du gaz réactif est pourvu de rainures formant le passage d'écoulement 10 à l'aide de la nervure 7" et du séparateur, et le joint périphérique qui est réuni à la partie prolongée se situait au-delà de la périphérie de l'électrode parallèle au canal d'écoulement du gaz réactif n'a pas la nervure mentionnée ci-dessus. Bien que la nervure 7" du distributeur

de gaz 9 forme le passage d'écoulement 10 pour distribuer le gaz réactif depuis l'extérieur jusqu'au canal d'écoulement 5 du gaz réactif, il n'est pas nécessaire que la section droite du passage d'écoulement 10 coïncide particulièrement en forme et en dimension avec la section droite du canal d'écoulement 5 et de plus, il n'est pas nécessaire que toutes les ouvertures du canal d'écoulement 5 du gaz réactif ouvrent sur le passage d'écoulement 10. En fait, la configuration en coupe du passage d'écoulement peut être choisie de telle sorte que la quantité nécessaire de l'écoulement gazeux soit maintenue dans le cas où le produit composite est utilisé comme substrat d'électrode pour une pile à combustible.

Entre le séparateur 4 et la nervure 7, on a inséré une feuille de carbone souple 30. De plus, dans les figures 2 à 4, la feuille de carbone souple 30 n'est insérée qu'entre les surfaces de jonction du séparateur 4 et de la nervure 7, et en conséquence, le canal d'écoulement 5 du gaz réactif est imposé par la rainure de l'électrode, le séparateur et la feuille de carbone souple, et de plus, le passage d'écoulement 10 a une forme imposée par les rainures du distributeur de gaz, le séparateur et la résine TFE. Pour faciliter la production, la feuille de carbone souple 30 a la même dimension que l'électrode et elle peut être réunie à la surface entière du séparateur faisant face à l'électrode. A savoir, une telle configuration et dimension de la feuille de carbone souple est englobée dans la portée de l'invention.

Cependant, du point de vue de l'épaisseur du substrat de l'électrode composite, la structure représentée dans les figures 2 à 4 est plus avantageuse que celle qui est représentée dans la figure 1, car l'épaisseur du substrat d'électrode composite de la structure indiquée dans les figures 2 à 4 peut être plus faible que celle de la

structure représentée dans la figure 1 d'où l'épaisseur de la feuille de carbone souple tandis que la structure représentée dans les figures 2 à 4 maintient la même section droite pour le canal d'écoulement du gaz réactif que celle qui est représentée dans la figure 1.

Dans les figures 3 et 4, la partie périphérique (partie prolongée) du séparateur se trouvant au-delà de l'électrode, le joint périphérique 8 et le distributeur de gaz 9 ont été réunis respectivement par l'intermédiaire de la résine TFE 40. Bien que la résine TFE puisse être interposée entre la surface de jonction du joint périphérique et le distributeur de gaz, ces deux étant réunis au même côté du séparateur, cela n'est pas particulièrement nécessaire, car la fuite de gaz ne pose plus en quelconque problème dans le cas où le produit est utilisé en association avec la tubulure extérieure qui est faite de façon à couvrir la partie de jonction mentionnée ci-dessus.

La figure 5 est une figure plane du substrat d'électrode composite pourvu de la tubulure conforme à la présente invention et les figures 6 et 7 sont respectivement les vues en coupe droite prises selon les lignes VI-VI et VII-VII de la figure 5.

Le substrat d'électrode composite pourvu de la tubulure conformément à la présente invention a une construction comprenant les deux électrodes 1, 1' ayant les canaux d'écoulement 5, 5' du gaz réactif, le séparateur 4 situé entre les deux électrodes 1, 1' et les tubulures 2, 2' adjacentes à la périphérie de l'électrode.

Le séparateur 4 a une aire superficielle supérieure à celle des électrodes 1, 1', et comme cela est illustré dans la figure 5, le séparateur a été prolongé au-delà de la périphérie des électrodes 1, 1' et les tubulures 2, 2' sont réunies à la partie ainsi prolongée. Une feuille de carbone souple 30 a été interposée entre le

séparateur et l'électrode et la partie périphérique (partie prolongée) du séparateur qui a été prolongée au-delà de l'électrode, et la tubulure ont été réunie par l'intermédiaire de la résine TFE 40 (voir la figure 8).

5 De plus, on dispose à la partie tubulaire 2 d'un passage d'écoulement 3 pour l'alimentation du gaz réactif qui traverse le séparateur 4 et la tubulure 2. Le passage d'écoulement 3 pour l'alimentation du gaz réactif est (1) relié au canal d'écoulement 5 du gaz réactif fourni  
10 dans l'électrode 1 comprenant la partie de diffusion 6 et la nervure 7 par l'intermédiaire d'un passage d'écoulement 11 du gaz réactif disposé dans la tubulure 2 ou (2) relié directement au canal d'écoulement 5 du gaz réactif disposé dans l'électrode 1, et l'autre électrode 1' est fermée par  
15 la tubulure 2' (voir la figure 7).

Dans la figure 6, le passage d'écoulement 3' fournissant le gaz réactif est (1) relié au canal d'écoulement 5' du gaz réactif disposé dans l'électrode 1' par l'intermédiaire d'un passage d'écoulement 11' du gaz réactif  
20 ménagé dans la tubulure 2' ou (2) relié directement au canal d'écoulement 5' du gaz réactif disposé dans l'électrode 1' et l'autre électrode 1 est fermée par la tubulure 2.

La direction de l'écoulement du gaz réactif est  
25 représentée par les flèches dans les figures 6 et 7.

Le canal d'écoulement 5 du gaz réactif a été imposé par la partie de diffusion gazeuse 6 et la nervure 7 dans l'électrode 1 et le séparateur 4 ou la feuille de carbone souple (indiquée en 30 dans la figure 8) qui a  
30 été réunie au séparateur 4.

Il y a de nombreuses modifications concernant la structure interne de la tubulure et certains exemples de ces modifications sont représentés dans la figure 8. Les figures de gauche de la figure 8 montrent des vues

partielles en coupe droite de celles-ci et les figures de droite montrent des projections horizontales partielles de ces modifications.

Dans la figure 8, (1) on représente la construction dans laquelle la tubulure a été divisée en trois parties 21, 22 et 23 et la nervure 7 de l'une des électrodes a une construction qui pénètre un peu (par exemple en 7''') sous la partie 21 de la tubulure. De plus, le bord intérieur de la tubulure 22 est indiqué par 22'. Les deux parties 21 et 22 de tubulure, 22 et le séparateur 4 et 23 et le séparateur 4 sont réunies mutuellement avec la résine TFE comme cela est représenté par 40 dans (1) de la figure 8, respectivement.

Dans la figure 8, (2) représente la situation dans laquelle les parties tubulaires 21 et 22 de (1) ont été mises sous forme d'un seul corps et la tubulure comprend les deux parties 21 et 23, et la nervure 7 se termine dans le même plan 7''' que la surface du bord de la partie de diffusion gazeuse 6. De plus, la surface correspondant au bord intérieur 22' de (1) est représentée par 21" dans (2).

Dans la figure 8, (3) et (4) montrent la structure dans laquelle l'une des électrodes a été prolongée à l'une et l'autre extrémités (indiquées par 1") du passage d'écoulement 3 pour fournir le gaz réactif et entre en contact avec le bord intérieur de la partie tubulaire 21.

Dans tous les cas, la tubulure et le séparateur ont été réunis par l'intermédiaire de résine TFE insérée entre eux. De plus, les structures représentées dans la figure 8 n'indiquent respectivement que des exemples et la structure interne de la tubulure peut prendre différents modes autres que ceux qui sont illustrés dans la figure 8.

Chacune des matières utilisées pour produire le substrat d'électrode composite pour une pile à combustible

conforme à la présente invention va maintenant être davantage expliquée.

L'électrode utilisée pour produire le substrat d'électrode composite conforme à la présente invention  
5 comprend une matière poreuse et carbonée qui présente de préférence les propriétés suivantes après calcination à une température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.

Densité en vrac moyenne de 0,3 à 0,9 g/ml,  
10 Perméabilité aux gaz d'au moins 200 ml/cm<sup>2</sup>.heure.mmAq,  
Résistance électrique ne dépassant pas 200 mΩ.cm.

Les matières suivantes sont utilisées comme matières pour l'électrode du substrat d'électrode composite conforme à la présente invention.

15 (1) Une matière préparée par moulage d'un mélange de fibres de carbone courtes, d'un liant et d'une substance granulaire organique à haute température et sous pression (voir demande de brevet japonais publiée avant examen N°59-68170 (1984)). En particulier, la matière obtenue par moulage  
20 d'un mélange comprenant 20 à 60 % en poids de fibres de carbone courtes ne dépassant pas 2 mm de longueur, 20 à 50 % en poids d'une résine phénolique et 20 à 50 % en poids d'une substance granulaire organique (un régulateur de micropore) dans des conditions comprenant une température de moulage de 100 à 180°C, une pression de moulage  
25 de 2 à 100 kgf/cm<sup>2</sup>G (2 à 100 10<sup>5</sup>N/m<sup>2</sup>), la pression étant maintenue pendant 1 à 60 minutes.

(2) Une matière préparée par calcination de la matière moulée obtenue dans le point (1) ci-dessus, à une température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou  
30 dans une atmosphère inerte.

De plus, comme matière de l'électrode d'un substrat d'électrode composite représenté dans la figure 1 et dans les figures 5 à 8 (à savoir la matière de l'élec-

trode qui a été pourvue de nervues avant d'être réunie à la feuille de carbone souple), on utilise les matières suivantes :

- (3) Un produit moulé comprenant la partie de diffusion gazeuse formée d'une feuille de papier (par exemple voir la publication de brevet japonais N° 53-18603 (1978)) préparée par imprégnation d'une feuille de papier fabriquée selon un procédé de papeterie, à partir d'un mélange de fibres de carbone dont la longueur ne dépasse pas 20 mm, d'au moins une sorte de fibres organiques choisies parmi une pulpe, des fibres de cellulose régénérées et des fibres polyacrylonitrile, etc, et d'un liant de papeterie (fibre d'alcool polyvinylique, etc) avec une solution d'une résine phénolique et la nervure formée à l'aide de la matière décrite dans le point (1) mentionné plus haut, et

- (4) Un produit obtenu par calcination du produit moulé obtenu dans le point (3) ci-dessus à une température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.

Le séparateur carboné et compact utilisé dans le substrat d'électrode composite conforme à la présente invention comprend de préférence la matière ayant les propriétés suivantes :

- Densité en vrac moyenne d'au moins 1,40 g/ml, Perméabilité aux gaz ne dépassant pas  $10^{-6}$  ml/cm<sup>2</sup>.heure.mmAq, Résistance électrique ne dépassant pas 10 mΩ.cm et l'épaisseur de la matière ne dépasse pas de préférence 2 mm.

- De plus, comme matière du séparateur, il est préférable d'utiliser une plaque de carbone compact dont le retrait à la calcination ne dépasse pas 0,2 % dans le cas de sa calcination à 2000°C.

De plus, le séparateur a généralement la forme

d'une plaque et la surface d'une face de celle-ci est supérieure à la surface d'un côté de l'électrode, cependant, lors de l'étape telle qu'elle sera décrite plus loin, dans laquelle la matière du séparateur et la matière  
5 de l'électrode sont réunies, la surface de la première peut être identique à celle de la dernière.

