

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14.01.02.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.07.03 Bulletin 03/29.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR et
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE — FR.

⑦② Inventeur(s) : BONNET ANTHONY et SALAS JEAN
FELIX.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ **POUDRE MICROCOMPOSITE A BASE DE PLAQUETTES DE GRAPHITE ET D'UN FLUOROPOLYMER ET
OBJETS FABRIQUES AVEC CETTE POUDRE.**

⑤⑦ La présente invention concerne une poudre micro-
composite comprenant

. des plaquettes G_{LP} de graphite de 50 à 1000 µm de
coté et de 5 à 50 µm d'épaisseur constituées d'agglomérats
de particules de graphite plus élémentaires accolées et su-
perposées de façon à ce que leurs plans principaux soient
parallèles entre eux,

. ces plaquettes étant recouvertes de particules de 0, 1
à 0, 5 µm d'un fluoropolymère.

La présente invention concerne aussi les objets consti-
tués de cette poudre. On peut fabriquer ces objets par ex-
trusion de la poudre ou son injection dans une presse à
injecter. Ces objets peuvent être des plaques bipolaires de
piles à combustible, des éléments de supercapacités et des
surfaces d'échange dans des échangeurs de chaleur.

Les plaques bipolaires ainsi obtenues présentent une
conductivité surfacique élevée. Cette poudre permet la réa-
lisation de plaques très imperméables ou poreuses selon
les conditions de mise en oeuvre.

FR 2 834 818 - A1



**POUDRE MICROCOMPOSITE À BASE DE PLAQUETTES DE GRAPHITE ET
D'UN FLUOROPOLYMÈRE ET OBJETS FABRIQUÉS AVEC CETTE
POUDRE**

5

[Domaine de l'invention]

10 La présente invention concerne une poudre microcomposite à base de plaquettes de graphite et d'un fluoropolymère ainsi que les objets fabriqués avec cette poudre. Plus précisément la poudre microcomposite est constituée de particules de taille de l'ordre de 0,1 μm à 0,5 μm en fluoropolymère, qui est avantageusement du PVDF, fixées sur des plaquettes de graphite. Cette poudre peut être obtenue par coatomisation.

15 Elle est particulièrement utile pour la réalisation de plaques bipolaires utilisées dans les piles à combustible. Les piles à combustible (fuel cells) qui sont constituées de ces plaques bipolaires subissent des conditions sévères d'utilisation en terme de pression, de température et d'agression chimique et électrochimique. Ces plaques bipolaires doivent donc pouvoir résister à ces
20 différentes conditions ainsi que pouvoir être manipulées facilement lors du montage de la pile à combustible. Il existe plusieurs types de fonctionnement de piles à combustibles qui génèrent des cahiers des charges différents en ce qui concerne les caractéristiques que doivent présenter les plaques bipolaires en terme de conductivité, de résistance mécanique et de perméabilité.

25

[l'art antérieur et le problème technique]

Les matériaux composites électriquement conducteurs sont constitués de particules conductrices dispersées dans une matrice organique. Le seuil de
30 conduction, ou seuil de percolation (transition isolant - conducteur), est atteint lorsque les particules conductrices forment un réseau de chemins conducteurs connectés sur tout le volume du matériau composite.

Les particules conductrices peuvent être métalliques, ce qui présente l'avantage d'une bonne conductivité électrique. Elles présentent toutefois l'inconvénient de posséder une densité élevée et d'être sensibles à l'environnement chimique de la pile. Les particules non métalliques sont
5 particulièrement intéressantes pour leur faible densité et leur résistance chimique. Les charges conductrices non métalliques les plus utilisées sont les produits pulvérulents à base de carbone, tels que les poudres de noir de carbone ou de graphite et les fibres de carbone.

Suivant la morphologie des particules (rapport de forme, surface
10 spécifique), le seuil de percolation est atteint pour des taux de charges de quelques % volumique pour des fibres, et de 20 à 30 % vol pour des sphères. Ces charges permettent typiquement d'obtenir des conductivités dans le volume du matériau de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-1} S/cm. On constate ainsi que la conductivité des composites est très inférieure à celles des charges utilisées
15 (de l'ordre de 1000 S/cm dans le cas du graphite), bien que les taux de charge soient supérieurs au seuil de percolation. Cet effet s'explique par les importantes résistances de contact entre particules adjacentes. Ces résistances sont liées d'une part à la faible surface de contact entre deux particules (résistance de constriction), et d'autre part, à la formation d'un film
20 isolant à la surface des charges lors de leur dispersion dans le liant organique (résistance tunnel).

La résistance de constriction est définie par la relation $R_{cr} = r_i / d$ où r_i représente la résistivité de la charge et d le diamètre de la surface de contact entre les grains. La surface de recouvrement des charges est contrôlée par leur
25 géométrie ainsi que par leurs propriétés viscoélastiques, c'est à dire leur aptitude à se déformer sous contrainte.

La résistance tunnel est associée à tout film isolant pouvant recouvrir la surface des particules. Il peut s'agir de tensioactifs adsorbés ou plus simplement de la matrice organique qui enrobe les charges une fois qu'elles y
30 sont dispersées. Dans cette configuration, le mécanisme de conduction entre grains conducteurs n'est plus ohmique, mais s'effectue par sauts électroniques entre particules isolées. En raison des faibles propriétés de transport

électronique des polymères, le champ électrique local entre grains conducteurs, nécessaire pour parvenir à la circulation du courant électrique dans la totalité des amas conducteurs constitués par les charges, doit être très important. Pratiquement le champ électrique local n'est jamais suffisant pour
5 permettre un saut électronique entre chaque particule connectée, mais isolée par un film de polymère. Seule une faible partie des chemins conducteurs est sollicitée et participe réellement à la circulation du courant. La conductivité macroscopique est fortement réduite. La résistance tunnel est définie par la relation $R_t = r_t / a$ où r_t représente la résistivité tunnel, liée à l'épaisseur du film
10 et aux propriétés électriques de la matrice organique isolante, et où a quantifie l'aire de contact.

