

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 79 25877

(54) Procédé de fabrication par calandrage de bandes minces poreuses et produits obtenus, notamment électrodes pour piles à combustible.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). H 01 M 4/86, 4/96.

(22) Date de dépôt..... 18 octobre 1979.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 30-4-1981.

(71) Déposant : SOCIÉTÉ GÉNÉRALE DE CONSTRUCTIONS ÉLECTRIQUES ET MÉCANIQUES
« ALSTHOM & CIE », société en nom collectif, résidant en France.

(72) Invention de : Pierre Groult, Danielle Civier et Jacques Prehaut.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Pierre Belloc, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

Procédé de fabrication par calandrage de bandes minces poreuses
et produits obtenus, notamment électrodes pour piles à combustible

La présente invention a pour objet un procédé de fabrication de bandes minces poreuses, en continu notamment par une technique
5 de calandrage.

Elle vise également le produit obtenu en mettant en oeuvre ledit procédé et notamment des électrodes pour piles à combustibles.

On sait que le calandrage est une opération de finition pratiquée à chaud, notamment sur des matières plastiques ayant au préalable
10 subi divers traitements thermiques en particulier dans des mélangeurs et des extrudeuses.

L'obtention de feuilles ou bandes minces de caractéristiques dimensionnelles reproductibles nécessite de mettre en oeuvre dans ce but des calandreuses à plusieurs cylindres chauffés à des températures
15 différentes. En outre les bandes ainsi obtenues présentent une faible porosité ce qui nécessite l'emploi de produits porophores dans le cas où des bandes poreuses doivent être élaborées.

La présente invention se propose donc de réaliser selon une cadence industrielle et en continu des bandes minces, poreuses, pouvant
20 comporter plusieurs couches de faible épaisseur et cela par mise en oeuvre d'une calandreuse fonctionnant strictement à température ambiante et sans utilisation de produits porophores dans un produit pulvérulent et non pâteux alimentant la machine.

A titre purement illustratif mais nullement limitatif le procédé
25 selon l'invention est mis en oeuvre pour fabriquer des électrodes conductrices pour des générateurs électrochimiques et notamment des piles à combustible.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication de bandes minces, poreuses, par passage du matériau constituant lesdites bandes
30 entre les rouleaux d'une calandreuse, caractérisé par le fait que ledit matériau est sous forme de poudre exempte de tout produit porophore, le calandrage étant effectué à une température sensiblement ambiante.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortent
35 de la description qui suit donnée à titre d'exemple purement illustratif mais nullement limitatif.

- 2 -

On va donc décrire dans ce qui suit le procédé de réalisation d'une électrode multicouche poreuse et conductrice pour pile à combustible.

Le produit de départ est donc une poudre formée d'un mélange
5 d'un liant tel que le polytétrafluoréthylène (PTFE) et de carbone,
le liant étant plus précisément précipité sur les grains de carbone.
Ce produit alimente donc à température ambiante les deux cylindres
d'une calandreuse et en ressort en continu et en un seul passage
sous forme d'une bande mince poreuse, conductrice et mécaniquement
10 résistante, et cela sans utilisation de produits porophores.

Avantageusement les proportions relatives de carbone et de PTFE peuvent varier dans de larges limites, soit de 20 à 99% de PTFE pour 80 à 1% de carbone.

Bien entendu l'épaisseur de la bande peut être ajustée par
15 simple réglage de l'écartement des cylindres de la calandreuse.
Pratiquement des épaisseurs de quelques microns à quelques centaines
de microns sont ainsi réalisées, et en ce qui concerne la porosité
d'une telle bande, celle-ci est ajustée à une valeur prédéterminée
par simple réglage de paramètres tels que le débit de poudre, la
20 vitesse de rotation des cylindres.

On voit donc que pour des quantités respectives de carbone et de PTFE données on peut, toujours en une seule opération, obtenir des bandes minces de caractéristiques physiques telles que épaisseur, porosité, conductivité, différentes.

25 Bien entendu, le procédé selon l'invention permet d'obtenir des bandes multicouches, et cela par simple cocalandrage à froid de deux bandes obtenues comme décrit dans ce qui précède.