La matière du joint périphérique, du distributeur de gaz et de la tubulure utilisée dans le substrat d'électrode composite conformément à la présente invention,  
10 est de préférence la matière carbonée compacte ayant les propriétés suivantes :

Densité en vrac moyenne d'au moins 1,40 g/ml,  
Perméabilité aux gaz ne dépassant pas  $10^{-4}$  ml/cm<sup>2</sup>.heure.  
mmAq, et

15 la différence entre les coefficients de dilatation thermique de cette matière et de celle du séparateur ne dépassent pas  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

En particulier, la matière mentionnée ci-dessus est de préférence une matière soumise à une calcination  
20 à une température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.

De plus, la matière du joint périphérique, du distributeur de gaz et de la tubulure est de préférence la matière carbonée compacte dont le taux de retrait à  
25 la calcination ne dépasse pas 0,2 % après calcination à 2000°C.

Ainsi que cela est décrit plus haut, comme le joint périphérique, le distributeur de gaz et la tubulure ayant les propriétés physiques mentionnées plus haut ont  
30 été tous réunis au séparateur par l'intermédiaire de la résine TFE, l'importance de la fuite de gaz à travers le joint périphérique, le distributeur de gaz et la tubulure comprenant les parties de jonction de ceux-ci est principalement soumise à la diffusion gazeuse et elle n'est

plus autant influencée par la pression du gaz réactif. Cependant, dans le cas où la quantité de la fuite de gaz sous la différence de pression de 500 mmAq est représentée par la quantité de fuite de gaz à travers la longueur

5 périphérique de la partie jointive par unité de temps, à savoir [quantité de fuite de gaz/(longueur du côté de la périphérie).(différence de pression)], la quantité ne dépasse pas de préférence  $10^{-2}$  ml/cm.heure.mmAq.

Lors de la production du substrat d'électrode composite conforme à la présente invention, la résine TFE

10 utilisée pour réunir le joint périphérique, le distributeur de gaz et la tubulure à la partie prolongée du séparateur est la même que celle qui est utilisée pour réunir les matières carbonées mentionnées plus haut de façon générale

15 les unes aux autres.

Dans la production du substrat d'électrode composite conforme à la présente invention, la résine TFE mentionnée ci-dessus est utilisée sous forme d'une feuille d'environ 50 microns d'épaisseur ou d'une dispersion con-

20 tenant environ 60 % en poids de la résine TFE. Une petite quantité d'un agent tensio-actif peut être ajoutée à la dispersion ci-dessus.

De plus, la dispersion ci-dessus de résine TFE mélangée au noir de carbone fortement électroconducteur

25 mentionné plus haut est mise en oeuvre.

En tant que feuille de carbone souple utilisée pour réunir l'électrode et le séparateur dans le substrat d'électrode composite conforme à la présente invention, il est préférable de mettre en oeuvre une feuille de

30 graphite souple dont l'épaisseur ne dépasse pas 1 mm, qui a été préparée par compression des particules de graphite expansé obtenues par la soumission des particules de graphite dont le diamètre ne dépasse pas 5 mm à un traitement par un acide et chauffage ultérieur des parti-

culés ainsi traitées à l'acide, qui présente une densité en vrac de 1,0 à 1,5 g/ml et un taux d'effort de compression (à savoir le taux de l'effort sous une charge de compression de 1 kgf/cm<sup>2</sup>) ne dépassant pas  $0,35 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/kgf ( $0,35 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/N) et présente une flexibilité telle que la feuille n'est pas brisée dans le cas où elle est pliée selon un rayon de courbure de 20 mm ; parmi les feuilles de graphite souples commercialisées, le GRAFOIL (marque déposée) fabriqué par U.C.C. constitue un exemple convenable.

On produit la feuille de carbone souple utilisée également selon la présente invention en mélangeant des fibres de carbone dont la longueur moyenne est d'au moins 1 mm avec un liant représentant au moins 10 % de la teneur en carbone, par exemple en versant le liant ci-dessus dans la matrice des fibres de carbone ci-dessus, en moulant la matière composite ainsi obtenue par chauffage sous une pression et en calcinant la matière ainsi moulée à une température d'au moins 850°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte. La feuille de carbone souple ainsi produite a une épaisseur ne dépassant pas 1 mm, une densité en vrac de 0,2 à 1,3 g/ml et un taux d'effort de compression ne dépassant pas  $2,0 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/kgf ( $2,0 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>/N), dans laquelle les morceaux de carbone dérivés du liant mentionné ci-dessus ont été dispersés dans la matrice des fibres de carbone et retiennent un grand nombre des fibres de carbone et les fibres de carbone ont été réunies aux morceaux de carbone mentionnés plus haut de façon à glisser librement entre ceux-ci.

La feuille de carbone souple mentionnée ci-dessus a une flexibilité telle que cette feuille n'est pas brisée lorsqu'elle est pliée selon un rayon de courbure de 10 mm.

L'adhésif utilisé sur chacune des surfaces de

jonction lorsque la matière d'électrode mentionnée ci-dessus est réunie à la matière du séparateur par l'intermédiaire de la feuille de carbone souple, peut être un adhésif utilisé de façon générale pour joindre des matières carbonées les unes aux autres, cependant, il est  
5 préférable d'utiliser à ce propos une résine thermodurcissable choisie en particulier parmi des résines phénoliques, des résines époxy, des résines de type furanne, etc.

Bien que l'épaisseur de la couche d'adhésif ne  
10 soit pas particulièrement limitée, il est préférable d'appliquer uniformément l'adhésif en une épaisseur ne dépassant pas généralement 0,5 mm.

La jonction de la matière de l'électrode et de la matière du séparateur à l'aide de l'adhésif mentionné  
15 plus haut peut être effectuée à une température de 100 à 180°C sous une pression de compression de 1 à 50 kgf/cm<sup>2</sup>G (1 à 50.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>) pendant une durée de compression de 1 à 120 minutes.

On réunit la partie électrode et le séparateur  
20 du substrat d'électrode composite selon la présente invention représenté dans la figure 1 et dans les figures 5 à 8 en créant d'abord les rainures formant les canaux d'écoulement du gaz réactif dans la matière de l'électrode, en réunissant chacune des matières d'électrode sur les  
25 deux surfaces du séparateur par l'intermédiaire de la feuille de carbone souple, de préférence de telle sorte que les canaux d'écoulement du gaz réactif dans l'une des électrodes soient perpendiculaires à ceux de l'autre électrode et en calcinant les matières ainsi composées à une  
30 température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.

De plus, la jonction de la matière de l'électrode et de la matière du séparateur dans le substrat d'électrode composite représenté dans les figures 2 à 4 et la formation

des rainures peut être effectuée de la façon suivante.

On fait adhérer la feuille de carbone souple à la matière de l'électrode en forme de plaque en utilisant l'adhésif et les conditions de collage mentionnées ci-dessus, puis on soumet à un découpage la surface de la feuille collée à la matière de l'électrode pour faire la rainure de dimension donnée afin de former le canal d'écoulement du gaz réactif dans l'électrode. Une telle coupe peut être effectuée avec un moyen laissé au choix, par exemple elle est effectuée avec une lame diamant.

On applique l'adhésif sur la surface de la feuille de carbone souple restant encore sur les deux matières d'électrode après la coupe, et l'on réunit respectivement les deux matières d'électrode ainsi traitées aux deux surfaces du séparateur selon la même méthode que celle que l'on a utilisée pour réunir la matière d'électrode et la feuille de carbone souple, de telle sorte que les canaux d'écoulement du gaz réactif dans l'une des électrodes soient perpendiculaires à ceux de l'autre électrode. Ensuite, les matières ainsi composées sont calcinées à une température d'au moins environ 800°C sous une pression réduire et/ou dans une atmosphère inerte. De plus, la carbonisation des matières ainsi composées peut également être réalisée par la calcination des matières composées dans les mêmes conditions que celles qui sont utilisées dans la calcination de chaque matière avant le procédé de découpage mentionné plus haut, à savoir par réalisation de la calcination à deux reprises.

Après jonction de la matière d'électrode et de la matière du séparateur et calcination des matières ainsi réunies, dans le cas où l'électrode et le séparateur ont la même dimension (à savoir la partie du séparateur se prolongeant au-delà de l'électrode n'est pas fournie sur celui-ci), les parties de matière d'électrode et de la

feuille de carbone souple faisant face à la partie prolongée du séparateur devant être réunies ensuite sont découpées, exposant ainsi la surface de jonction (partie se prolongeant au-delà de l'électrode) du séparateur devant  
5 être réunies au joint périphérique, au distributeur de gaz et à la tubulure. Ensuite, une feuille (ou une dispersion) de la résine TFE est insérée (ou appliquée sur les surfaces en question) entre la partie prolongée du séparateur ainsi exposé ou préalablement ménagée et la  
10 surface du joint périphérique, du distributeur de gaz et de la tubulure, puis les matières ainsi composées sont réunies sous pression par chauffage sous une pression d'au moins  $1 \text{ kgf/cm}^2 \text{G}$  ( $10^5 \text{ N/m}^2$ ) et à une température inférieure de  $50^\circ\text{C}$  au point de fusion de la température  
15 de TFE, pendant une durée d'au moins 10 secondes.

De plus, dans le cas de la production du substrat d'électrode composite représentée dans les figures 1 à 4, deux joints périphériques dépourvus de rainures formant le canal d'écoulement du gaz réactif sont réunis sur la  
20 partie prolongée du séparateur mentionné plus haut tout en étant adjacents au côté de l'électrode qui est parallèle au canal d'écoulement du gaz réactif, par l'intermédiaire de la couche de résine TFE comme cela a été indiqué plus haut.

25 Dans le cas de la production du substrat d'électrode composite représenté dans les figures 3 et 4, en plus de ce qui précède, le distributeur de gaz pourvu de la rainure formant le passage de l'écoulement pour distribuer le gaz réactif disposé sur la périphérie (côté) perpendiculaire aux canaux d'écoulement du gaz réactif dans  
30 l'électrode mentionnée plus haut, est réuni à la partie prolongée du séparateur par l'intermédiaire d'une couche de résine TFE telle qu'elle a été décrite plus haut.

La rainure du distributeur de gaz représentée

dans les figures 3 et 4 peut être fournie au préalable par découpe selon une dimension désirée à l'aide d'un moyen quelconque selon la méthode décrite dans le cas d'une électrode comprenant une matière carbonée poreuse.

- 5 De plus, on peut faire adhérer par fusion au préalable la résine TFE au joint périphérique et au distributeur de gaz.

- De plus, pour obtenir la structure de l'électrode représentée dans les figures 2 à 4, diverses méthodes modifiées peuvent être envisagées. Par exemple, après avoir formé la rainure en découpant la matière de l'électrode, on réunit la feuille de carbone souple uniquement à la surface du sommet de la nervure ainsi formée, etc. Cependant, il est beaucoup plus pratique d'effectuer le traitement de découpage après avoir collé la feuille de carbone souple à la matière d'électrode qui n'a pas été encore soumise à un découpage.
- 10
- 15

- Pour préparer en pratique le substrat d'électrode composite un peu différent de ceux qui sont représentés dans les figures 3 et 4, par exemple pour obtenir le produit ayant une construction dans laquelle la feuille de carbone souple colle à la surface entière du séparateur mentionné plus haut, on fait d'abord adhérer la feuille de carbone souple au séparateur et ensuite on réunit l'électrode carbonée et poreuse pourvue de la rainure obtenue par coupe ou moulage au séparateur par l'intermédiaire de la feuille de carbone souple, et diverses autres méthodes modifiées peuvent être entreprises.
- 20
- 25

- De plus, le trou 3 qui devient le passage de l'écoulement 3 pour introduire les gaz réactifs dans la tubulure (représenté dans les figures 5 à 8) peut être ouvert lors d'une quelconque étape du procédé et par exemple, il peut être ouvert par un moyen convenable avant ou après jonction de chaque tubulure au séparateur.
- 30

Evidemment, il est préférable de fournir convenablement un passage d'écoulement 11 pour relier le trou 3 mentionné plus haut au canal d'écoulement 5 de l'électrode avant de réunir la tubulure au séparateur.