La résistance à l'interface particule - particule est la somme des résistances de constriction et tunnel. Dans la grande majorité des cas, la résistance tunnel gouverne la conductivité macroscopique des milieux
15 hétérogènes. En effet, la résistance tunnel passe de 10^{-8} à $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ lorsque l'épaisseur du film isolant recouvrant les particules conductrices en contact, varie de 0.5 à 12 nm. Cette épaisseur d'isolation de quelques nanomètres correspond classiquement à la couche de matrice polymérique adsorbée à la surface des charges lors de la dispersion.

20 Les principes généraux exposés ci-dessus suggèrent que la réalisation de composites très conducteurs nécessite de mettre en œuvre, par les techniques classiques de transformation des polymères, des matériaux très chargés en éléments conducteurs afin, d'une part, d'augmenter le nombre de contacts entre particules conductrices, et d'autre part, d'augmenter les surfaces
25 de contact entre éléments adjacents.

Ces principes, repris dans le cadre du développement d'éléments pour pile à combustible, ont conduit à la rédaction des brevets suivants, les plus significatifs:

30 La demande de brevet EP 0 774 337 revendique un procédé de fabrication de corps moulés par extrusion de matières plastiques chargées à plus de 50% vol (de préférence 65 à 90%) en éléments conducteurs (graphite

lamellaire ou pas, fibres conductrices,...). Ici, le mélange est réalisé dans un malaxeur, puis après avoir été broyé et concassé, le mélange est extrudé sous forme de plaques ou de tube. Le brevet décrit les opérations de mise en œuvre et le fonctionnement spécifique et inventif de l'extrudeuse utilisée. Les formulations sont réalisées à partir de tout type de charges conductrices disponible dans le commerce.

Des demandes de brevets ont été déposées pour des procédés consistant à thermo-compresser des mélanges de poudre de graphite (lamellaire ou pas) dans des thermoplastiques. Les points principaux revendiqués sont la réalisation de matériaux suffisamment conducteurs, réalisables par moulage.

La demande WO-A-96/12 309 revendique la réalisation d'un empilement pour pile à combustible DMFC, à base d'un composite conducteur obtenu par mélange thermo-compressé de graphite lamellaire et de résine fluoré (PTFE). Les matériaux réalisés par ce procédé sont non poreux et directement moulables par compression. La structure du matériau conducteur et la nature des charges ne sont pas nécessairement optimisées pour maîtriser l'imperméabilité aux gaz ainsi que le refroidissement de la cellule (dépôt de matériau barrière en surface pour étanchéiser l'ensemble).

La demande EP 0 933 825 A2 décrit un procédé de fabrication de plaques séparatrices pour pile à combustible, à base d'un liant thermdurcissable (résine phénolique et époxyde) chargé en graphite (lamellaire ou pas). Le mélange est thermo-compressé dans un moule à la géométrie des plaques séparatrices à réaliser. La porosité, et donc en première approximation l'imperméabilité aux gaz, est optimisée en favorisant l'évacuation de l'eau et des gaz formés lors de la réticulation. Toutefois, une couche isolante de résine recouvre la surface des plaques et doit être éliminée par décapage.

La demande PCT WO 98/53514 décrit le procédé de fabrication par thermo-compression de plaques séparatrices bipolaires contenant de 50 à 95% de charge conductrice dans différents thermoplastiques. Le problème de l'imperméabilité aux gaz est contourné par l'ajout d'un agent hydrophile favorisant la migration d'eau dans les pores du matériau. Cette configuration favorise surtout l'évacuation de l'eau produite dans la pile, et permet le refroidissement de la cellule.

EP 0 935 303 A1 décrit un procédé de fabrication de plaques séparatrices pour piles à combustibles, de conductivité élevée, de faible perméabilité aux gaz et de propriétés mécaniques élevées. Le matériau de plaque bipolaire est constitué d'un compound à base de polymère et de poudre de graphite dont le rapport de forme est de 4 à 60 (préférentiellement 10 à 30). Cette morphologie de charge permet d'améliorer l'imperméabilité aux gaz et la conductivité électrique. Par contre la structure de la charge n'est pas décrite.

L'art antérieur, dans le domaine des matériaux chargés conducteurs électrique pour plaque bipolaire, a donc essentiellement décrit des matériaux à base de graphite dont la morphologie et la structure ne sont pas clairement explicitées.

D'autre part, dans le domaine des matériaux pour plaque bipolaire à base de polyvinylidène fluoride (PVDF) ou plus généralement de polymères fluorés, on recensera les demandes de brevets suivantes :

Le brevet DE 3538732 décrit une électrode faite d'une pâte pouvant être étendue et constituée de 70 à 80 % en masse de poudre de carbone de taille de granulés 30 à 300 µm et de 10 à 20 % en masse d'une solution de PVDF à 4 à 8% de PVDF dans le DMF (diméthylformamide) et d'au moins 5 % en masse de poudre de PTFE (polytétrafluoroéthylène) de taille de granulés de 10 à 100 µm. La pâte est étendue sur un substrat en aluminium puis séchée par une

lampe infra rouge pendant ½ h à 4 h. Cette électrode à base de PVDF et de carbone est perméable aux gaz et aux liquides.

