

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02827136. X

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 2/14 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100367540C

[51] Int. Cl. (续)

H01M 8/12 (2006.01)

C25B 9/04 (2006.01)

C25B 15/08 (2006.01)

C25B 11/12 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

[22] 申请日 2002.12.27 [21] 申请号 02827136. X

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 14 [33] FR [31] 02/00374

[86] 国际申请 PCT/FR2002/004569 2002.12.27

[87] 国际公布 WO2003/067686 法 2003.8.14

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.14

[73] 专利权人 原子能委员会

地址 法国巴黎

[72] 发明人 安东尼·博尼特

让-费利克斯·萨拉斯

[56] 参考文献

DE3538732A1 1986.6.26

US4339322A 1982.7.13

审查员 李 华

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

微复合物粉末、由其制造的物体及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及微复合物粉末，其包含：50 到 1000 μm 宽和 5 到 50 μm 厚的扁平石墨薄片 G_{LP} ，它由更基础的石墨颗粒的附集物组成，这些石墨颗粒相互联接和重叠使得它们的主要平面相互平行；所述扁平颗粒被 0.1 到 0.5 μm 的氟聚合物颗粒覆盖。

1. 微复合物粉末, 包含:

石墨薄片 G_{LP} , 具有 50 到 1000 μm 的边和 5 到 50 μm 的厚度, 该石墨薄片由石墨颗粒的附集物组成, 这些石墨颗粒相互联接和重叠使得它们的主要平面相互平行;

这些薄片被尺寸为 0.1 到 0.5 μm 的氟聚合物颗粒覆盖。

2. 根据权利要求 1 的粉末, 还包括天然的或合成的薄层状石墨 $G1$, 其颗粒尺寸为 10 μm 到 600 μm , 该石墨 $G1$ 被尺寸为 0.1 到 0.5 μm 的氟聚合物颗粒覆盖。

3. 根据权利要求 2 的粉末, 其中 $G1$ 颗粒的尺寸在 10 和 150 μm 之间。

4. 根据上述任一权利要求的粉末, 包含至少一种被尺寸为 0.1 到 0.5 μm 的氟聚合物颗粒覆盖的其它导电性基元。

5. 根据权利要求 1-3 中任一项的粉末, 其中氟聚合物为聚偏二氟乙烯 PVDF 均聚物或含有至少 60 重量%偏二氟乙烯的共聚物。

6. 根据权利要求 4 的粉末, 其中氟聚合物为聚偏二氟乙烯 PVDF 均聚物或含有至少 60 重量%偏二氟乙烯的共聚物。

7. 根据权利要求 1-3 中任一项的粉末, 其中石墨薄片 G_{LP} 由边为 5 到 20 μm 和厚度为 0.1 到 5 μm 的基础的扩展石墨薄片组成。

8. 根据权利要求 4 的粉末, 其中石墨薄片 G_{LP} 由边为 5 到 20 μm 和厚度为 0.1 到 5 μm 的基础的扩展石墨薄片组成。

9. 根据权利要求 5 的粉末, 其中石墨薄片 G_{LP} 由边为 5 到 20 μm 和厚度为 0.1 到 5 μm 的基础的扩展石墨薄片组成。

10. 根据权利要求 6 的粉末, 其中石墨薄片 G_{LP} 由边为 5 到 20 μm 和厚度为 0.1 到 5 μm 的基础的扩展石墨薄片组成。

11. 根据权利要求 2 或 3 的粉末, 其中比例为按重量计 10 到 40% 的氟聚合物, 每 90% 到 60% 的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 $G1$ 和其它导电性产物。

12. 根据权利要求 4 的粉末, 其中比例为按重量 10 到 40% 的氟聚合物, 每 90% 到 60% 的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 $G1$ 和其它导电性产物。

13. 根据权利要求 5 的粉末, 其中比例为按重量 10 到 40% 的氟聚合物,

每 90%到 60%的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

14. 根据权利要求 6 的粉末, 其中比例为按重量 10 到 40%的氟聚合物, 每 90%到 60%的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

15. 根据权利要求 7 的粉末, 其中比例为按重量 10 到 40%的氟聚合物, 每 90%到 60%的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