5           Comme dans le substrat d'électrode composite ainsi obtenu représenté dans les figures 1 à 8, l'électrode et le séparateur ont été réunis en un seul corps par une feuille de carbone souple, et que le distributeur de gaz, le joint périphérique et la tubulure ont été réunis au séparateur en un seul corps, le substrat d'électrode  
10 composite ainsi obtenu est excellent du point de vue de la résistance à l'acide phosphorique et de la résistance aux fuites de gaz et il convient particulièrement comme substrat d'électrode pour une pile à combustible du type à  
15 acide phosphorique.

A savoir, comme dans le substrat d'électrode composite pour des piles à combustible conformes à la présente invention (représenté dans les figures 1 à 4), le joint périphérique sur un côté de l'électrode parallèle  
20 aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, est réuni au substrat et mis sous forme d'un seul corps, il n'est pas nécessaire évidemment de fournir le joint périphérique spécial sur celui-ci que l'on considérerait comme étant nécessaire pour empêcher la fuite du gaz réactif  
25 par le côté de la pile.

De plus, dans le substrat d'électrode composite représenté dans les figures 1 et 2, puisque les joints périphériques ont été disposés régulièrement et réunis autour du substrat d'électrode en forme de plaque mince  
30 tout en maintenant alternativement le séparateur dans les deux côtés, on observe un effet de renforcement avec une telle construction et il en résulte que le substrat d'électrode composite ainsi mentionné est excellent lors de la manipulation au moment de la production de la pile à com-

bustible.

De plus, dans le substrat d'électrode composite représenté dans les figures 3 et 4, comme le joint périphérique et le distributeur de gaz tous deux formés de la même matière sont disposés selon des positions opposées par rapport au séparateur et que le coefficient de dilatation thermique de la couche supérieure coïncide avec celui de la couche inférieure, la tension thermique entre le séparateur et le joint périphérique et la tension thermique entre le séparateur et le distributeur de gaz deviennent les mêmes, le gauchissement et la distorsion au moment de la production du substrat d'électrode composite sont réduits, cet effet s'ajoutant à celui qui est obtenu par l'interposition de la feuille de carbone souple entre les surfaces de jonction de l'électrode et du séparateur.

De plus, comme dans la région périphérique du substrat d'électrode en forme de plaque mince, le joint périphérique et le distributeur de gaz ont été disposés et joints face à face sur les deux surfaces du séparateur maintenant ainsi celui-ci, une telle structure a un effet de renforcement et il en résulte que le substrat d'électrode composite conforme à la présente invention est tout à fait excellent lors de la manipulation pendant la production de la pile à combustible.

De plus, dans le substrat d'électrode composite pourvu de la tubulure pour une pile à combustible conforme à la présente invention (illustré dans les figures 5 à 8), comme la tubulure a été réunie au substrat en un seul corps, il est possible d'introduire et de décharger le gaz nécessaire dans toute la pile à combustible par l'intermédiaire de chacune de sections de tubulure de la pile à combustible empilée dans le cas de la simple introduction du gaz réactif, etc, dans la tubulure, et en conséquence, il n'est pas nécessaire évidemment de disposer

de la tubulure extérieure pour l'introduction et la décharge du gaz réactif etc qui est considérée comme étant nécessaire dans la pile à combustible ordinaire.

De plus, comme la tubulure a été régulièrement  
5 disposée et assemblée autour du substrat d'électrode en forme de plaque mince, une telle structure a un effet de renforcement et il en résulte que le substrat d'électrode composite avec la tubulure est excellent lors de la manipulation pendant la production de la pile à combustible.

10 De plus, dans le substrat d'électrode composite représenté dans les figures 2 à 4, comme la feuille de carbone souple interposée entre les surfaces de jonction de l'électrode et du séparateur comme matière tampon, n'a été disposée que sur la surface de jonction (sommet) de la  
15 nervure, l'épaisseur de la feuille de carbone souple peut être utilisée comme hauteur efficace de la nervure de l'électrode. A savoir, par rapport à un substrat d'électrode dans lequel la feuille de carbone souple a été disposée sur la surface totale entre le séparateur et l'élec-  
20 trode, l'épaisseur d'une feuille du substrat d'électrode (généralement 3,8 à 4 mm) peut être réduite de 0,3 à 0,5 mm (en d'autres termes 7 à 13 %), tandis que la même section droite du canal d'écoulement du gaz réactif est maintenue.

La présente invention est davantage expliquée  
25 en référence aux exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1.

Après insertion d'une feuille de résine tétrafluoroéthylène (fabriquée par NICHIAS Co., Ltd.) épaisse  
de 50 microns entre une matière carbonée (fabriquée par  
30 TOKAI Carbon Co., Ltd. ayant une densité en vrac de 1,85 g/ml) de 300 mm de largeur, 25 mm de longueur et 2 mm d'épaisseur et une matière carbonée (fabriquée par SHOWA DENKO Co., Ltd., ayant une densité en vrac de 1,50 g/ml) de 300 mm de largeur, 300 mm de longueur et 0,8 mm d'épais-

seur, et après chauffage des matières ainsi composées à 350°C, les matières ainsi chauffées ont été réunies sous pression à la même température sous une pression de 50 kgf/cm<sup>2</sup>G (50.10<sup>5</sup>N/m<sup>2</sup>) pendant 5 minutes. Ensuite, les  
5 matières ainsi comprimées à chaud ont été refroidies à la température ambiante sous pression normale.

Afin de déterminer la force de l'adhérence du produit ainsi obtenu, un appareil a été fixé sur les deux côtés du matériau composite carboné à l'aide d'une résine  
10 époxy et le système a été soumis à une traction dans la direction perpendiculaire à la surface du matériau composite carboné. Lors de l'application d'une force de 90 kgf/cm<sup>2</sup> (90.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>), la feuille de la résine TFE n'a pas été exfoliée et la partie collée de la résine époxy  
15 a été brisée. A partir de ces résultats, on a supposé que la force d'adhérence due à la résine TFE n'était pas inférieure à 90 kgf/cm<sup>2</sup> (90.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>).

#### Exemple 2.

Après application d'une dispersion de résine  
20 tétrafluoroéthylène (fabriquée par MITSUI Fluorochemical Co., Ltd.) sur chaque surface devant être réunie des deux mêmes matières carbonées que celles qui sont utilisées dans l'exemple 1 et séchage de la dispersion ainsi appliquée, les surfaces ainsi revêtues de dispersion ont été combinées.  
25 Après chauffage à 350°C des matières carbonées ainsi composées, les matières ainsi chauffées ont été réunies sous pression pendant 5 minutes sous une pression de 50 kgf/cm<sup>2</sup>G (50.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>) à la même température, puis refroidies à la température ambiante sous la même pression.

30 En déterminant la force d'adhérence selon la procédure de l'exemple 1, on a obtenu les mêmes résultats que dans l'exemple 1.

#### Exemple 3.

Après préparation d'une série de matériaux compo-

sites réunis à l'aide du mélange de la même dispersion de résine tétrafluoroéthylène que celle qui est utilisée dans l'exemple 2 et de noir de carbone (fabriqué par CABOT Co.) avec différents rapports de mélange, la résistance spécifique des couches jointives ainsi préparées a été déterminée et les résultats indiqués ci-après, le poids de la résine TFE étant représenté par la teneur en solides de TFE dans la dispersion.

|    | Rapport pondéral de la résine TFE<br>au noir de carbone | Résistance spécifique<br>( $\Omega$ cm) |
|----|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|    | 1:8                                                     | 2,4                                     |
|    | 1:4                                                     | 2,6                                     |
|    | 1:1                                                     | 3,5                                     |
|    | 3:1                                                     | 4,7                                     |
| 15 | 6:1                                                     | 40                                      |

#### Exemple 4.

Un mélange de dispersion d'une résine tétrafluoroéthylène et de noir de carbone (le rapport de mélange étant de 3/1) utilisé dans l'exemple 3 a été appliqué sur chacune des surfaces de jonction des deux mêmes matières carbonées (ayant les mêmes dimensions) que celles qui étaient utilisées dans l'exemple 1, puis la dispersion du mélange ainsi appliqué a été séchée.

Après combinaison des matières carbonées ainsi traitées et chauffage des matières composées à 350°C, celles-ci ont été réunies sous pression pendant 5 minutes à la même température sous une pression de 50 kgf/cm<sup>2</sup>G (50.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>), puis refroidies à la température ambiante sous la même pression.

La force d'adhérence du produit ainsi obtenu due à la résine TFE mélangée à du noir de carbone, a été déterminée selon la procédure de l'exemple 1. Les résultats étaient tout à fait identiques à ceux de l'exemple 1.

En conséquence, on a supposé que la force d'adhé-

rence due à la résine TFE mélangée à du noir de carbone n'était pas inférieure à  $90 \text{ kgf/cm}^2$  ( $90 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ).

Exemple 5.

5-1 : Matière de l'électrode :

- 5                   Après mélange de 35 % en poids de fibres courtes de carbone (fabriquées par KUREHA KAGAKU KOGYO Co., Ltd., sous la dénomination commerciale de M-204S, ayant un diamètre moyen de 14 microns et une longueur moyenne de 400 microns), 30 % en poids d'une résine phénolique
- 10 (ASAHI-YUKIZAI Co. Ltd., sous la dénomination commerciale de RM-210) et 35 % en poids de granulés d'alcool polyvinylique (fabriqué par NIHON GOSEI KAGAKU KOGYO Co., Ltd. ayant un diamètre moyen de 180 microns), le mélange a été introduit dans un moule métallique approprié et moulé
- 15 dans les conditions comprenant une température de moulage de  $135^\circ\text{C}$ , une pression de moulage de  $35 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $35 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ) et une durée de maintien de la pression de 20 minutes pour obtenir une matière d'électrode nervurée, large de 600 mm, longue de 720 mm et épaisse de 1,5 mm. L'épaisseur
- 20 de la nervure et l'épaisseur de la partie de diffusion gazeuse de celle-ci était de 1,0 mm et 0,5 mm respectivement.

5-2 : Matière du séparateur :

- Une plaque de carbone compacte épaisse de 0,8 mm
- 25 (fabriquée par SHOWA DENKO Co., Ltd.) a été découpée en pièces de 720 mm de long sur 720 mm de large pour fournir la matière du séparateur.

5-3 : Joints périphériques :

- Une plaque de carbone compacte ayant une densité
- 30 en vrac de 1,85 g/ml et une épaisseur de 1,5 mm (fabriquée par TOKAI Carbon Co., Ltd.) a été découpée en quatre morceaux de 60 mm de large sur 720 mm de long pour obtenir les joints périphériques.

5-4 : Résine tétrafluoroéthylène :

Une feuille de TEFLON (marque déposée) (fabriquée par NICHIAS Co., Ltd. de 0,05 mm d'épaisseur) a été utilisée comme feuille de résine fluorocarbonée.