Dans la demande de brevet JP 08031231 A il est décrit une formulation à base de graphite sphérique, de thermodurcissable ou de thermoplastique et
5 de noir de carbone de type ketjenblack conducteur. Le matériau présente une bonne résistance mécanique et peut être utilisé pour le moulage et le calandrage. Ce matériau est utilisable dans le domaine de la pile à combustible.

Dans la demande de brevet JP 04013287 A on décrit une plaque de
10 carbone poreuse dans les trois dimensions à hauteur de 60 à 80 % de porosité.

Dans la demande de brevet JP 52122276 A on décrit une électrode préparée par dépôt sur un textile poreux de carbone anisotropique pyrolysé, lui-même recouvert d'une dispersion aqueuse de TEFLON® (PTFE) et le tout est séché pour former une couche poreuse hydrophobe.

15 Dans la demande de brevet WO 200025372 il est décrit une plaque bipolaire pour utilisation dans le domaine des piles à combustibles et provenant du moulage d'une résine vinyl ester et d'une poudre de graphite permettant d'obtenir une conductivité d'au moins 10 S/cm. Ces plaques peuvent contenir de 20 à 95% de graphite et de 0 à 5% de noir de carbone ainsi que des fibres
20 de coton. On y décrit aussi l'utilisation de produits fluorés pour améliorer le démoulage ainsi que l'hydrophobie.

Dans le brevet US 5268239 on décrit la préparation d'une plaque séparatrice. Cette plaque à base de graphite est un mélange contenant de 25 à 75% en masse de graphite et de 25 à 75% en masse de résine phénolique.
25 Cette plaque est ensuite pyrolysée entre 800 et 1000°C, puis graphitée entre 2300°C et 3000°C. Ce brevet décrit aussi l'application d'un film de fluoropolymère pour éviter la migration de l'électrolyte.

Dans la demande de brevet WO 200024075 on décrit la préparation d'un substrat, utilisable pour la préparation de membrane, ce substrat comprend une
30 matrice de fibre poreuse, caractérisé par le fait que les fibres sont collées avec de la silice et un polymère fluoré. Il est décrit aussi le procédé, avec dans un premier temps la dispersion des fibres dans l'eau puis dans un deuxième

temps le dépôt de cette dispersion pour former un réseau. Le réseau de fibres est alors séché et compacté. Une dispersion aqueuse de fluoropolymère pouvant être introduite avant ou après cette étape de séchage et compactage.

Dans le brevet FR 2355381 il est décrit un procédé de préparation d'une
5 électrode pour piles à combustible caractérisé par les étapes suivantes: (i) tout d'abord la formation d'une suspension aqueuse de particules de catalyseur, avec addition d'un agent tensio-actif cationique, puis (ii) formation d'une deuxième suspension aqueuse colloïdale de polymère hydrophobe, (iii) mélange des deux suspensions pour former une suspension aqueuse uniforme
10 de particules de catalyseur et de particules de polymère hydrophobe. Cette suspension est alors déposée sur un support conducteur et chauffée afin de fritter la couche de catalyseur et de polymère.

Dans le brevet FR 2430100 il est décrit un procédé de préparation d'une poudre sèche finement divisée caractérisée en ce qu'elle est constituée par des
15 grains ayant une dimension maximum d'environ 5 μm . Cette poudre comprend du carbone précatalysé et un polymère fluorocarboné hydrophobe, par exemple le PTFE. Cette poudre est obtenue par floculation d'une co-suspension des grains de carbone précatalysé et des grains de polymères.

Dans le brevet EP 0948071 il est une méthode pour produire une
20 électrode pour piles à combustible, ainsi qu'une poudre catalytique préparée en mélangeant une poudre fine de carbone supportant un métal catalytique avec une dispersion colloïdale d'un polymère. La suspension ainsi obtenue est séchée.

Dans le brevet EP 0557259 il est décrit la préparation d'une électrode de
25 diffusion gazeuse pour cellule électrochimique. Cette électrode est préparée à l'aide d'une poudre de noir de carbone dispersée dans un solvant organique en présence de polyéthylène soluble. La dispersion est ensuite séchée ce qui permet au polyéthylène de recouvrir la surface du noir. Ce polyéthylène est ensuite fluoré. Cette poudre de noir de carbone hydrophobe est ensuite
30 mélangée à un noir de carbone de type acétylénique supportant un métal catalyseur ainsi que du PTFE pour former des agrégats. Ces agrégats sont ensuite pressés à 20 kg/cm² et frittés à 340°C pendant 20 minutes.

Dans le brevet EP 0928036 il est décrit une méthode de préparation d'électrode perméable au gaz, en effectuant une dispersion de particules de noir de carbone ou de noir de carbone supportant un catalyseur en utilisant un équipement à haut cisaillement pour l'homogénéiser tel que les micro -
5 fluidiseurs puis en ajoutant un liant à la dispersion obtenue puis un agent stabilisant. Ce mélange est ensuite déposé sur un tissu électro-conducteur puis séché et fritté à 300 - 400°C.

Dans la demande de brevet WO 200030202 il est décrit une composition moulable permettant la préparation de plaques collectrices de courant par
10 compression moulage ou injection moulage. Cette composition comprend un liant polymère non fluoré; parmi les polymères utilisables on trouvera les polyphénylène sulfides , les polyphénylène éther modifiés, les polymères cristaux liquides, les polyamides, les polyimides, les polyesters, les phénoliques, les résines époxydes et les vinyl esters. Parmi les particules
15 conductrices on trouvera plus particulièrement les particules carbonées. Ces particules carbonées sont présentes à hauteur d'au moins 45 % en masse.