16. 根据权利要求 8 的粉末, 其中比例为按重量 10 到 40%的氟聚合物, 每 90%到 60%的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

17. 根据权利要求 9 的粉末, 其中比例为按重量 10 到 40%的氟聚合物, 每 90%到 60%的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

18. 根据权利要求 10 的粉末, 其中比例为按重量 10 到 40%的氟聚合物, 每 90%到 60%的, 分别为薄片 G_{LP} 和任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

19. 根据权利要求 11 的粉末, 其中该粉末包含按重量计 15 到 30%的氟聚合物, 每 85 到 70%的, 分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

20. 根据权利要求 12-18 中任一项的粉末, 其中该粉末包含按重量计 15 到 30%的氟聚合物, 每 85 到 70%的分别为薄片 G_{LP} 及任选的石墨 G1 和其它导电性产物。

21. 根据权利要求 2 或 3 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂, 每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

22. 根据权利要求 4 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂, 每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

23. 根据权利要求 5 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂, 每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

24. 根据权利要求 6 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂, 每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

25. 根据权利要求 7 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂, 每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导

体。

26. 根据权利要求 8-10 中任一项的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

27. 根据权利要求 11 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

28. 根据权利要求 12-18 中任一项的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

29. 根据权利要求 19 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

30. 根据权利要求 20 的粉末, 也含有最多 5 重量份的成孔剂每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片 G_{LP} 和任选地, 石墨 G1 和其它电导体。

31. 通过挤压或注模上述任一权利要求的粉末获得的物体。

32. 根据权利要求 31 的物体是用于燃料电池的双极板、超级电容元件和热交换器的交换表面。

33. 通过雾化一种或多种含有其各种组分的水溶性乳液或分散物制备权利要求 1 到 30 的任一权利要求的粉末的方法。

34. 通过雾化含有其各种组分的水溶性乳液或分散物制备权利要求 1 到 30 的任一权利要求的粉末的方法。

微复合物粉末、由其制造的物体及其制备方法

发明领域

本发明涉及基于石墨薄片 (graphite flake) 和氟聚合物的微复合物粉末 (microcomposite powder), 以及用这种粉末制造的物体。更具体地, 该微复合物粉末包括附着到石墨薄片上的尺寸为约 $0.1\ \mu\text{m}$ 到 $0.5\ \mu\text{m}$ 的氟聚合物, 优选为 PVDF 的颗粒组成。这种粉末可通过共雾化 (coatomization) 获得。

本发明特别适用于生产用于燃料电池的双极板。含有这些双极板的燃料电池使用时暴露于严酷的条件: 压力, 温度和化学以及电化学的侵袭。这些双极板因而必须能够经受住这些各种条件并且在燃料电池的组装中能够容易地处理。根据双极板在导电率, 机械强度和渗透率必须具有的特征, 燃料电池有几种类型的操作, 并产生不同的规格。

现有技术和技术问题

导电性复合物包含分散在有机基体中的导电性颗粒。当导电性颗粒在复合物的整个空间中形成相通的导电路径网络时, 获得导电界限或突增界限 (Percolation threshold) (绝缘体和导体之间的转变)。

导电性颗粒可以是金属颗粒, 其具有高电导率的优势。然而, 它们具有的缺点是拥有高密度以及对电池的化学环境敏感。因为非金属颗粒密度低以及以及因为它们的化学耐受性, 因而特别有用。大部分经常使用的非金属的导电填充物是基于碳的粉状产物, 例如石墨或炭黑粉末和碳纤维。

取决于颗粒形貌 (长宽比和比表面积), 对填充物部分而言, 获得突增界限: 在纤维状的情形下是数个体积百分比, 在球状的情形下从 20 到 30 体积%。典型地, 在材料体积中使用这些填充物能够获得导电率为 10^{-5} 到 $10^{-1}\ \text{S/cm}$ 的数量级。因此, 虽然填充物部分高过突增界限, 应该指出复合物的导电率会大大低于使用的填充物的导电率 (在石墨情形下, 数量级为 $1000\ \text{S/cm}$)。这种效应通过在相邻的颗粒之间大的接触电阻来解释。这些电