5-5 : Feuille de carbone souple :

- 5 Une feuille de GRAFOIL (marque déposée) (fabriquée par U.C.C., ayant une densité en vrac de 1,10 g/ml et une épaisseur de 0,13 mm a été convenablement découpée en fonction de la dimension de la surface de jonction.

- Après application de l'adhésif de la série des  
10 résines phénoliques sur les deux surfaces de la matière du séparateur et sur l'une des faces de la feuille de GRAFOIL, l'adhésif ainsi appliqué a été séché et les deux matières réunies à une température de 135°C sous une pression de 10 kgf/cm<sup>2</sup>G ( $10^4$  N/m<sup>2</sup>) pendant 20 minutes.

- 15 Ensuite, le même adhésif a été appliqué sur la surface de GRAFOIL de la matière de séparateur ainsi assemblée et séchée, et de la même manière, le même adhésif a été appliqué sur la surface des nervures de la matière de l'électrode et séché. Ensuite, la matière du séparateur  
20 assemblée ainsi traitée et la matière de l'électrode ont été réunies à 135°C sous une pression de 10 kgf/cm<sup>2</sup>G ( $10^4$  N/m<sup>2</sup>) pendant 20 minutes et les matières ainsi collées ont été calcinées à 2000°C sous une pression réduite de 1 Torr et dans une atmosphère inerte.

- 25 Ensuite, la feuille de TEFLON a été insérée entre le joint périphérique et le séparateur et les matières ainsi combinées ont été réunies sous pression par un collage par fusion du TEFLON à 360°C sous une pression de 20 kgf/cm<sup>2</sup>G ( $2.10^4$  N/m<sup>2</sup>).

- 30 Afin de déterminer la force d'adhérence de la surface ainsi réunie par pression par collage par fusion, on a collé le specimen à un appareil de mesure à l'aide d'un adhésif de la série des résines époxy et effectué un test de traction. Comme l'exfoliation n'est pas apparue

à la partie de jonction de la feuille de TEFLON et s'est manifestée à la partie de jonction de l'adhésif appartenant à la série des résines époxy, on a supposé que la force d'adhérence n'était pas inférieure à  $90 \text{ kgf/cm}^2$  ( $90 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ). Une force d'adhérence aussi importante d'au moins  $90 \text{ kgf/cm}^2$  ( $90 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ) est 30 fois supérieure à la valeur de la force d'adhérence de  $3 \text{ kgf/cm}^2$  ( $3 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ) obtenue dans le cas où des matières carbonées sont collées avec un adhésif du type en solution d'une résine thermodurcissable classique.

Exemple 6.

On a remplacé la feuille de TEFLON de l'exemple 5 par une dispersion de TEFLON (fabriquée par MITSUI Fluorochemical Co., Ltd., dénommée par la suite PTFE, une solution aqueuse contenant 60 % en poids du TEFLON), qu'on a appliquée uniformément sur la surface de jonction du joint périphérique et du séparateur et séché à l'air. Ensuite, les matières ont été réunies sous pression par collage par fusion du TEFLON sous une pression de  $20 \text{ kgf/cm}^2$  ( $20 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ) à  $360^\circ\text{C}$ . La force d'adhérence du produit était la même que celle qui était obtenue dans l'exemple 5.

Exemple 7.

7-1 : Matière de l'électrode :

On a utilisé comme matière d'électrode deux morceaux de matière carbonée et poreuse en forme de plaque (fabriqué par KUREHA KAGAKU KOGYO Co., Ltd. sous la dénomination commerciale de KES-400, de 650 mm de large, 690 mm de long et 1,47 mm d'épaisseur).

7-2 : Matière du séparateur :

Une plaque de carbone compact (fabriquée par SHOWA DENKO Co., Ltd., sous la dénomination de SG-2, de 0,6 mm d'épaisseur) a été découpée en morceaux de 690 mm de largeur et de longueur respectivement, et le morceau

ainsi obtenu a été utilisé comme matière du séparateur.

7-3 : Joints périphériques :

Une plaque de carbone compacte (fabriquée par TOKAI Carbon Co. Ltd. ayant une densité en vrac de 1,85 g/ml et une épaisseur de 1,5 mm) a été débitée en quatre morceaux de 690 mm de long et 20 mm de large, et les quatre morceaux ainsi préparés ont été utilisés comme joints périphériques.

7-4 : Résine tétrafluoroéthylène :

Une feuille de TEFLON (marque déposée) utilisée dans l'exemple 5 a été débitée en quatre morceaux ayant la dimension correspondant à la dimension (largeur et longueur) du joint périphérique, et les quatre morceaux ainsi préparés ont été utilisés comme feuille de résine TFE.

7-5 : Feuille de carbone souple :

Du GRAFOIL (marque déposée) utilisé dans l'exemple 5 a été débité en deux morceaux dont les dimensions correspondaient à celles de la surface de jonction, et les deux morceaux ont été utilisés comme feuille de carbone souple.

Après application d'un adhésif de la série des résines phénoliques sur une surface de chacune des deux matières d'électrode et sur une surface de chacune des deux feuilles de GRAFOIL (marque déposée), les matières ainsi traitées ont été séchées et réunies sous pression à 140°C, sous une pression de 10 kgf/cm<sup>2</sup>G (10<sup>4</sup> N/m<sup>2</sup>), la pression étant maintenue pendant 20 minutes.

Ensuite, un grand nombre de rainures ayant une section droite rectangulaire de 2 mm de largeur sur 1 mm de profondeur ont été découpées au diamant parallèlement les unes aux autres, à des intervalles de 4 mm sur la surface de chacune des électrodes, surface sur laquelle la feuille de GRAFOIL avait été collée au préalable.

Ensuite, on a appliqué et séché l'adhésif mentionné plus haut sur la surface de GRAFOIL (marque déposée) restant sur le sommet de la nervure formant la rainure du corps ainsi traité.

5 De la même façon que ci-dessus, l'adhésif mentionné plus haut a été appliqué sur les surfaces du séparateur et séché. Ensuite, les surfaces de GRAFOIL (marque déposée) restantes respectives des deux électrodes ont été réunies aux deux surfaces du séparateur de telle sorte  
10 que le grand nombre de rainures mutuellement parallèles de l'une des électrodes était perpendiculaire aux rainures de l'autre électrode, dans des conditions comprenant une température de jonction de  $140^{\circ}\text{C}$ , une pression de jonction de  $10 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $10^4 \text{ N/m}^2$ ) et une durée de maintien de la  
15 pression de 20 minutes. Les matières ainsi réunies ont ensuite été calcinées à  $2000^{\circ}\text{C}$  sous une pression réduite de 1 Torr, dans une atmosphère inerte.

Après calcination des matières assemblées, la partie de l'électrode faisant face à la partie prolongée  
20 du séparateur devant être réunie au joint périphérique a été découpée pour exposer la surface de jonction (partie prolongée) du séparateur devant être réunie au joint périphérique, et la feuille de TEFLON (marque déposée) a été interposée entre les surfaces de jonction du joint péri-  
25 phérique et du séparateur. Ensuite, les deux matières ont été réunies sous pression par collage par fusion de la résine à  $350^{\circ}\text{C}$  sous une pression de  $20 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $20 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ), la pression étant maintenue pendant 20 minutes.

Conformément aux procédures mentionnées plus  
30 haut, on a obtenu un substrat d'électrode composite de 3,8 mm d'épaisseur.

En mesurant la force d'adhérence de la surface ainsi réunie par pression par collage par fusion du substrat d'électrode composite ainsi produit selon la procé-

de dure décrite dans l'exemple 1, on a obtenu les mêmes résultats que dans l'exemple 1 et donc, on a supposé que la force d'adhérence n'était pas inférieure à  $90 \text{ kgf/cm}^2$  ( $10 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ).

- 5                    En conséquence, on peut dire que le substrat d'électrode composite ainsi obtenu peut être utilisé réellement comme substrat d'électrode pour une pile à combustible.

Exemple 8.

- 10                    Un substrat d'électrode composite a été préparé selon la procédure de l'exemple 7 si ce n'est que la feuille de carbone flexible suivante a été utilisée à la place de la feuille de GRAFOIL (marque déposée) de l'exemple 7.

- 15                    A savoir, après dispersion de 7 parties en poids de fibres de carbone (fabriquées par KUREHA KAGAKU KOGYO Co., Ltd. par calcination de fibres de brai isotrope à  $2000^\circ\text{C}$ , sous la dénomination commerciale C 206S, de 6 mm de longueur et de 14 à 16 microns de diamètre) et de 1  
20 partie en poids de fibres d'alcool polyvinylique (fabriqué par KURARE Co., Ltd. sous la dénomination commerciale déposée de KURARE VINYLON<sup>(R)</sup> VBP 105-2, 3 mm de long) dans de l'eau et fabrication de feuilles de papier à l'aide d'une machine à papier ordinaire, la feuille de papier de  
25 carbone ainsi fabriquée a été séchée puis imprégnée d'une solution méthanolique à 20 % d'une résine phénolique. Après élimination par séchage du solvant de la feuille de papier carboné ainsi imprégnée, la feuille de papier de carbone a été façonnée thermiquement dans un moule métallique à  
30  $130^\circ\text{C}$  sous une pression de  $10 \text{ kgf/cm}^2$  ( $10^4 \text{ N/cm}^2$ ) pendant 20 minutes, puis la feuille de papier ainsi façonnée a été calcinée à  $2000^\circ\text{C}$  sous une pression réduite de 1 Torr et dans une atmosphère inerte pour obtenir une feuille en forme de plaque mince de 0,3 mm d'épaisseur. La feuille

ainsi obtenue avait une densité en vrac de 0,4 g/ml, un  
taux d'effort de compression de  $8 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{kgf}$  ( $8 \cdot 10^{-7}$   
 $\text{m}^2/\text{N}$ ) et une flexibilité de 5,3 mm représentée par un  
rayon de courbure. De même que dans l'exemple 7, la feuille  
5 a été convenablement débitée en deux morceaux, chacun de  
ceux-ci ayant les dimensions correspondant à celles de la  
surface de jonction avec la matière de l'électrode.

En utilisant la feuille de carbone flexible  
ainsi préparée à la place de la feuille de GRAFOIL (marque  
10 déposée) de l'exemple 7, on l'a réunie à l'électrode dans  
des conditions de  $130^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $10^4 \text{ N/m}^2$ ), la durée  
de maintien de la pression étant de 20 minutes.

Ensuite, de même que dans l'exemple 7, après  
(1) préparation des rainures par découpage de la surface  
15 de la feuille de carbone souple collée sur chacune des  
matières d'électrode, (2) jonction sous pression des élec-  
trodes aux deux surfaces du séparateur par chauffage sous  
pression, (3) calcination des matières composées et (4)  
découpage et élimination de la partie de la feuille de  
20 carbone et de l'électrode faisant face à la partie prolon-  
gée du séparateur devant être réuni au joint périphérique,  
le joint périphérique et le séparateur ont été réunis sous  
pression par collage par fusion de la résine pour fournir  
un substrat d'électrode composite ayant une épaisseur de  
25 4,14 mm pour une pile à combustible.

Cependant, les conditions utilisées pour réaliser  
la jonction du séparateur et de la matière de l'électrode  
était de  $130^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $10^4 \text{ N/m}^2$ ), la durée de main-  
tien sous pression étant de 120 minutes.

30 L'électrode composite ainsi obtenue avait une  
force d'adhérence aussi importante que celle qui était  
obtenue dans l'exemple 7 et pouvait être utilisée effecti-  
vement.

Exemple 9.