Makoto Ushida dans J. Electrochem. Soc., vol.142, No. 12, December 1995 a étudié la préparation d'une MEA (membrane and electrode assembly), basée sur la formation d'un colloïde permettant d'optimiser la formation d'un
20 réseau dans la couche de catalyseur et de simplifier la fabrication de la MEA. La préparation par la réalisation par exemple d'un mélange de perfluorosulfonate ionomer (PFSI) en solution dans de l'éthanol est additionnée d'acétate de butyle (un mauvais solvant) pour former une solution colloïdale. Puis un carbone supportant du platine est mélangé à un carbone
25 recouvert de PTFE . Ce carbone recouvert de PTFE est réalisé en mélangeant une suspension de carbone et une suspension de PTFE ainsi qu'un surfactant, le surfactant est alors enlevé lors d'un traitement sous air à 290°C. Le mélange des deux poudres Pt/C et C/PTFE est additionné à la solution colloïdale du PFSI ce qui génère une réticulation des chaînes de PFSI adsorbées par le
30 carbone favorisée par un traitement ultrasonique. Cette suspension colloïdale est ensuite étalée sur un papier carbone qui est pressé à 130°C à 7,5 MPa pendant 1 minute.

Fischer dans Journal of applied electrochemistry 28 (1998) pp 277-282 a étudié la préparation de MEA en pulvérisant le mélange d'un slurry (suspension) d'un métal catalyseur, d'une solution de Nafion® (acrylate fluoré) dans l'eau et de glycerol, sur une membrane à base de Nafion 117 ® chauffée.

5 Les solvants sont ensuite évaporés par chauffage à 150°C.

Dans le brevet US 4214969 il est décrit une plaque bipolaire pour piles à combustibles constituée de graphite et de fluoropolymère dans un ratio 2.5 :1 à 16 :1. Ces plaques bipolaires présentent une conductivité volumique $4.10^{-3} \Omega.in$. Ce mélange de graphite et de fluoropolymère est mélangé à sec dans un mélangeur pendant 25 minutes puis introduit dans un moule à chaud sous pression.

10 La demande de brevet GB 2220666 décrit une méthode de coatomisation pour la préparation de particules de noir de carbone revêtues de façon très homogène par des particules de latex synthétique. Il n'est cité aucun
15 aucun polymère fluoré dans la description ni dans les exemples.

L'art antérieur a essentiellement décrit la réalisation de plaques bipolaires par des procédés discontinus utilisant des solvants ou des procédés ne faisant intervenir que des mélanges grossiers des différents produits utilisés dans la réalisation des plaques. L'art antérieur décrivant une coatomisation n'a pas décrit les polymères fluorés. Il n'a pas été décrit dans la littérature de graphite présentant une morphologie permettant de réaliser directement par moulage des plaques composites présentant un niveau d'imperméabilité élevé, une conductivité surfacique élevée et une conductivité thermique élevée.

25

La demanderesse a maintenant trouvé une poudre microcomposite très homogène à base d'un fluoropolymère et de plaquettes de graphite ayant une morphologie de lamelles de graphite superposées, parallèles et présentant une surface de contact interparticulaire importante. Cette poudre peut être mise en œuvre par les techniques habituellement utilisées pour les thermoplastiques et permet d'obtenir des plaques bipolaires directement après moulage présentant une conductivité surfacique élevée. Les niveaux d'imperméabilité aux gaz sont

30

fonctions des conditions de mise en œuvre de la plaque. Cette poudre microcomposite peut être produite par coatomisation d'une dispersion aqueuse comprenant un fluoropolymère et ces plaquettes de graphite.

Le procédé de fabrication de la poudre microcomposite ne fait intervenir
5 aucun solvant autre que l'eau. Les objets ainsi fabriqués sont utiles dans les piles à combustible.

Les avantages et autres caractéristiques de la présente invention sont exposés dans la description détaillée de l'invention qui suit.

10 [Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une poudre microcomposite comprenant:

- des plaquettes G_{LP} de graphite de 50 à 1000 μm de côté et de 5 à 50 μm
15 d'épaisseur constituées d'agglomérats de particules de graphite plus élémentaires accolées et superposées de façon à ce que leurs plans principaux soient parallèles entre eux,
- ces plaquettes étant recouvertes de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère.

20 La présente invention concerne aussi les objets constitués de cette poudre. On peut fabriquer ces objets par extrusion de la poudre ou son injection dans une presse à injecter. Ces objets peuvent être des plaques bipolaires de piles à combustible, des éléments de supercapacités et des surfaces d'échange dans des échangeurs de chaleur.

25 Les plaques bipolaires ainsi obtenues présentent une conductivité surfacique élevée. Cette poudre permet la réalisation de plaques très imperméables ou poreuses selon les conditions de mise en œuvre.

[Description détaillée de l'invention]

30

S'agissant des plaquettes de graphite (G_{LP}) de dimension de 50 à 1000 μm de côté il est clair que c'est la largeur et la longueur des plaquettes

qui sont comprises entre 50 et 1000 μm . Avantageusement elles sont de dimension entre 50 et 500 μm et de préférence entre 100 et 500 μm de côté. La structure particulière de ces plaquettes permet d'optimiser la propriété de conductivité des plaques bipolaires composites du fait de l'augmentation de la surface de contact entre particules graphitiques. Ces plaquettes sont constituées de plaquettes élémentaires de graphite expansé de 5 à 20 μm de côté et d'épaisseur 0,1 à 5 μm . Ces plaquettes (G_{LP}) peuvent être fabriquées par les procédés suivants :

1) Agglomération de plaquettes de graphite en phase solvant :