阻，一方面，归因于两个颗粒之间低的接触表面积(接触电阻(constriction resistance))，另一方面，归因于当它们分散于有机粘合剂时，在填充物表面上形成绝缘膜(隧道电阻(tunnel resistance))。

接触电阻通过等式 $R_{cr} = r_i / d$ 定义，其中 r_i 代表填充物的电阻率， d 代表颗粒间的接触表面直径。填充物的覆盖面积通过它们的几何形状和它们的黏弹性能（即它们在应力下变形的能力）来控制。

隧道电阻与任何能够覆盖颗粒表面的绝缘膜相关。它可以归因于所吸附的表面活性剂或更简单地归因于有机基体，一旦填充物分散在所述的有机基质中，有机基质就包裹填充物。在这种构型中，导电性颗粒之间的导电机制不再是欧姆的，而是在孤立的颗粒之间经过电子跃迁发生。因为聚合物的电子传输性能低，在导电性颗粒之间的局部电场必须非常高，所述的局部电场对电流能够流过填充物形成的整个导电性聚集体(cluster)非常重要。实际中，局部电场从来没有高过允许电子在连接着的但被聚合物膜隔离的每个颗粒之间跃迁，只有小部分导电路径被突出并实际上参与电流的流通，因此宏观导电率极大地降低。隧道电阻通过等式 $R_t = r_t / a$ 定义，其中 r_t 代表隧道电阻率，其取决于膜厚度和绝缘有机基体的电性能，其中 a 是接触面积。

颗粒-颗粒界面处的电阻是接触和隧道电阻的总和。在大部分情形下，隧道电阻决定了非均相介质的宏观导电率，这是因为当覆盖接触的导电性颗粒的绝缘膜厚度从 0.5 到 12 nm 变化时，隧道电阻从 10^{-8} 变到 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 。这种具有数个纳米的绝缘厚度通常对应于聚合物基体层，所述聚合物基体层在分散过程中被吸附在填充物表面。

上述普通原理提示：一方面，为了增加导电性颗粒之间接触的数目，另一方面，为了增加在相邻的导电性基元(conductive element)之间接触面积，生产高导电性复合物需要通过常规的聚合物转化技术加工材料，所述材料充分填充导电性基元。

在开发用于燃料电池的元件的内容中使用这些原理，这些原理导致了下列最重要的专利被申请：

专利申请 EP 0 774 337 要求了通过挤压塑料生产模压体的方法，该塑料填充了多于 50 体积% (优选 65 到 90 体积%) 的导电性基元(薄层状的或非薄层状的石墨、导电性纤维等)。在这种情形下，在混合器中进行混合，接

着压碎和研磨混合物，然后以片状或管状形式挤出。该专利申请描述了加工操作以及所用挤压器的具体的和创造性的操作，配剂来自任何类型的可购买的导电性填充物。

已经就在热塑性塑料中热压石墨(薄层状的或非薄层状的)粉末混合物的方法提出了专利申请，要求保护的要点是生产足够导电的可模塑的材料。

申请 WO-A-96/12309 要求了基于导电性复合物，生产用于 DMFC 燃料电池的堆栈(stack)方法，所述的导电性复合物通过热压薄层状的石墨和氟代树脂(PTFE)的混合物而获得。通过该方法生产的材料为非多孔的和直接压紧-可模塑的材料。对于控制气体的不渗透率和电池的冷却而言，不需要最优化导电性材料的结构和填充物的性质(沉积表面阻挡材料以密封该组件)。

申请 EP 0 933 825 A2 公开了基于热固性粘合剂，制造燃料电池的隔板的方法，所述热固性粘合剂(酚类/环氧树脂)填充有石墨(薄层状的或非薄层状的)。在模具中热压所述混合物至将要生产的隔板的几何形状。通过促进去除在交联过程中形成的水和气体，最优化孔隙率以及因而第一近似的气体不渗透率。然而，绝缘树脂层覆盖了隔板的表面并且必须通过剥离除去。

PCT 申请 WO 98/53514 公开了通过热压制造双极隔板的方法，该隔板含有在各种热塑性塑料中 50 到 95% 的导电性填充物。通过加入促进水在材料孔隙中迁移的亲水剂，避免了气体不渗透率的问题。该构造促进除去上述电池中产生的所有水并允许冷却电池。