Les trois sortes suivantes de substrats d'électrode composite différents mutuellement par leurs dimensions, ont été produites à partir des matières suivantes.

5 9-1 : Matière de l'électrode :

La même matière que celle qui était utilisée dans l'exemple 7 comme matière d'électrode a été découpée en trois paires de morceaux carrés respectivement ayant un côté de 100, 300 et 600 mm, et chaque paire de morceaux de même dimension a été utilisée en tant que matière de l'électrode. Le coefficient de dilatation thermique de ces matières jusqu'à 400°C était de  $2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  en moyenne.

9-2 : Matière du séparateur :

Une plaque de carbone compacte (fabriquée par SHOWA DENKO Co., Ltd. de 0,6 mm d'épaisseur) a été découpée en trois morceaux carrés mesurant respectivement 100, 300 et 600 mm de côté pour obtenir les matières de séparateur respectives, leur coefficient de dilatation thermique étant de  $3,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

20 9-3 : Joint périphérique et distributeur de gaz :

Une plaque de carbone compacte (fabriquée par TOKAI Carbon Co., Ltd. ayant une densité en vrac de 1,85 g/ml et une épaisseur de 1,5 mm) a été découpée en six groupes de morceaux ayant respectivement une longueur et une largeur de 100 mm x 20 mm, 60 mm x 20 mm, 300 mm x 20 mm, 260 mm x 20 mm, 600 mm x 20 mm et 560 mm x 20 mm, chaque groupe comprenant quatre morceaux, et ces morceaux ont été utilisés en tant que joint périphérique et distributeur de gaz.

30 On a fait coller par fusion une feuille de TEFLON (marque déposée) sur les morceaux de plus courte longueur (à savoir 60 mm, 260 mm et 560 mm respectivement) utilisés comme distributeur de gaz, puis on a découpé parallèlement à un intervalle de 12 mm les rainures de 8 mm de large sur

0,6 mm de profondeur. Le coefficient de dilatation thermique de tous ces morceaux était de  $2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

9-4 : Résine tétrafluoroéthylène :

Quatre morceaux ayant les dimensions correspondant à celles (largeur et longueur) du joint périphérique ont été découpées dans la feuille de TEFLON (marque déposée) utilisée dans l'exemple 5, et les quatre morceaux ainsi obtenus de feuille de TEFLON (marque déposée) ont été utilisés comme feuille de résine TFE.

10 9-5 : Feuille de carbone souple :

Deux morceaux ayant les dimensions correspondant à celles de la surface de jonction ont été découpés dans la feuille de GRAFOIL (marque déposée) utilisée dans l'exemple 5, et les morceaux ainsi préparés ont été utilisés comme feuille de carbone souple.

Après application d'un adhésif de la série des résines phénoliques sur l'une des surfaces de chacune des deux matières d'électrode et l'une des deux surfaces du GRAFOIL (marque déposée) et séchage de l'adhésif ainsi appliqué, les matières d'électrode et le GRAFOIL (marque déposée) ont été réunies sous des conditions de  $140^{\circ}\text{C}$ ,  $10 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $10^4 \text{ N/m}^2$ ), la pression étant maintenue pendant 20 minutes.

Ensuite, un grand nombre de rainures de 2 mm de largeur et 1 mm de profondeur, parallèles les unes aux autres, et ayant une section droite rectangulaire, ont été découpées avec un diamant à un intervalle de 4 mm sur la surface de la feuille de GRAFOIL (marque déposée) collée sur chacune des deux électrodes.

Ensuite, l'adhésif mentionné plus haut a été appliqué puis séché sur les surfaces de GRAFOIL (marque déposée) restantes du corps ainsi traité.

Les surfaces de GRAFOIL (marque déposée) restantes respectives des deux matières d'électrode ont été

ensuite réunies aux deux surfaces du séparateur de telle sorte que le grand nombre de rainures parallèles dans l'une des matières d'électrode était perpendiculaire à celle qui se trouvait dans l'autre matière d'électrode, dans des conditions de jonction de  $140^{\circ}\text{C}$ ,  $10\text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $10^4\text{ N/m}^2$ ), la pression étant maintenue pendant 20 minutes ; les matières ainsi composées ont été ensuite calcinées à  $2000^{\circ}\text{C}$  sous une pression réduite de 1 Torr et dans une atmosphère inerte.

Après calcination, la partie de l'électrode faisant face à la partie prolongée du séparateur devant être réunie au joint périphérique et au distributeur de gaz a été découpée pour exposer la surface de jonction du séparateur à réunir au joint périphérique et au distributeur de gaz et une feuille de TEFLON (marque déposée) a été interposée entre les surfaces de jonction du joint périphérique et de la partie prolongée du séparateur. De plus, le distributeur de gaz sur lequel une feuille de TEFLON avait été collée par fusion au préalable, a été empilée, la surface de la feuille de TEFLON faisant face à la surface du séparateur. Ensuite, les matières ainsi composées ont été réunies par pression par collage par fusion dans les conditions de  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $20\text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $20 \cdot 10^5\text{ N/m}^2$ ), la pression étant maintenue pendant 20 minutes.

Les trois sortes de substrats d'électrode composite pour piles à combustible ayant respectivement des côtés de 100 mm, 300 mm et 600 mm de longueur, ont été ainsi obtenus selon les procédures mentionnées plus haut.

Dans le substrat d'électrode composite ainsi obtenu, la différence de coefficient de dilatation thermique entre le séparateur et le joint périphérique et entre le séparateur et le distributeur de gaz était de  $0,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  respectivement.

Les résultats de la mesure de l'importance du

gauchissement de chacun des substrats d'électrode composite ainsi obtenus étaient les suivants :

|                              |                     |     |             |             |
|------------------------------|---------------------|-----|-------------|-------------|
| Longueur du côté du substrat |                     |     |             |             |
| 5                            | de l'électrode (mm) | 100 | 300         | 600         |
| Gauchissement (mm)           |                     |     |             |             |
|                              |                     | 0   | $\leq 0,03$ | $\leq 0,05$ |

De plus, en mesurant la force d'adhérence des surfaces collées par fusion sous pression, selon la procédure de l'exemple 1, on a obtenu les mêmes résultats que dans l'exemple 1 et en fonction de ces résultats, on a supposé que la force d'adhérence n'était pas inférieure à  $90 \text{ kgf/cm}^2$  ( $90 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ). En fonction de cette mesure, on peut dire que le substrat d'électrode composite ainsi obtenu peut convenir pour être réellement utilisé comme substrat d'électrode pour des piles à combustible.

#### Exemple 10.

Un substrat d'électrode composite a été produit à partir des mêmes matières que celles qui sont indiquées dans l'exemple 9 sauf que la feuille de carbone souple utilisée dans l'exemple 8 a été utilisée à la place du GRAFOIL (marque déposée) dans l'exemple 9.

A savoir, la feuille de carbone souple utilisée dans l'exemple 8 a été découpée selon la même procédure que celle de l'exemple 9 en deux morceaux de dimensions correspondant à celles de la surface de jonction de la matière de l'électrode, et les morceaux ainsi obtenus ont été réunis à la matière d'électrode dans des conditions de  $130^\circ\text{C}$ ,  $10 \text{ kgf/cm}^2\text{G}$  ( $10^4 \text{ N/m}^2$ ), la pression étant maintenue pendant 20 minutes.

Ensuite, de même que dans l'exemple 9, les procédures suivantes ont été effectuées :

(1) formation des rainures de la surface de la feuille de

carbone souple collée sur chacune des matières d'électrode, (2) jonction thermique des matières d'électrode aux deux surfaces du séparateur sous pression, (3) calcination, (4) élimination de la partie de l'électrode faisant face à la partie prolongée du séparateur devant être réunie au joint périphérique et (5) jonction du joint périphérique et du séparateur par insertion de la feuille de TEFLON (marque déposée), et (6) obtention ainsi d'un substrat d'électrode composite de 4,14 mm d'épaisseur pour pile à combustible.

Cependant, la jonction de la matière du séparateur et des matières d'électrode a été réalisée dans les conditions de 130°C, 10 kgf/cm<sup>2</sup>G (10<sup>4</sup> N/m<sup>2</sup>), la pression étant maintenue pendant 120 minutes.

Le substrat d'électrode composite ainsi obtenu a présenté, de même que celui de l'exemple 9, une force d'adhérence élevée et il pouvait être utilisé réellement comme substrat d'électrode pour piles à combustible.

#### Exemple 11.

##### 11-1 : Matière de l'électrode :

Une matière d'électrode nervurée de 600 mm de large, 600 mm de long et 1,5 mm d'épaisseur a été produite à partir des mêmes matières et dans les mêmes conditions que celles qui sont indiquées dans l'exemple 5. L'épaisseur de la nervure était de 1,0 mm et l'épaisseur de la partie de diffusion gazeuse était de 0,5 mm.

##### 11-2 : Matière du séparateur :

On a utilisé la même matière ayant les mêmes dimensions que dans l'exemple 5 comme matière du séparateur.

##### 11-3 : Matière de la tubulure :

Une plaque de carbone compacte (fabriquée par TOKAI Carbon Co., Ltd., ayant une densité en vrac de 1,85 g/ml et une épaisseur de 1,5 mm) a été découpée en deux morceaux de 60 mm de large sur 720 mm de long et en deux

morceaux de 60 mm de large sur 600 mm de long, et chacune des parties dans les quatre morceaux ainsi obtenus des plaques correspondant à chacun des passages d'écoulement pour l'introduction du gaz réactif a été découpée pour  
5 fournir les passages d'écoulement (trous) pour l'introduction du gaz réactif. Ensuite, deux des plaques parmi les quatre morceaux des plaques avec trous ainsi obtenues ont été respectivement pourvues de passage d'écoulement du gaz réactif pour relier le passage d'écoulement d'alimentation du gaz réactif dans la tubulure aux canaux d'écoulement du gaz réactif dans l'électrode, par découpage des parties correspondantes. Ainsi, on a obtenu les quatre  
10 morceaux des matières de tubulure à réunir à une surface du séparateur. Egalement, en utilisant les mêmes méthodes, dimensions et matières que celles qui étaient utilisées  
15 dans la production des matières de tubulures mentionnées plus haut, on a obtenu les quatre morceaux de matières de tubulures à réunir à l'autre surface du séparateur.

11-4 : Résine tétrafluoroéthylène :

20 On a utilisé comme résine TFE la même feuille de TEFLON (marque déposée) que dans l'exemple 5.

11-5 : Feuille de graphite souple :

La même feuille de GRAFOIL (marque déposée) que dans l'exemple 5 a été convenablement découpée en morceaux  
25 ayant les dimensions de la surface de jonction.

Après application d'un adhésif de la série des résines phénoliques sur les deux surfaces de la matière du séparateur et sur l'une des surfaces de la feuille de GRAFOIL (marque déposée), l'adhésif ainsi appliqué a été  
30 séché et les deux matières réunies dans les conditions de 135°V, 10 kgf/cm<sup>2</sup>G (10<sup>4</sup> N/m<sup>2</sup>) et 20 minutes.

Dans l'étape suivante, l'adhésif mentionné plus haut a été appliqué sur la surface de la feuille de GRAFOIL (marque déposée) mentionnée plus haut, puis séché.

De la même manière, l'adhésif mentionné plus haut a été appliqué sur la surface des nervures du substrat d'électrode mentionné plus haut et séché. Ensuite, les deux matières ont été réunies dans les conditions de  
5 135°C, 10 kgf/cm<sup>2</sup>G (10<sup>4</sup> N/m<sup>2</sup>), puis les matières ainsi réunies ont été calcinées à 2000°C sous une pression réduite de 1 Torr et dans une atmosphère gazeuse inerte.