- Des plaquettes de graphite exfoliés sont dispersées dans un solvant organique. Le taux de graphite dans le solvant est compris entre 10 et 50% en volume suivant les caractéristiques dimensionnelles du graphite (faible taux de dilution pour les graphites de grande surface spécifique, à fort taux pour les plaquettes de quelques m^2/g de surface spécifique) afin d'obtenir une pâte de faible viscosité. Ce mélange est agité jusqu'à obtention d'une dispersion homogène. La pâte est ensuite séchée par filtration du solvant puis par dégazage dans une enceinte sous vide. Ces opérations peuvent avantageusement permettre de récupérer le solvant. La pâte sèche obtenue est constituée de gros agglomérats de plaquettes de graphite, les plaquettes étant en majorité superposées. Dans un agglomérat, les plaquettes sont superposées, accolées, et leurs plans principaux sont en majorité parallèles. Cette pâte est ensuite concassée et tamisée afin d'obtenir une poudre de graphite (G_{LP}) de granulométrie comprise entre 50 μm et 1 mm.

2) Broyage de pièces de graphite :

- L'idée est ici d'obtenir un graphite du type (G_{LP}), en broyant des matériaux graphitiques solides. Le broyage s'effectue en phase solide ou liquide. La poudre obtenue est tamisée à la granulométrie spécifiée pour le graphite (G_{LP}). Préférentiellement on utilisera comme matière première, des pièces graphite réalisées par compression afin de disposer d'une structure de départ anisotrope.

3) Broyage de feuilles de graphite :

Pour obtenir des plaquettes du type (G_{LP}), on peut aussi partir de feuilles de graphite réalisées par calandrage et / ou laminage de graphite naturel ou de graphite expansé. Préférentiellement on partira de particules de graphite anisotropes, idéalement des plaquettes. Dans les feuilles calandrées, les plaquettes sont accolées et superposées parallèlement à la surface de la feuille de graphite, par le procédé mécanique de laminage.

Les feuilles de graphite sont ensuite découpées et broyées soit en phase solide, soit en phase solvant. La poudre obtenue est concassée et tamisée aux dimensions spécifiées pour le graphite (G_{LP}).

La poudre microcomposite de l'invention peut comprendre aussi un graphite naturel ou synthétique ($G1$) de forme lamellaire ayant une taille de particules de 10 μm à 600 μm , ce graphite ($G1$) étant recouvert de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère. Avantagusement la taille des particules de ($G1$) est comprise entre 10 et 150 μm .

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la poudre contenait au moins un autre élément électroconducteur recouvert de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère en plus des plaquettes de graphite (G_{LP}) ou en plus des plaquettes de graphite (G_{LP}) et du graphite ($G1$).

S'agissant de cet autre élément électroconducteur ce sont tous les conducteurs de l'électricité. On peut citer à titre d'exemple les métaux, les oxydes métalliques et les produits à base de carbone. A titre d'exemple de produits à base de carbone on peut citer le graphite (différent des plaquettes (G_{LP}) et de ($G1$), les agrégats de noir de carbone, les fibres de carbone et les charbons actifs. Des produits à base de carbone pouvant être utilisés sont décrits dans Handbook of fillers 2nd Edition published by Chem Tec Publishing 1999 page 62 § 2.1.22, page 92 § 2.1.33 et page 184 § 2.2.2.

S'agissant du fluoropolymère on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient,

directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.

A titre d'exemple de monomère on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VF2); le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule
 10 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 or 5; le produit de formule $\text{R}_1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R_1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}_3\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle
 15 R_3 est $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ - et z est 1, 2, 3 or 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

Le fluoropolymère peut comprendre un homopolymère ou un copolymère, il peut aussi comprendre des monomères non fluorés tels que l'éthylène. Avantageusement le fluoropolymère est du PVDF homopolymère ou
 20 copolymère contenant au moins 60% en poids de VF2, le comonomère éventuel est choisi parmi les monomères fluorés cités plus haut et est avantageusement le HFP. Le fluoropolymère peut contenir des plastifiants ou des additifs, comme par exemple un plastifiant bien connu le dibutyle sébaçate.

La poudre microcomposite peut comprendre, en poids, 10 à 40% de
 25 fluoropolymère pour respectivement 90 à 60% de plaquettes (G_{LP}) et éventuellement de graphite (G_1) et d'un autre produit électroconducteur. De façon avantageuse la poudre comprend 15 à 30% de fluoropolymère pour respectivement 85 à 70% de plaquettes (G_{LP}) et éventuellement de graphite (G_1) et d'un autre produit électroconducteur. Dans les proportions précédentes
 30 il s'agit du fluoropolymère contenant éventuellement des plastifiants ou des additifs.

La poudre microcomposite peut contenir aussi jusqu'à 5 parties en poids d'un agent porogène pour 100 parties de l'ensemble constitué du fluoropolymère, des plaquettes (G_{LP}) et éventuellement du graphite (G1) et d'un
5 autre électroconducteur. A titre d'exemple d'agent porogène on peut citer le carbonate de calcium, l'azobiscarbonamide.

La poudre microcomposite se présente sous forme de plaquettes de graphite (G_{LP}) recouvertes avantageusement de façon uniforme par des
10 particules de fluoropolymère. Elle comprend éventuellement des particules de graphite (G1) ou des particules d'un autre électroconducteur ou des particules de graphite (G1) et des particules d'un autre électroconducteur, toutes ces particules étant recouvertes de façon uniforme par des particules de fluoropolymère. Les particules de fluoropolymère peuvent recouvrir en partie ou
15 en totalité les plaquettes (G_{LP}), le graphite (G1) et les particules de produit électroconducteur.