EP 0 935 303 A1 公开了燃料电池隔板的制造方法，该隔板具有高导电率，低气体渗透率以及高机械性能。双极板材料由基于聚合物和石墨粉末的化合物组成，其长宽比为 4 到 60，优选为 10 到 30。填充物形貌允许改进气体不渗透率和导电率。然而，没有描述填充物的结构。

用于双极板的导电性填充材料领域的现有技术已经基本上描述了基于石墨的材料，然而没有清楚地解释其形貌和结构。

而且，在用于双极板的、基于聚偏二氟乙烯(PVDF)或更普遍地基于氟聚合物的材料领域中，应当提及下列专利申请：

专利 DE 353 8732 公开了从糊料中制造的电极，该糊料可以延展的并且由以下组成：70 到 80% 重量的、颗粒尺寸为 30 到 300 μm 的碳粉，和 10 到 20% 重量的、在 DMF(二甲基甲酰胺)中含有 4 到 8% PVDF 的 PVDF 溶

液以及至少 5%重量的、颗粒尺寸为 10 到 100 μm 的 PTFE (聚四氟代乙烯) 粉末。在铝基材上展开该糊料并接着用红外灯干燥 $\frac{1}{2}$ h 到 4 h。这种基于 PVDF 和碳的电极能够渗透气体和液体。

专利申请 JP 08031231 A 公开了一种配料, 其基于: 球形石墨, 热固性或热塑性塑料和导电的 Ketjenblack 炭黑。材料显示出良好的机械强度并且能够用于模塑和碾压, 该材料能够用于燃料电池领域。

专利申请 JP 04013287 A 公开了在三维尺度多孔的碳板, 具有的孔隙率为 60%到 80%。

专利申请 JP 52122276 A 公开了一种电极, 其通过将高温分解的各向异性碳沉积在多孔的纺织品上而制备的, 碳本身用 TEFLON® (PTFE)的水溶性分散物涂布, 并且整个组件被干燥以形成疏水性多孔层。

专利申请 WO 2000/25372 公开了用于燃料电池领域的双极板, 其通过模塑乙烯酯树脂和石墨粉末获得, 允许获得的导电率至少为 10 S/cm。这些板可以含有从 20% 到 95% 的石墨和从 0%到 5%的炭黑, 以及棉纤维。该申请也公开了使用氟代产物改善脱模和疏水性。

专利 US 5 268 239 公开了隔板的制备, 这种基于石墨的板是混合物, 其含有: 25 到 75%重量的石墨和 25 到 75%重量的酚醛树脂。接下来, 在 800 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 之间高温热解该板, 接着在 2300 $^{\circ}\text{C}$ 和 3000 $^{\circ}\text{C}$ 之间石墨化。该专利也描述氟聚合物膜的应用, 其为了防止电解质迁移。

专利申请 WO 2000/24075 公开了能够用于制备膜的基材的制备, 该基材包含多孔纤维基体, 特征在于该纤维粘附性地与硅石和氟聚合物连接。本专利申请还描述了方法: 首先在水中分散该纤维, 接着沉积该分散物以形成网络, 然后干燥和压紧纤维的网络。在干燥和压紧步骤之前或之后, 可以引入水溶性氟聚合物分散物。

专利 FR 2 355 381 公开了制备燃料电池电极的方法, 其特征通过下列步骤: (i)首先, 随着加入阳离子表面活性剂, 形成催化剂颗粒的水溶性悬浮物, 接着(ii)形成疏水性聚合物的第二胶态水溶性悬浮物和(iii)混合该两种悬浮物以形成催化剂颗粒和疏水性聚合物颗粒的均匀水溶性悬浮物, 然后将悬浮物沉积到导电性载体上并加热以烧结出催化剂和聚合物的层。