Dans l'étape suivante, on a inséré la feuille de TEFLON (marque déposée) entre les surfaces de jonction  
10 de la matière de la tubulure et du séparateur et on les a réunies par collage par fusion sous une pression de 20 kgf/cm<sup>2</sup>G (20.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>) à 360°C.

Le test décrit dans l'exemple 1 a été effectué pour déterminer la force d'adhérence de la surface réunie  
15 sous pression par collage par fusion. Comme on a obtenu les mêmes résultats que dans l'exemple 1, on a supposé que la force d'adhérence n'était pas inférieure à 90 kgf/cm<sup>2</sup> (90.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>). Une force d'adhérence si élevée, d'au moins 90 kgf/cm<sup>2</sup> (90.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>) est 30 fois plus importante que  
20 la valeur de la force d'adhérence de 3 kgf/cm<sup>2</sup> (3.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>) obtenue dans le cas où les matières carbonées sont collées avec un adhésif du type en solution d'une résine thermodurcissable classique.

#### Exemple 12.

25 On a remplacé la feuille de TEFLON (marque déposée) de l'exemple 11 par une dispersion de TEFLON (marque déposée) (la même dispersion aqueuse à 60 % en poids que celle qui était utilisée dans l'exemple 2) et on l'a appliquée régulièrement sur les surfaces de jonction de la  
30 matière de la tubulure et du séparateur, puis séchée à l'air. Ensuite, les deux matières ont été réunies par collage par fusion à 360°C sous une pression de 20 kgf/cm<sup>2</sup>G (20.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>). La force d'adhérence était la même que dans l'exemple 11.

REVENDEICATIONS

1. Produit composite comprenant des matières carbonées réunies par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène ou d'une résine tétrafluoroéthylène mélangée  
5 à un noir de carbone fortement électroconducteur interposé entre ces matières carbonées.

2. Produit composite suivant la revendication 1 dans lequel la matière carbonée est choisie dans le groupe comprenant :

- 10 (1) une matière carbonée moulée comprenant un agrégat de carbone et un liant,  
(2) une matière carbonée obtenue par calcination de la matière carbonée moulée du point (1) ci-dessus sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte,  
15 (3) une matière carbonée moulée comprenant un agrégat de graphite et un liant,  
(4) une matière carbonée obtenue par calcination de la matière carbonée moulée du point (3) ci-dessus sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte et  
20 (5) une matière carbonée composite produite par jonction des matières carbonées des points (1) à (4) et calcination des matières ainsi réunies sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.

3. Produit composite suivant la revendication 1  
25 dans lequel le rapport de mélange de la résine tétrafluoroéthylène et du noir de carbone fortement électroconducteur est de 1:9 à 9:1.

4. Produit composite suivant la revendication 1 dans lequel l'une des matières carbonées est la partie d'un  
30 séparateur se prolongeant au-delà d'une électrode d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible et l'autre matière carbonée est un joint périphérique, ce joint périphérique et un distributeur de gaz ou une tubulure, chacun d'entre eux étant en contact avec la

périphérie de l'électrode.

5. Substrat d'électrode composite pour pile à combustible, comprenant une électrode carbonée et poreuse pourvue de canaux d'écoulement du gaz réactif et réunie  
5 aux deux surfaces d'un séparateur par l'intermédiaire d'une feuille de carbone souple et

un joint périphérique sur le côté de cette électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend une matière carbonée compacte et  
10 imperméable aux gaz, ce joint périphérique sur le côté de cette électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci et un distributeur de gaz pour distribuer le gaz réactif sur le côté de cette électrode perpendiculaire aux canaux d'écoulement se trouvant dans  
15 celle-ci, qui comprend une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz ou une tubulure qui comprend une plaque de carbone compacte et imperméable aux gaz et pourvu d'un passage d'écoulement pour l'introduction du gaz réactif, ce joint périphérique, ce joint périphérique et ce distributeur de gaz ou cette tubulure étant réunis à la partie  
20 prolongée de ce séparateur se trouvant au-delà de l'électrode par l'intermédiaire d'une couche de résine tétrafluoroéthylène.

6. Substrat d'électrode composite pour une pile  
25 à combustible suivant la revendication 5 dans lequel l'électrode poreuse et carbonée a une densité en vrac de 0,3 à 0,9 g/ml, la perméabilité aux gaz n'est pas inférieure à 200 ml/cm<sup>2</sup>.heure.mmAq et la résistance électrique n'est pas supérieure à 200 mΩ.cm après avoir été calcinée à une température d'au moins 800°C sous une pression réduite et/ou  
30 dans une atmosphère inerte.

7. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5 dans lequel le séparateur est une matière carbonée compacte ayant une

épaisseur ne dépassant pas 2 mm, une densité en vrac d'au moins 1,40 g/ml, une perméabilité aux gaz ne dépassant pas  $10^{-6}$  ml/cm<sup>2</sup>.heure.mmAq et une résistance électrique ne dépassant pas 10 mΩ.cm.

- 5                    8. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5 dans lequel le joint périphérique, le distributeur de gaz et la tubulure sont respectivement une matière carbonée compacte ayant une densité en vrac d'au moins 1,40 g/ml et une perméabilité  
10 aux gaz ne dépassant pas  $10^{-4}$  ml/cm<sup>2</sup>.heure.mmAq.

9. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5 dans lequel la feuille de carbone souple a été produite par compression de particules de graphite expansé.

- 15                    10. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 9 dans lequel la feuille de carbone souple comprend une matière qui a été produite par compression des particules de graphite ex-  
20 pansé obtenues par la soumission de particules de graphite ayant un diamètre ne dépassant pas 5 mm à un traitement par un acide puis à un chauffage des particules ainsi traitées par un acide, et ayant une épaisseur ne dépassant pas 1 mm, une densité en vrac de 1,0 à 1,5 g/ml, un taux d'effort de compression ne dépassant pas  $0,35 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/kgf  
25 ( $0,35 \cdot 10^{-7}$  m<sup>2</sup>/N) et une flexibilité telle qu'elle n'est pas brisée lorsqu'elle est pliée selon un rayon de courbure de 20 mm.

11. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5 dans lequel la  
30 feuille de carbone souple comprend une matière obtenue par carbonisation d'une matière composite comprenant des fibres de carbone ayant une longueur moyenne d'au moins 1 mm et un liant et ayant une épaisseur ne dépassant pas 1 mm, une densité en vrac de 0,2 à 1,3 g/ml, un taux d'effort de

- compression ne dépassant pas  $2,0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{kgf}$  ( $2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{N}$ ) et une flexibilité telle qu'elle n'est pas brisée lorsqu'elle est pliée selon un rayon de courbure de 10 mm, et dans cette feuille de carbone souple, des morceaux de
- 5 carbone dérivés du liant ont été dispersés dans la matrice de ces fibres de carbone et retiennent un grand nombre de fibres de carbone et ces fibres de carbone étant combinées avec ces morceaux de carbone de façon à glisser librement entre ceux-ci.
- 10 12. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5 dans lequel les matières d'électrode poreuses et carbonées ont été réunies aux deux surfaces du séparateur par l'intermédiaire de la
- 15 feuille de carbone souple, de telle sorte que les canaux d'écoulement du gaz réactif dans l'une des électrodes sont perpendiculaires à ceux qui se trouvent dans l'autre électrode et une paire de joints périphériques a été disposée de façon à être adjacents à la périphérie de l'électrode
- 20 parallèle aux canaux d'écoulement du gaz réactif dans cette électrode, le joint périphérique ayant été réuni à la partie du séparateur qui se prolonge au-delà de l'électrode, par l'intermédiaire d'une couche de résine tétrafluoroéthylène.
- 25 13. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5 comprenant ce séparateur carboné et compact, les électrodes carbonées et poreuses pourvues d'un grand nombre de rainures formant des canaux d'écoulement du gaz réactif, l'électrode étant réunie aux deux surfaces du séparateur de telle façon que
- 30 les canaux d'écoulement dans l'une de ces électrodes sont perpendiculaires aux canaux qui se trouvent dans l'autre électrode, des nervures formant les rainures de l'électrode et le séparateur étant réuni par l'intermédiaire d'une feuille de carbone souple disposée sur les surfaces de

jonction de ces nervures et

une paire de joints périphériques sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement qui s'y trouvent, qui comprend une matière carbonée compacte et  
5 imperméable aux gaz, étant réunie à la partie du séparateur qui se prolonge au-delà de l'électrode, par l'intermédiaire d'une couche de résine tétrafluoroéthylène.

14. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5, comprenant ce  
10 séparateur compact et carboné, ces électrodes poreuses et carbonées dont une face est pourvue d'un grand nombre de rainures formant des canaux d'écoulement du gaz réactif et l'autre face présente une surface plane, ces électrodes étant réunies aux deux surfaces du séparateur par l'inter-  
15 médiaire de la feuille de carbone souple de telle manière que les canaux d'écoulement du gaz réactif se trouvant dans l'une des électrodes sont perpendiculaires à ceux de l'autre électrode, et

une paire de joints périphériques sur le côté  
20 de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz et une paire de distributeurs de gaz sur le côté de l'électrode perpendiculaire aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui  
25 comprend une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz, ces joints périphériques et ces distributeurs de gaz étant réunis à la partie du séparateur se prolongeant au-delà de l'électrode par l'intermédiaire de la couche de résine tétrafluoroéthylène.

30 15. Substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 5 dans lequel des parties de cette tubulure ont été réunies par l'intermédiaire d'une couche de résine tétrafluoroéthylène.

16. Procédé pour produire un produit composite

qui comprend des matières carbonées réunies par collage par fusion d'une résine tétrafluoroéthylène ou d'une résine tétrafluoroéthylène mélangée à un noir de carbone fortement électroconducteur interposée entre ces matières carbonées, ce procédé comprenant l'interposition de cette résine tétrafluoroéthylène ou de cette résine tétrafluoroéthylène mélangée à du noir de carbone fortement électroconducteur entre ces matières carbonées et la jonction par pression des matières ainsi composées et par chauffage sous une pression, de façon à produire le produit composite.

17. Procédé suivant la revendication 16, dans lequel la matière carbonée est choisie dans le groupe comprenant :

- (1) une matière carbonée moulée comprenant un agrégat de carbone et un liant,
- (2) une matière carbonée obtenue par calcination de la matière carbonée moulée du point (1) ci-dessus sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte,
- (3) une matière carbonée moulée comprenant un agrégat de graphite et un liant,
- (4) une matière carbonée obtenue par calcination de la matière carbonée moulée du point (3) ci-dessus sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte, et
- (5) une matière carbonée composite obtenue par la jonction des matières carbonées indiquées en (1) à (4) en un seul corps et calcination des matières carbonées ainsi réunies sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.

18. Procédé suivant la revendication 16, dans lequel la jonction par pression est effectuée sous une pression d'au moins  $1 \text{ kgf/cm}^2$  ( $10^5 \text{ N/m}^2$ ) et à une température d'au moins la température inférieure au point de fusion de  $50^\circ\text{C}$  de la résine tétrafluoroéthylène, pendant une durée d'au moins 10 secondes.

19. Procédé suivant la revendication 16, dans

lequel la résine tétrafluoroéthylène prend la forme d'une feuille.