La poudre microcomposite peut être fabriquée par (co)atomisation d'une ou plusieurs émulsions ou dispersions aqueuses contenant ses différents
20 constituants. Par exemple la poudre microcomposite de l'invention peut être fabriquée par coatomisation entre un latex de fluoropolymère (une émulsion ou une suspension) et une dispersion aqueuse des plaquettes (G_{LP}) et éventuellement de (G1) et d'un autre électroconducteur. Le latex et la dispersion sont introduits dans la tête de coatomisation selon les techniques
25 habituelles. On peut aussi avant coatomisation faire un mélange par introduction directe des plaquettes (G_{LP}) et éventuellement de (G1) et d'un autre électroconducteur dans le latex de fluoropolymère soit encore mélanger une dispersion des plaquettes (G_{LP}) et éventuellement de (G1) et d'un autre électroconducteur et du latex de fluoropolymère, il s'agit de pulvériser une
30 dispersion aqueuse (ou une suspension) dans un courant d'air chaud pour éliminer l'eau et récupérer les produits dispersés ou en suspension.

S'agissant des objets constitués de cette poudre il suffit d'extruder cette poudre à 230°C sur extrudeuse bi-vis co ou contra rotative présentant un profile de vis peu cisailant, ou de l'injecter à 240°C dans une presse à injecter avec une vis présentant un profile de type PVC.

- 5 Les plaques bipolaires obtenues à l'aide de la poudre microcomposite précédente peuvent présenter une masse volumique allant de 500 à 3000 kg/m³, une résistivité comprise entre 0.01 et 1 Ω.cm en résistivité volumique dans l'épaisseur du matériau, et de 0.005 à 0.5 Ω.cm en résistivité mesurée par la technique des quatre pointes à la surface des matériaux. Le module de
- 10 flexion des plaques bipolaires peut être compris entre 1000 et 12000 MPa et la contrainte en flexion à la rupture est comprise entre 1 et 50 MPa et avantageusement entre 30 et 50 MPa. La conductivité thermique transversale désigne la conductivité thermique mesurée à travers l'épaisseur du matériau ; elle peut être comprise entre 2 et 50 W/m/K en fonction du taux de graphite et
- 15 du degré d'anisotropie. La conductivité thermique longitudinale désigne la conductivité thermique mesurée parallèlement à la surface du matériau ; elle peut être comprise entre 10 et 200 W/m/K. Ces caractéristiques sont obtenues en ajustant les proportions et la nature des constituants.

20 **EXEMPLES :**

Dans les exemples suivants on désigne par (G_{LP}) des plaquettes de graphite de caractéristiques dimensionnelles 100 à 1000µm avec des particules en moyenne de 300µm de coté et par (G1) un graphite de caractéristiques dimensionnelles de 10 à 80µm de coté avec une moyenne de 30 µm.

25 **Exemple 1 : (selon l'invention) plaque dense**

On part d'un latex de KYNAR® 710 de la société ATOFINA présentant un extrait sec à 25%, et d'une dispersion de graphite G_{LP} + G1 préparée selon le mode opératoire suivant :

Les produits suivants entrent en œuvre :

- 30 Le KYNAR®710 est un PVDF homopolymère de MVFR (Melt Volume Flow Rate) 10 cm³ / 10 min à 230°C sous 5 kg.

Un latex de Kynar 710 (Extrait sec = 20%), un élément carboné, le mélange de Graphites G1+G_{LP}, un antimousse (Byk 019), un surfactant (Coadis 123K).

- Une dispersion de graphites G1 + G_{LP} est préparée en mélangeant l'eau, le surfactant, l'anti-mousse puis après dissolution, on ajoute la charge sous forte agitation en visant un extrait sec élevé (50%). On ajoute sous agitation modérée le latex puis on complète avec de l'eau pour obtenir une dispersion liquide facilement pompable (ES (Extrait Sec) à 20%). La composition d'une dispersion de graphite est donnée ci-après : 973 g d'eau, 0.5 g d'antimousse, 129.8 g de surfactant (agitation modérée) puis rajouter 1040g de Graphite.
- 10 Agiter fortement jusqu'à obtenir une solution liquide qui ne décanse pas. Ajouter sous agitation modérée 1040g de Latex de PVDF KYNAR® 710 et 3475.1 g d'eau.

- Le mélange dispersion de graphites / latex de PVDF ainsi préparé est ensuite pompé sous agitation modérée puis coatomisé en utilisant les conditions opératoires suivantes :
- 15

Température d'entrée du coatomiseur : 170°C

Température de sortie du coatomiseur : 60°C

Débit total : 17 kg/h

- La coatomisation sur MINOR PRODUCTION® de la société NIRO® des particules de latex de PVDF et des particules de graphite permet la préparation de 1000 g de poudre micro – composite de composition 80% massique de graphite G1+G_{LP} et 20 % massique de Kynar® 710. Cette poudre est pressée à 1T/cm² à 185°C pour préparer une plaque de densité 2050 kg/cm³.
- 20

25 Exemple 2 : (selon l'invention) plaque dense

On part d'un latex de KYNAR® 710 de la société ATOFINA présentant un extrait sec à 25% et d'une dispersion de graphites G_{LP} +G1 préparée selon le mode opératoire suivant :

Les produits suivants entrent en œuvre :

- 30 Le KYNAR®710 est un PVDF homopolymère de MVFR (Melt Volume Flow Rate) 10 cm³/ 10 min à 230°C sous 5 kg.

Un latex de Kynar 710 (Extrait sec = 20%), un élément carboné, le mélange de Graphites G1+G_{LP}, un antimousse (Byk 019), un surfactant (Coadis 123K).