专利 FR 2 430 100 公开了制备干的精细分离的粉末的方法, 其特征在于它由最大尺寸接近于 5 μm 的颗粒组成。该粉末包含预催化的碳和疏水性

碳氟聚合物,例如 PTFE。该粉末通过絮凝预催化的碳颗粒和聚合物颗粒的共悬浮物而获得。

专利 EP 0 948 071 公开了生产燃料电池电极的方法和催化粉末,所述的催化粉末是通过混合负载着催化性金属的微细碳粉末与聚合物的胶态分散物制备的,然后干燥所获得的悬浮物。

专利 EP 0 557 259 公开了电化学电池的气体扩散电极的制备。在可溶性聚乙烯存在下,用分散于有机溶剂的炭黑粉末制备该电极。接着干燥该分散物,允许聚乙烯覆盖炭黑的表面,接着氟化聚乙烯。接下来,混合疏水性炭黑粉末与负载着催化剂金属的乙炔炭黑和 PTFE 以形成附集物。接下来,以 20 kg/cm^2 挤压这些附集物并在 340°C 烧结 20 分钟。

专利 EP 0 928 036 描述制备气体-渗透电极的方法,该方法通过利用高剪切设备(为了使其均匀化)例如微流器(microfluidizer),制备炭黑颗粒的或负载着催化剂的炭黑颗粒的分散物,接着加入粘合剂到所获得的分散物中,接着加入稳定剂。接下来,将该混合物沉积到导电性织物上并接着干燥并在 $300 - 400^\circ\text{C}$ 烧结。

专利申请 WO 2000/30202 公开了可成模组合物,其用于通过压模或注模法制备集流体板。该组合物包含非氟化聚合物粘合剂;能够使用的聚合物包括:聚苯硫、改性聚亚苯基醚、液晶聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚酯、酚醛树脂、环氧树脂和乙烯基酯。该导电性颗粒包括,更具体地,碳颗粒以至少 45% 的量存在,按这些碳颗粒重量计。

在 J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 12, December 1995 中, Makoto Ushida 根据用于优化催化剂层中网络的形成和用于简化 MEA(薄膜和电极组件)制造的胶体形成,研究了 MEA 的制备。例如,通过生产溶于乙醇的全氟磺酸化物离聚物 (PFSI) 混合物的 MEA 制备,接受了加入的乙酸丁酯(不良溶剂)以形成胶体溶液。接下来,将负载铂的碳与涂布 PTFE 的碳混合,涂布 PTFE 的碳是通过混合碳悬浮物和 PTFE 悬浮物与表面活性剂制备的,并且接着在 290°C 的空气处理中除去表面活性剂。将两种粉末 Pt/C 和 C/PTFE 的混合物加入该 PFSI 胶体溶液中,这使得吸附在碳上的 PFSI 链发生交联,超声处理可促进该交联反应。接着在炭纸上展开胶态悬浮物并在 130°C 和 7.5 MPa 下压制 1 分钟。

在 Journal of applied electro chemistry 28 (1998) pp 277-282 中, Fischer

研究了 MEA 的制备, 用过将混合物喷射在基于 Nafion 117® 的热薄膜上以制备 MEA, 所述的混合物含有: 催化剂金属浆(悬浮物)、Nafion® (氟代丙烯酸酯) 的水溶液和甘油。接着通过加热到 150°C 蒸发溶剂。

美国专利 4 214 969 公开了用于燃料电池的双极板, 其由石墨和氟聚合物按 2.5:1 到 16:1 的比率组成。这些双极板具有 $4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{in.}$ 的体积电阻率。在捏和机中, 干共混这种石墨/氟聚合物混合物 25 分钟, 然后将其引入到热压模中。

专利申请 GB 22 20666 公开了共喷射方法, 其用于制备非常均匀地涂布着合成胶乳颗粒的炭黑颗粒, 在说明书或实施例中没有提及氟聚合物。

现有技术已经基本上公开了双极板的生产, 利用溶剂的分批法, 或包括只用于生产该极板的各种产物的、粗混合物方法生产双极板。然后公开了共雾化的现有技术没有披露氟聚合物, 也没有文献描述石墨的形貌, 具有该形貌的石墨通过模塑允许直接产生具有高不透透率、高表面导电率和高导热性的复合板 (composite plate)。