Pour fixer les idées, on va maintenant préciser la fabrication d'une telle électrode bicouche mise en oeuvre dans une pile à combustible
30 hydrogène-air.

L'électrode comporte donc une couche d'arrêt et une couche catalytique.

On rappelle donc que la couche d'arrêt qui est conductrice assure le transfert électronique de la couche catalytique au collecteur
35 de la pile tout en permettant grâce à sa porosité aux réactifs gazeux (hydrogène ou air) d'atteindre par diffusion ladite couche catalytique

sous faible pression d'alimentation.

De plus, grâce à son hydrophobie la couche d'arrêt permet de localiser l'interface liquide-gaz au sein de la couche active

En ce qui concerne maintenant la couche active ou catalytique, elle permet grâce à sa conductivité le transfert électronique des zones réactionnelles vers le collecteur, à travers la couche d'arrêt, tout en assurant la diffusion ionique vers les zones réactionnelles ou à partir de ces dernières ainsi que l'apport en réactifs et cela par suite de sa porosité ainsi que de son épaisseur.

Bien entendu elle présente une activité catalytique vis-à-vis du processus électrochimique.

Pour fabriquer de telles couches on opère donc comme suit.

En premier lieu, pour préparer la couche catalytique d'une part on disperse dans 4,5 litres d'eau bidistillée, 120 gr. de carbone à 20% de platine tout en agitant et à température de 12°C environ, puis on dégaze soigneusement cette suspension.

D'autre part on dilue dans 3 litres d'eau bidistillée à température de 12 à 15°C, 487 gr. d'une émulsion de PTFE à 37% d'extrait sec et dénommée "Soreflon" dans le commerce.

On verse ensuite la dispersion de catalyseur dans l'émulsion de PTFE et cela à une température inférieure à 15°C tout en maintenant une agitation apte à homogénéiser le mélange tout en évitant le "crémage" de ce dernier. Le mélange est alors coagulé par addition d'acide chlorhydrique dilué, le temps de coagulation étant de 10 minutes environ. On filtre, puis on sèche le coagulat en étuve à 80°C durant 10 heures. On effectue ensuite un broyage à sec et une très légère humidification par un liquide tel que la cyclohexanone, la tétraline, la décaline.

Un tel liquide a pour but d'éviter l'adhérence des grains aux rouleaux de la calandreuse, tout en les lubrifiant, s'opposant ainsi au phénomène dit de "mottage" résultant de l'adhérence mutuelle desdits grains. En outre un tel liquide permet d'ajuster la porosité finale entre certaines limites.

On notera, en outre qu'un tel liquide ne dissout nullement les produits, et que sa tension de vapeur présente une faible valeur.

La cyclohexanone est de préférence utilisée.

- 4 -

La poudre ainsi humidifiée sert donc à alimenter la calandreuse pour obtention d'une bande mince comme précédemment décrit.

En deuxième lieu, on prépare la couche d'arrêt comme décrit ci-après.

5 On disperse 90 gr. de carbone "Vulcan XC72" dans 2 litres d'eau bidistillée tout en agitant puis on dégaze cette suspension. On prépare par ailleurs une émulsion de 568 gr de Soreflon dans 2 litres d'eau bidistillée à une température de 12 à 15°C. On mélange ensuite la dispersion et la suspension comme dans le cas de la couche catalytique.

10 La coagulation est alors effectuée en élevant la température jusqu'à 26°C durant 25 minutes environ.

On sèche en étuve à 80°C durant 24 heures, on broie et on humidifie comme dans le cas de la couche catalytique.

La poudre ainsi obtenue alimente donc à son tour la calandreuse
15 et l'on obtient une autre bande mince.

Les deux bandes ainsi obtenues sont alors cocalandrées afin de réaliser l'électrode bicouche qui est alors séchée et traitée thermiquement dans le but de fritter le liant. L'électrode ainsi préparée comporte 30% de Vulcan XC 72 et 70% de PTFE pour la couche
20 d'arrêt 40% de catalyseur et 60% de PTFE pour la couche catalytique.