- Une dispersion de graphites G1 + G_{LP} est préparée en mélangeant l'eau, le surfactant, l'anti-mousse puis après dissolution, on ajoute la charge sous forte agitation en visant un extrait sec élevé (50%). On ajoute sous agitation modérée le latex puis on complète avec de l'eau pour obtenir une dispersion liquide facilement pompable (ES à 20%). La composition d'une dispersion de graphites est donnée ci-après : 973 g d'eau, 0.5 g d'antimousse, 129.8 g de surfactant (agitation modérée) puis rajouter 1040 g de Graphites. Agiter fortement jusqu'à obtenir une solution liquide qui ne décante pas. Ajouter sous agitation modérée 780 g de Latex de PVDF KYNAR® 710 et 3475.1 g d'eau.

Le mélange dispersion de graphites / latex de PVDF ainsi préparé est ensuite pompé sous agitation modérée puis coatomisé en utilisant les conditions opératoires suivantes :

- 15 Température d'entrée du coatomiseur : 170°C
Température de sortie du coatomiseur : 60°C
Débit total : 17 kg/h

- La coatomisation sur MINOR PRODUCTION® de la société NIRO® des particules de latex de PVDF et des particules de graphites permet la préparation de 1000 gr de poudre micro – composite de composition 87% massique de graphites G1+G_{LP} et 13 % massique de Kynar® 710. Cette poudre est pressée à 1T/cm² à 185°C pour préparer une plaque de densité 2050 kg/cm³.

25 Exemple 3: (comparatif) plaque dense

On reprend la procédure de préparation de l'exemple 1 en remplaçant le mélange de graphites G1+G_{LP} par le graphite G1.

Exemple 4 : (comparatif) plaque dense

- 30 Un mélange de graphites G1+G_{LP} est formulé avec une poudre de PVDF Kynar® 711 (Kynar® 710 sous forme de poudre de taille comprise entre 10 et 50 µm). Ce mélange est réalisé dans un mélangeur à poudre de type Turbula.

Ce procédé de mélange est appelé "dry blend" dans la suite du texte. La poudre récupérée présente une composition de 80% en masse de graphites G1+G_{LP} et 20 % en masse de PVDF. Cette poudre est pressée à 1T/cm² à 185°C pour préparer une plaque de densité 2050 kg/cm³.

5

Exemple 5 : (comparatif) plaque dense

Un mélange de graphites G1+G_{LP} est formulé avec une poudre de PVDF Kynar® 711 (Kynar® 710 sous forme de poudre de taille comprise entre 10 et 10 50 µm). Ce mélange est réalisé dans un mélangeur à poudre de type Turbula. La poudre récupérée présente une composition de 87% en masse de graphites G1+G_{LP} et 13 % en masse de PVDF. Cette poudre est pressée à 1T/cm² à 185°C pour préparer une plaque de densité 2050 kg/cm³.

15

Les résultats sont reportés sur le tableau 1.

Tableau 1

Références des matériaux	Procédé de formulation	Conductivité à 4 points sur plaque	Aspect de surface des plaques ***	Perméation des plaques à l'He $[m^3 \cdot m/m^2/Pa/s] \times 10^{-18}$	Processabilité En extrudeuse Bi-vis co rotative*	Contrainte à la rupture en flexion	Conductivité thermique transversale et longitudinale	Caractérisation Rhéologique en viscosimètre capillaire**
80/20 (G1+G _{LP}) Exemple 4	Dry blend 80% m G1 + G _{LP} 20% m Kynar ® 711	50 S/cm	Hétérogène	12 barrer	Limite d'extrudabilité : - couple non constant - Jonc d'aspect hétérogène			
87/13 (G1+G _{LP}) Exemple 5	Dry blend - 87% m G1 + G _{LP} - 13% m Kynar ® 711	110 S/cm	Hétérogène		Impossible à extruder		trans: 56 W/m.K long : 8 W/m.K	

*: référence extrudeuse : Rheodrive 5000, bi-vis co-rotative L/D=9.4 à 15.

** : Force nécessaire à faire s'écouler la matière dans une filière de 4 mm à cisaillement constant $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 230°C .

*** : Aspect de surface macroscopique des plaques.

Tableau 1 (suite)

Références des matériaux	Procédé de formulation	Conductivité 4 pointes sur plaque	Aspect de surface des plaques ***	Perméation des plaques à l'He [m ³ .m/m ² (Pa.s)x7.5 .10 ⁻¹⁸	Processabilité En extrudeuse Bi-vis co rotative*	Contrainte à la rupture en flexion	Conductivité thermique transversale et longitudinale	Caractérisation Rhéologique en viscosimètre capillaire**
Microcomposite 80/20 (G1 + G _L P) Exemple 1	Microcomposite - 80% m G1 + G _L P - 20% m Kynar ® 710	50 S/cm	Homogène	5 barrer	Extrudable, couple de 50 N.m, jonc régulier.	34.9 MPa		1500 N
Microcomposite 87/13 (G1 + G _L P) Exemple 2	Microcomposite - 87% m G1 + G _L P - 13% m Kynar ® 710	130 S/cm	Homogène	-	Extrudable, couple de 110 N.m, jonc..	31 MPa	trans: W/m.K long : W/m.K 100 12	
Microcomposite 80/20 G1 Exemple 3	Microcomposite - 80% m G1 - 20% m Kynar ® 710	30 S/cm	Homogène	1000 barrer	Extrudable, couple de 50 N.m, jonc régulier	29.7 MPa		2500 N

*: référence extrudeuse : Rheodrive 5000, bi-vis co-rotative L/D=9.4 à 15.