本申请人现在已经发现了基于氟聚合物和石墨薄片的高度均相的微复合物粉末, 该石墨薄片具有由高的颗粒间接触面积的重叠平行的石墨薄层组成的形貌。这种粉末能够通过通常用于热塑性塑料的技术处理, 并使其有可能通过直接模塑获得具有高表面导电率的双极板, 气体不透透率水平取决于处理板的条件。这种微复合物粉末可以通过共雾化 (coatimize) 包含氟聚合物和这些石墨薄片的水溶性分散物来生产。

制造微复合物粉末的方法除水外没有包括任何溶剂, 如此制造物体适用于燃料电池。

本发明的优点和其他特征将在下列本发明的详细描述中得以解释。

发明简述

本发明涉及微复合物粉末, 其包含:

- 石墨薄片 G_{LP} , 其具有 50 到 1000 μm 的边和 5 到 50 μm 的厚度, 由更基础的石墨颗粒的附集物组成, 这些石墨颗粒相互联接和重叠使得它们的主要平面相互平行;
- 这些薄片被尺寸为 0.1 到 0.5 μm 的氟聚合物颗粒覆盖。

本发明也涉及由这种粉末组成的物体, 这些物体可以通过挤压该粉末

或在注模机中注模塑造，这些物体可以为用于燃料电池的双极板、超级电容（supercapacitor）元件和热交换器的交换表面。

如此获得的双极板具有高的表面导电率。取决于处理条件该粉末能够用于生产高度不渗透的或多孔的板。

发明详述

关于具有尺度为 50 到 1000 μm 的边的石墨薄片(G_{LP})，可以清楚知道该薄片的宽和长在 50 和 1000 μm 之间，有利地，它们的边的尺度在 50 和 500 μm 之间和优选在 100 和 500 μm 之间。因为在石墨颗粒之间的接触面积增加，所以这些薄片的具体结构允许能够最优化复合物双极板的导电性能。这些薄片由边为 5 到 20 μm 和厚度为 0.1 到 5 μm 的基础的扩展石墨薄片（expanded graphite flake）组成，这些薄片(G_{LP})可以通过下列方法制造：

1)在溶剂相团聚石墨薄片：

将页状剥落的石墨薄片分散于有机溶剂中。根据石墨的尺度特性(在石墨具有高的比表面积情形下低度稀释和在薄片具有少许 m^2/g 的比表面积的情形下高度稀释)，溶剂中的石墨含量在 10 和 50 体积%之间以获得低粘度的浆液。搅拌这种混合物以获得均相的分散物，接着通过滤去溶剂干燥该浆液，接着在真空室里除气。有利地，这些操作可以允许回收溶剂。获得的干燥糊料由粗石墨薄片附集物组成，该薄片大部分被重叠。在附集物中，该薄片是重叠的，相互联接的并且它们的主要平面大部分互相平行。接着碎化这种糊料并筛选以获得颗粒尺寸在 50 μm 和 1 mm 之间的石墨粉末(G_{LP})。

2)研磨石墨块：

这里的构思是通过研磨固体石墨材料，获得(G_{LP})类型的石墨。研磨在固体或液体相进行，获得的粉末被研磨成特定为石墨 (G_{LP})的颗粒尺寸。作为原料，优选使用通过压紧生产的从而具有各向异性起始结构的石墨块。

3)研磨石墨片：

为了获得(G_{LP})类型的薄片，也可能从通过碾压和/或滚轧天然石墨或扩展的石墨而生产的石墨片开始。优选从各向异性石墨颗粒开始，理想地从薄片开始。在碾压的薄片内，通过机械滚轧方法，相互联接和重叠薄片，使其平行于石墨片的表面。

接着在固体相或溶剂相中切碎和研磨石墨片。碎化获得的粉末并筛选使其具有特定为石墨 (G_{LP}) 的尺寸。

本发明的微复合物粉末也可以包括天然的或合成的层状 (lamellar shape) 石墨 (G_1)，其颗粒尺寸为 $10\ \mu\text{m}$ 到 $600\ \mu\text{m}$ ，该石墨 (G_1) 被尺寸为 0.1 到 $0.5\ \mu\text{m}$ 的氟聚合物颗粒覆盖，有利地，(G_1) 颗粒的尺寸在 10 和 $150\ \mu\text{m}$ 之间。