20. Procédé suivant la revendication 19, comprenant l'interposition de la feuille de résine tétrafluoroéthylène entre ces matières carbonées et la jonction par  
5 pression des matières ainsi composées par chauffage sous une pression, produisant ainsi le produit composite.

21. Procédé suivant la revendication 16, dans lequel la résine tétrafluoroéthylène prend une forme de  
10 dispersion.

22. Procédé suivant la revendication 21, comprenant (1) l'application de la dispersion de résine tétrafluoroéthylène sur les surfaces de jonction de ces matières carbonées et (2) après séchage de la dispersion  
15 ainsi appliquée et empilage des matières carbonées ainsi traitées, la jonction par pression des matières composées par chauffage sous une pression.

23. Procédé suivant la revendication 22, comprenant l'addition de noir de carbone fortement électroconducteur à la dispersion de résine tétrafluoroéthylène, l'agitation du mélange ainsi préparé et l'application de cette dispersion de résine tétrafluoroéthylène mélangée au noir de carbone fortement électroconducteur sur les surfaces de jonction de ces matières carbonées.  
20

24. Procédé suivant la revendication 23, dans lequel l'agitation est effectuée à l'aide d'ondes supersoniques.  
25

25. Procédé suivant la revendication 16, dans lequel (1) l'une des deux matières carbonées est une partie d'un séparateur prolongé au-delà d'une électrode d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible et (2) une autre matière carbonée est un joint périphérique, ce joint périphérique et un distributeur de gaz ou une tubulure, chacun de ceux-ci étant en contact avec une  
30

périphérie de l'électrode.

26. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 16 comprenant

- 5 (1) la jonction d'une matière d'électrode carbonée et poreuse pourvue d'un canal d'écoulement du gaz réactif à une matière de séparateur à l'aide d'un adhésif avec interposition d'une feuille de carbone souple entre cette matière d'électrode et cette matière de séparateur,
- 10 (2) la calcination des matières ainsi réunies à une température d'au moins environ 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte, de façon à produire une partie de substrat d'électrode dans laquelle les matières d'électrode carbonées et poreuses sont réunies aux deux
- 15 surfaces du séparateur par l'intermédiaire de la feuille de carbone souple, et
- (3) la jonction (a) d'un joint périphérique sur le côté de cette électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend une matière carbonée
- 20 imperméable aux gaz, (b) d'un joint périphérique sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci et d'un distributeur de gaz sur le côté de l'électrode perpendiculaire aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend une matière
- 25 carbonée imperméable aux gaz ou (c) d'une matière de tubulure comprenant une plaque carbonée compacte et imperméable aux gaz, sur la partie du séparateur se prolongeant au-delà de l'électrode par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion de la résine tétrafluoroéthylène.

- 30 27. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26, dans laquelle la matière poreuse et carbonée de l'électrode est choisie dans le groupe comprenant :
-

- (1) une matière moulée préparée par moulage thermique en un seul corps sous pression, d'un mélange de fibres de carbone courtes, d'un liant et d'une substance granulaire organique,
- 5 (2) une matière calcinée préparée par calcination de la matière moulée mentionnée dans le point (1),
- (3) une matière moulée comprenant la partie de diffusion gazeuse formée d'une feuille de papier imprégnée de résine préparée par imprégnation d'une feuille de papier mixte
- 10 obtenue à partir d'un mélange de fibres de carbone, d'au moins une sorte de fibres organiques choisies dans le groupe comprenant une pulpe, des fibres de cellulose régénérée et des fibres de polyacrylonitrile et d'un liant pour papeterie, selon un procédé de papeterie, avec une
- 15 solution d'une résine phénolique et de nervures moulées obtenues par moulage du mélange mentionné dans (1), et
- (4) une matière calcinée préparée par calcination de la matière moulée mentionnée dans le point (3).

28. Procédé de production d'un substrat d'élec-

20 trode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26 dans lequel le séparateur a une densité en vrac d'au moins 1,40 g/ml, une perméabilité aux gaz ne dépassant pas  $10^{-6}$  ml/cm<sup>2</sup>.heure.mmAq, une résistance électrique ne dépassant pas 10 mΩ.cm et une épaisseur ne

25 dépassant pas 2 mm.

29. Procédé de production d'un substrat d'élec-

trode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26, dans lequel le séparateur est une plaque de carbone compacte ayant un taux de retrait ne dépassant

30 pas 0,2 % lorsqu'elle est calcinée à 2000°C.

30. Procédé de production d'un substrat d'élec-

trode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26 dans lequel la feuille de carbone souple a été préparée par compression de particules de graphite

expansé.

31. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 30 dans lequel la feuille de carbone souple a été préparée par compression des particules de graphite expansé obtenues par soumission des particules de graphite ayant un diamètre ne dépassant pas 5 mm à un traitement par un acide puis chauffage des particules ainsi traitées à l'acide et a une épaisseur ne dépassant pas 1 mm, une densité en vrac de 1,0 à 1,5 g/ml, un taux d'effort de compression ne dépassant pas  $0,35 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{kgf}$  ( $0,35 \cdot 10^{-7} \text{ N/m}^2$ ) et une flexibilité telle qu'elle n'est pas brisée lorsqu'elle est pliée selon un rayon de courbure de 20 mm.

32. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26, dans lequel la feuille de carbone souple a été préparée par carbonisation d'une matière composite comprenant des fibres de carbone ayant une longueur moyenne d'au moins 1 mm et un liant et a une épaisseur ne dépassant pas 1 mm, une densité en vrac de 0,2 à 1,3 g/ml, un taux d'effort de compression ne dépassant pas  $2,0 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{kgf}$  ( $2 \cdot 10^{-6} \text{ N/m}^2$ ) et une flexibilité telle qu'elle n'est pas brisée lorsqu'elle est pliée selon un rayon de courbure de 10 mm, et dans cette feuille de carbone souple, des morceaux de carbone dérivés de ce liant ont été dispersés dans la matrice des fibres de carbone et retiennent un grand nombre de fibres de carbone et ces fibres de carbone étant combinées aux morceaux de carbone de façon à glisser librement entre ceux-ci.

33. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 32, dans lequel la feuille de carbone souple est une feuille d'une matière carbonée obtenue par moulage

d'une matière composite comprenant des fibres de carbone ayant une longueur moyenne d'au moins 1 mm et un liant représentant au moins 10 % de la teneur en carbone par chauffage sous pression et calcination de la matière ainsi  
5 moulée à une température d'au moins 850°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte.

34. Procédé pour produire un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26 dans lequel l'adhésif pour la feuille de carbone  
10 souple est une résine thermodurcissable choisie dans le groupe comprenant des résines phénoliques, des résines époxy et des résines de type furanne.

35. Procédé pour produire un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26 dans lequel les conditions de jonction de la matière  
15 de l'électrode à la matière du séparateur sont dans la gamme de température de 100 à 180°C, dans la gamme de pression de 1 à 50 kgf/cm<sup>2</sup>G (1 à 50.10<sup>5</sup> N/m<sup>2</sup>), la pression étant maintenue pendant 1 à 120 minutes.

20 36. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26 dans lequel le joint périphérique, le distributeur de gaz et la tubulure respectivement ont une densité en vrac d'au moins 1,40 g/ml et une perméabilité  
25 aux gaz ne dépassant pas 10<sup>-4</sup> ml/cm<sup>2</sup>.heure.mmAq.

37. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26 dans lequel le joint périphérique, le distributeur de gaz et la tubulure sont respectivement une  
30 matière carbonée compacte présentant un taux de retrait ne dépassant pas 0,2 % lorsqu'elle est calcinée à 2000°C.

38. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26, lequel procédé comprend :

- (1) la jonction de la matière d'électrode carbonée et poreuse à la matière du séparateur avec un adhésif, ces matières d'électrode carbonées et poreuses étant disposées sur les deux surfaces de la matière du séparateur
- 5 de telle manière que les canaux d'écoulement du gaz réactif dans une électrode sont perpendiculaires aux canaux se trouvant dans l'autre électrode et la feuille de carbone souple étant interposée entre cette matière d'électrode carbonée et poreuse et cette matière du séparateur,
- 10 (2) après production d'une partie de substrat d'électrode pour une pile à combustible par calcination des matières ainsi réunies à une température d'au moins environ 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte, la jonction d'une paire de joints périphériques comprenant
- 15 une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz, sur la partie prolongée de ce séparateur, qui a été étendue au-delà de la périphérie de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion de la résine tétrafluoroéthylène.
- 20

39. Procédé de production d'un substrat d'électrode pour une pile à combustible suivant la revendication 26, lequel procédé comprend

- (1) le collage à l'aide de cet adhésif, de la feuille de
- 25 carbone souple sur une surface d'une matière d'électrode carbonée et poreuse ayant la forme d'une plaque plate de dimension prescrite et dépourvue de rainures,
- (2) le découpage de rainures de dimension désirée pour former ces canaux d'écoulement du gaz réactif sur le côté
- 30 de la surface de jonction,
- (3) la réunion face à face de la matière du séparateur sur la surface de la feuille de carbone souple restant sur la surface ainsi découpée de la matière de l'électrode,
- (4) la calcination des matières ainsi composées à une tem-

pérature d'au moins environ 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte et

(5) la jonction du joint périphérique sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, qui comprend une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz, sur la partie du séparateur qui s'étend au-delà de l'électrode, par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion de cette résine tétrafluoroéthylène.

40. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26, lequel procédé comprend (1) la jonction des parties de la matière de tubulure les unes aux autres par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion de cette résine tétrafluoroéthylène.

41. Procédé de production d'un substrat d'électrode composite pour une pile à combustible suivant la revendication 26, lequel procédé comprend :

(1) le collage à l'aide de l'adhésif de la feuille de carbone souple sur une surface de la matière de l'électrode de dimension prescrite et sous forme d'une plaque plate dépourvue de rainures,  
(2) la formation de rainures de dimension désirée pour former les canaux d'écoulement du gaz réactif sur le côté de la surface de jonction de la matière de l'électrode,  
(3) la jonction face à face de la matière du séparateur à la surface de la feuille de carbone souple restant sur la surface ainsi découpée de la matière de l'électrode,  
(4) la calcination de matière ainsi composée à une température d'au moins environ 800°C sous une pression réduite et/ou dans une atmosphère inerte produisant ainsi une partie de substrat d'électrode et  
(5) la jonction d'une paire de joints périphériques comprenant une matière carbonée compacte et imperméable aux

gaz sur le côté de l'électrode parallèle aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci et d'une paire de distributeurs de gaz comprenant une matière carbonée compacte et imperméable aux gaz, sur le côté de l'électrode perpendiculaire aux canaux d'écoulement se trouvant dans celle-ci, 5 sur la partie du séparateur se prolongeant au-delà de l'électrode par l'intermédiaire d'une feuille ou d'une dispersion de résine tétrafluoroéthylène.