**: Force nécessaire à faire s'écouler la matière dans une filière de 4 mm à cisaillement constant 0,1 s⁻¹ à 230°C.

***: Aspect de surface macroscopique des plaques.

Comparaison Exemples 3 et 1 :

Le passage du graphite G1 au graphite $G1 + G_{LP}$ permet d'obtenir une
5 augmentation de la conductivité surfacique.

Comparaison Exemples 3, 2 et 1 :

Le passage du graphite G1 au graphite $G1 + G_{LP}$ permet d'obtenir une
augmentation de la contrainte de rupture en flexion.

10

Comparaison Exemples 2 et 5 :

L'utilisation de la poudre microcomposite coatomisée par rapport au dry
blend permet d'obtenir une augmentation de la conductivité transversale et
longitudinale.

15

Comparaison Exemples 2 et 5 :

L'utilisation de la poudre microcomposite coatomisée par rapport au dry
blend permet d'obtenir une augmentation de la conductivité surfacique.

20

Comparaison Exemples 1, 2, 3 et 5

L'utilisation du graphite $G1 + G_{LP}$ sous forme de poudre microcomposite
permet d'obtenir un effet de synergie en terme de conductivité surfacique.

Comparaison Exemples 1 et 3 :

25 Le passage du graphite G1 au graphite $G1 + G_{LP}$ permet d'obtenir une
diminution de la perméabilité à l'hélium.

Comparaison Exemples 1, 2, 3, 4, 5 :

L'utilisation d'une poudre microcomposite facilite l'extrusion de matériaux
30 très chargés.

Comparaison Exemples 1 et 3 :

L'utilisation du graphite G1+ G_{LP} facilite l'écoulement de la matière fondue au bas gradient de cisaillement.

REVENDICATIONS

1 Poudre microcomposite comprenant :

- 5
- des plaquettes (G_{LP}) de graphite de 50 à 1000 μm de côté et de 5 à 50 μm d'épaisseur constituées d'agglomérats de particules de graphite plus élémentaires accolées et superposées de façon à ce que leurs plans principaux soient parallèles entre eux,
 - ces plaquettes étant recouvertes de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère.

10

2 Poudre selon la revendication 1 comprenant aussi un graphite naturel ou synthétique (G1) de forme lamellaire ayant une taille de particules de 10 μm à 600 μm , ce graphite (G1) étant recouvert de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère.

15

3 Poudre selon la revendication 2 dans laquelle la taille des particules de (G1) est comprise entre 10 et 150 μm .

4 Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes
20 comprenant au moins un autre élément électroconducteur recouvert de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère.

5 Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes
25 dans laquelle le fluoropolymère est un PVDF (polyvinylidène fluoride) homopolymère ou copolymère contenant au moins 60% en poids de VF2.

6 Poudre selon les revendications précédentes dans laquelle les
plaquettes de graphite (G_{LP}) sont constituées de plaquettes élémentaires de graphite expansé de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur.

30

7 Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes
dans laquelle les proportions sont, en poids, de 10 à 40% de fluoropolymère

pour respectivement 90 à 60% de plaquettes (G_{LP}) et éventuellement de graphite (G1) et d'un autre produit électroconducteur.

- 8 Poudre selon la revendication 7 dans laquelle la poudre comprend
5 15 à 30% de fluoropolymère pour respectivement 85 à 70% de plaquettes (G_{LP}) et éventuellement de graphite (G1) et d'un autre produit électroconducteur.

- 9 Poudre selon l'une quelconque des revendications précédentes
contenant aussi jusqu'à 5 parties en poids d'un agent porogène pour 100
10 parties de l'ensemble constitué du fluoropolymère et des plaquettes (G_{LP}) et éventuellement du graphite (G1) et d'un autre électroconducteur.

- 10 Objets obtenus par extrusion ou injection de la poudre de l'une
quelconque des revendications précédentes.
15

11 Objets selon la revendication 10 qui sont des plaques bipolaires de piles à combustible, des éléments de supercapacité ou des surfaces d'échange dans des échangeurs de chaleur.

- 20 12 Procédé de préparation de la poudre de l'une quelconque des revendications 1 à 11 par (co)atomisation d'une ou plusieurs émulsions ou dispersions aqueuses contenant ses différents constituants.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2834818

N° d'enregistrement
national

FA 618803

FR 0200374

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
E	WO 02 34670 A (BROCHU FERNAND ;HYDRO QUEBEC (CA); ZAGHIB KARIM (CA); GUERFI ABDEL) 2 mai 2002 (2002-05-02) * page 18, ligne 23-29; revendications 19,20 *	1	H01B1/18 B29C47/00 B29C45/00 H01M8/02
Y	AURBACH D ET AL: "BEHAVIOR OF LITHIATED GRAPHITE ELECTRODES COMPRISING SILICA BASED BINDER" JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY, CHAPMAN AND HALL. LONDON, GB, vol. 28, no. 10, 1 octobre 1998 (1998-10-01), pages 1051-1059, XP000786929 ISSN: 0021-891X * page 1051 - page 1053 *	1-12	
Y	DE 35 38 732 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 26 juin 1986 (1986-06-26) * revendications 1,7-10; figure 1; exemples 1,2 *	1-12	
Y	US 4 339 322 A (BALKO EDWARD N ET AL) 13 juillet 1982 (1982-07-13) * colonne 3, ligne 43-45; revendication 1 *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			H01M C25B C01B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
5 septembre 2002		Wengeler, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

1

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0200374 FA 618803

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 05-09-2002
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0234670	A	02-05-2002	WO	0234670 A1	02-05-2002
DE 3538732	A	26-06-1986	DE	3538732 A1	26-06-1986
US 4339322	A	13-07-1982	AUCUN		