De telles électrodes bicouches peuvent être aisément intégrées dans des structures de piles à combustible du type filtre-presse par exemple du type de celle décrite par la Demanderesse dans la demande n° 74 02 516 du 25 janvier 1974 pour "Nouvelle structure
25 et nouveau système de pile à combustible notamment pour combustible carboné et air atmosphérique", piles dans lesquelles la collection du courant peut être assurée au moyen de collecteurs à points ou à lignes distants entre eux de quelques millimètres, par exemple, par un collecteur gaufré bipolaire. Généralement, un tel collecteur
30 peut être constitué de n'importe quelle matière conductrice, avantageusement d'une feuille de matière plastique chargée de fibres conductrices, notamment de fibres de carbone. Le contact entre le collecteur et l'électrode est assuré soit par pression, de préférence par soudure ou par collage au moyen d'une colle conductrice, de préférence une
35 résine époxy chargée de carbone.

- 5 -

La Demanderesse a d'ailleurs constaté avec surprise qu'un tel mode de prélèvement du courant sur des électrodes telles que réalisées conformément au procédé selon l'invention et comportant un taux élevé de PTFE permet d'obtenir des densités de courant de l'ordre de

5 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ pour l'hydrogène et $200\text{mA}/\text{cm}^2$ pour l'air.

Les caractéristiques physiques de telles électrodes sont résumées dans le tableau ci-dessous.

	Epaisseur micromètres	ρ/e ohm	$\rho_{\text{moy.}}$ ohm. cm	Densité apparente	Porosité %
10	Couche d'arrêt 180 ± 5	50	0,9	1.25 1,28	42 ± 1
	Couche active 60 ± 5	3200	1,9	1,36-1,4	43 ± 1
	Electrode 240 ± 10	50	1,2	-	-

15 L'invention trouve des applications avantageuses dans le domaine des piles à combustibles.

Bien entendu l'invention n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit, mais elle en couvre au contraire toutes les variantes.

REVENDECATIONS

- 1/ Procédé de fabrication de bandes minces, poreuses, par passage du matériau constituant lesdites bandes entre les rouleaux d'une calandreuse, caractérisé par le fait que ledit matériau est sous
5 forme de poudre exempte de tout produit poropore, le calandrage étant effectué à une température sensiblement ambiante.
- 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la porosité de ladite bande est ajustée à une valeur prédéterminée par réglage notamment du débit de ladite poudre et de la vitesse
10 de rotation des cylindres de la calandreuse.
- 3/ Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que l'on réalise des bandes multicouches par cocalandrage à froid d'au moins deux desdites bandes.
- 4/ Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que
15 ladite bande comporte deux couches à savoir une couche dite couche d'arrêt et une couche dite couche catalytique, cette bande étant apte à être mise en oeuvre comme électrode de pile à combustible.
- 5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ladite couche d'arrêt comporte du carbone et un liant.
- 20 6/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ladite couche catalytique comporte un catalyseur et un liant.
- 7/ Procédé selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé par le fait que ledit liant est du polytétrafluoréthylène mis en oeuvre en proportion pondérale de 20 à 99%.
- 25 8/ Procédé selon l'une des revendications 4 à 7, caractérisé par le fait que ladite couche d'arrêt et ladite couche catalytique sont préparées en mélangeant une dispersion de carbone, ou de catalyseur, avec une émulsion dudit liant, en coagulant un tel mélange, en broyant à sec le coagulat après séchage, et en alimentant la calandreuse
30 avec la poudre ainsi obtenue.
- 9/ Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la poudre résultant du broyage à sec dudit coagulat est légèrement humidifiée au moyen d'un liquide.
- 10/ Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que
35 ledit liquide est choisi dans le groupe comprenant la cyclohexanone, la tétraline, la décaline.

- 7 -

11/ Electrode pour pile à combustible obtenue par mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes.

- 12/ Pile à combustible comportant au moins une électrode selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le prélèvement du courant
- 5 est effectué par points ou par lignes mutuellement espacés d'une distance de l'ordre du millimètre au moyen d'au moins un collecteur à conductivité électronique.