除石墨薄片 (G_{LP}) 之外或除石墨薄片 (G_{LP}) 和石墨 (G_1) 之外，如果粉末含有至少一种被尺寸为 0.1 到 $0.5\ \mu\text{m}$ 的氟聚合物颗粒覆盖的其它导电性基元，也没有超出本发明的范围。

关于其它导电性基元，它们都是电导体。作为实例，可以为金属、金属氧化物和基于碳的产物。作为基于碳的产物的实例，可以为石墨 (与薄片 (G_{LP}) 和 (G_1) 不同的)、炭黑附集物、碳纤维和活性炭。能够使用的基于碳的产物在以下中描述：填充物手册 (Handbook of Fillers)，第二版，Chem Tec Publishing 出版，1999，§ 2.1.22 第 62 页，§ 2.1.33 第 92 页和 § 2.2.2 第 184 页。

关于氟聚合物，是指在其链上含有选自下述化合物中至少一种单体的任何聚合物，所述化合物含有：能够打开聚合的乙烯基和含有直接附加到该乙烯基上的至少一个氟原子、氟烷基或氟烷氧基。

单体的实例包括：乙烯基氟化物；偏二氟乙烯 (VF2)；三氟乙烯 (VF3)；氯代三氟乙烯 (CTFE)；1,2-二氟乙烯；四氟乙烯 (TFE)；六氟丙烯 (HFP)；全氟(烷基乙烯基)醚诸如：全氟(甲基乙烯基)醚 (PMVE)，全氟(乙基乙烯基)醚 (PEVE) 和全氟(丙基乙烯基)醚 (PPVE)；全氟(1,3-间二氧杂环戊烯)；全氟(2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯) (PDD)；式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ 的产物，其中 X 为 SO_2F 、 CO_2H 、 CH_2OH 、 CH_2OCN 或 $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$ ；式 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 的产物；式 $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的产物，其中 n 为 1, 2, 3, 4 或 5；式 $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 的产物，其中 R^1 为氢或 $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ 并且 z 为 1, 2, 3 或 4；式 $\text{R}^3\text{OCF}=\text{CH}_2$ 的产物，其中 R^3 为 $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ 并且 z 为 1, 2, 3 或 4；全氟丁基乙烯 (PFBE)；3,3,3-三氟丙烯和 2-三氟甲基-3,3,3-三氟-1-丙烯。

氟聚合物可以为均聚物或共聚物，也可以包含诸如乙烯的非氟代单体。氟聚合物有利地为 PVDF 均聚物或含有至少 60 重量% VF2 的共聚物，任选的共聚单体选自上述提及的氟代单体和有利地 HFP。氟聚合物可以含有增塑剂或添加剂诸如：例如，熟知的增塑剂-癸二酸二丁基酯。

微复合物粉末可以包含,按重量 10 到 40%的氟聚合物每 90%到 60%的,分别为,薄片(G_{LP})和任选的石墨($G1$)和其它导电性产物。有利地,该粉末包含 15 到 30%的氟聚合物每 85 到 70%,分别为,薄片(G_{LP})和任选的石墨($G1$)和其它导电性产物。在以上比例中,氟聚合物可以任选地含有增塑剂或添加剂。

微复合物粉末可以也含有最多 5 重量份的成孔剂每 100 份由以下组成的组合: 氟聚合物、薄片(G_{LP})和任选的石墨($G1$)和其它电导体。作为实例的成孔剂,可以是碳酸钙和偶氮双碳酰胺。

微复合物粉末以石墨薄片(G_{LP})的形式,所述石墨薄片有利地均匀地用氟聚合物颗粒覆盖。任选地,它包含石墨($G1$)颗粒或其它电导体颗粒,或石墨($G1$)颗粒和其它电导体颗粒,所有的这些颗粒均匀地由氟聚合物颗粒覆盖,该氟聚合物颗粒可以部分地或完全地覆盖薄片(G_{LP})、石墨 ($G1$)和导电性产物的颗粒。