1/4

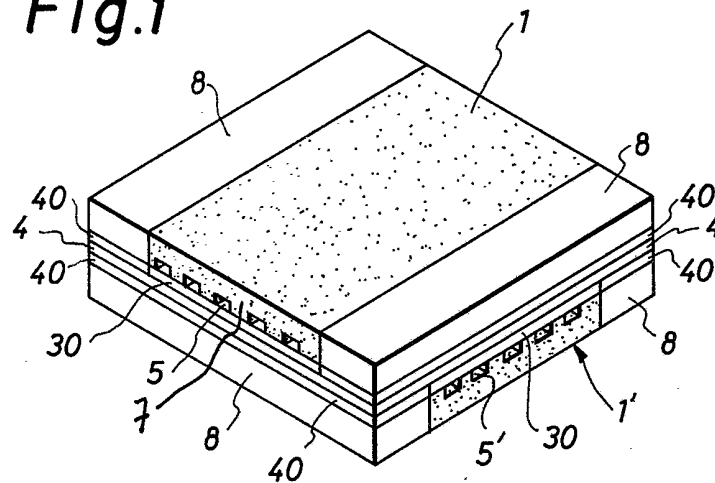
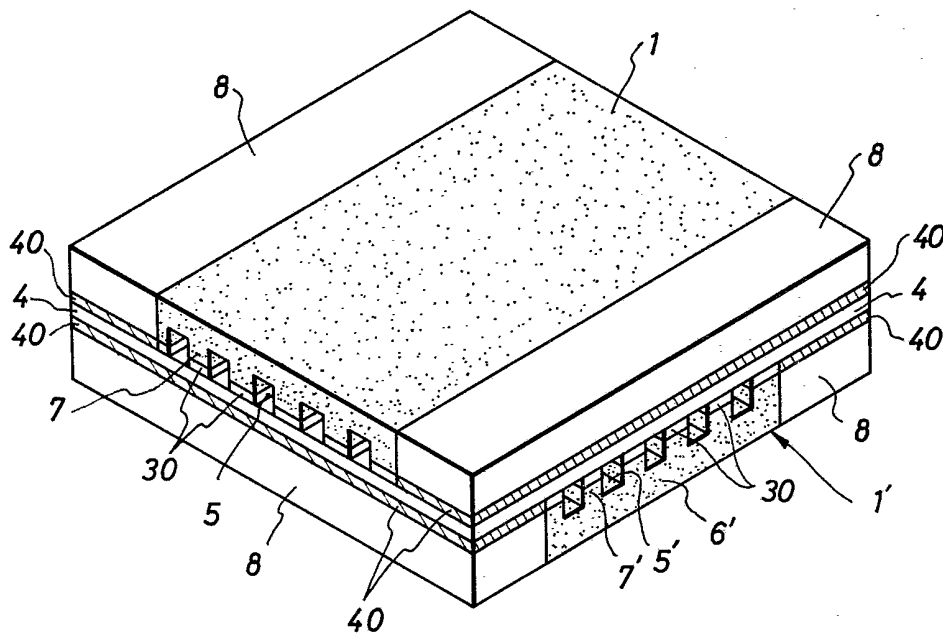
*Fig.1**Fig.2*

Fig. 3

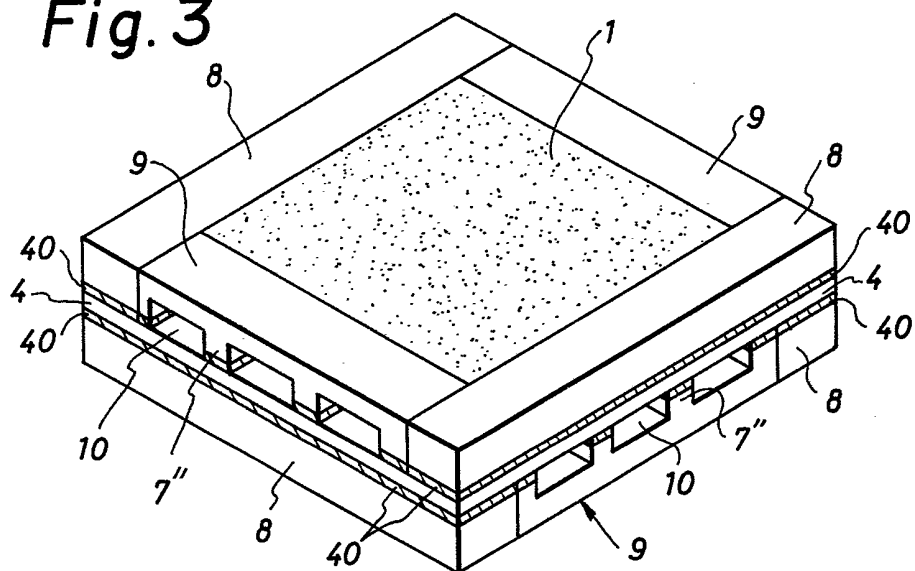


Fig. 4

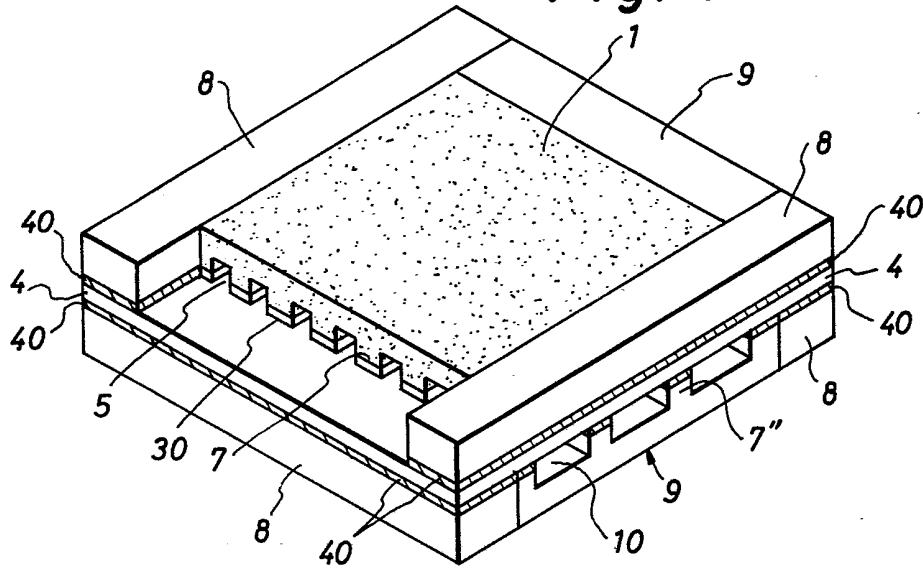


Fig. 5

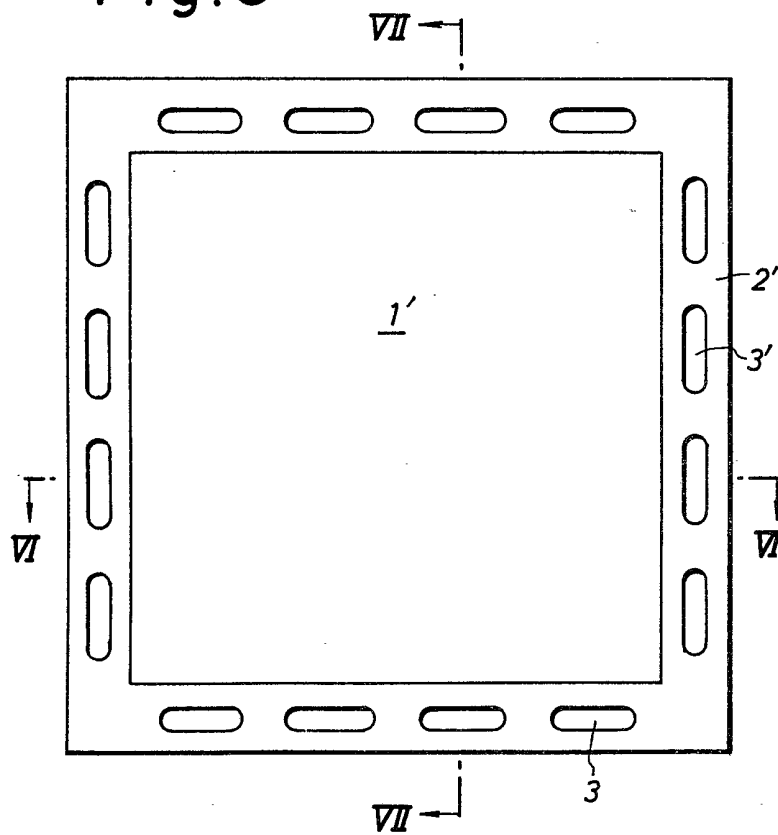


Fig. 7

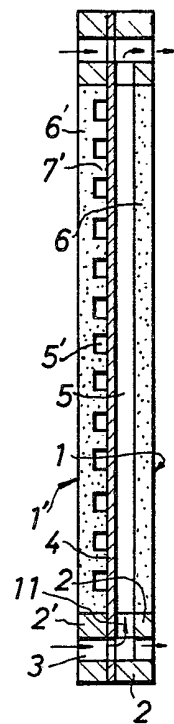


Fig. 6

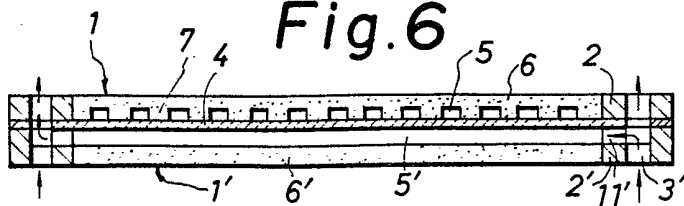
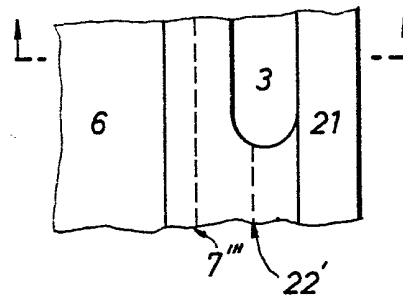
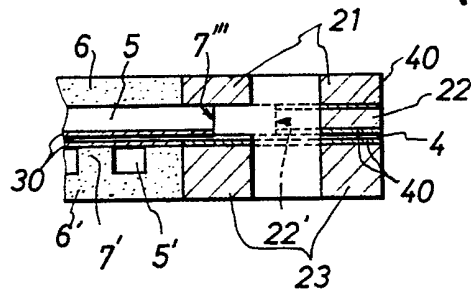
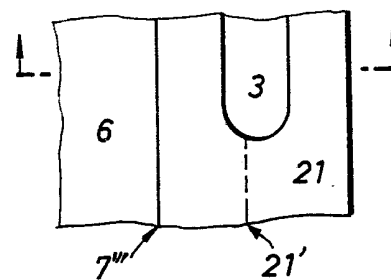
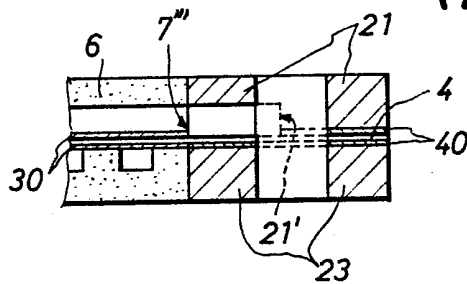


Fig. 8

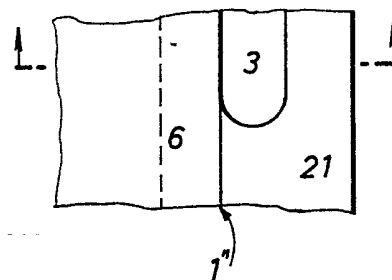
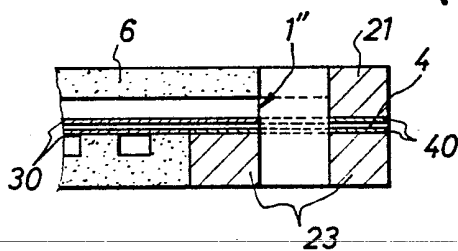
(1)



(2)



(3)



(4)