微复合物粉末可以通过(共)雾化一种或多种含有其各种组分的水溶性分散物或乳液制造。例如,本发明微复合物粉末可以通过将氟聚合物胶乳(乳液或悬浮物)与薄片(G_{LP})和、任选的($G1$)和其它电导体的水溶性分散物之间共雾化来制造,利用标准技术将该胶乳和该分散物引入到共雾化头上。在共雾化之前,也可能通过引入薄片(G_{LP})和、任选的($G1$)和其它电导体直接进入氟聚合物胶乳来制造混合物,或者把薄片(G_{LP})和、任选的($G1$)和其它电导体分散物与氟聚合物胶乳混合;该方法含有将水溶性分散物 (或悬浮物) 喷射到热空气流中以除去水和回收分散的或悬浮的产物。

关于由该粉末组成的物体,所要求的是 230℃下,在同步旋转或反向旋转的具有低剪切的螺旋浆外形的双螺旋浆挤压器中挤压该粉末或通过 240℃下将其注入到具有 PVC 型外形的螺旋浆的注模机中挤压该粉末。

利用上述微复合物粉末获得的双极板可以具有 500 到 3000 kg/m³ 的密度范围,通过四点技术 (four-point technique) 测量得到在材料厚度内体积电阻率方面的电阻率在 0.01 和 1 $\Omega\cdot\text{cm}$ 之间,以及在材料表面电阻率方面的电阻率为 0.005 到 0.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。双极板的挠曲模量可以在 1000 和 12000 MPa 之间并且挠曲强度在 1 和 50 MPa 之间,有利地在 30 和 50 MPa 之间。横向导热性表示通过材料厚度方向测量的热导率。取决于石墨的含量和各向异性的程度,它可以在 2 和 50 W/m/K 之间。纵向导热性表示平行于材料表面

测量的导热性；它可以在 10 和 200 W/m/K 之间。通过调整组分的比例和性质获得这些性能。

实施例

下列实施例中，具有颗粒平均边为 300 μm 、尺度为 100 到 1000 μm 的石墨薄片表示成 (G_{LP})；平均边为 30 μm 、尺度为 10 到 80 μm 的石墨表示成($G1$)。

实施例 1: 致密薄板(本发明)

起始材料为 ATOFINA 的 KYNAR® 710 胶乳，其固体含量为 25%，和根据下列过程制备的石墨 G_{LP} + $G1$ 分散物：

使用下列产物：

KYNAR® 710: 在 230°C/5 kg 下，MVFR(熔化体积流速)为 10 $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ 的 PVDF 均聚物；KYNAR 710 胶乳(固体含量=20%)；含碳基元；石墨 $G1+G_{LP}$ 的共混物；消泡剂 (Byk 019)；和表面活性剂 (Coadis 123K)。

石墨 $G1 + G_{LP}$ 的分散物通过以下制备：混合水、表面活性剂和消泡剂以及接着，当它们溶解后，在强烈搅拌下加入填充物以得到高的固体含量(50%)。接着在适度搅拌下加入胶乳然后通过加入水完成混合物，以得到容易泵送的液体分散物，其 SC(固体含量)为 20%。石墨分散物的组合物按照以下得到：973 g 水、0.5 g 消泡剂、129.8 g 表面活性剂(适度搅拌)接着加入 1040 g 石墨。强烈地搅拌直到获得静置时没有分离的液体溶液，适度搅拌下加入 1040 g KYNAR® 710 PVDF 胶乳和 3475.1 g 水。

然后，在适度搅拌下泵送如此制备的石墨分散物/PVDF 胶乳混合物，接着利用下列操作条件共雾化：

共雾化器(coatomizer)入口温度: 170°C；

共雾化器出口温度: 60°C；

总产量: 17 kg/h。

在 NIRO®的 MINOR PRODUCTION®机上，共雾化 PVDF 胶乳颗粒和石墨颗粒，制备 1000 g 微复合物粉末，其组合物为 80 重量%石墨 $G1+G_{LP}$ 和 20 重量% KYNAR®710。该粉末在 185°C 和 1 t/cm² 下压紧以生产密度为 2050 kg/cm³ 的薄板。

实施例 2: 致密薄板 (本发明)

起始材料为 ATOFINA 的 KYNAR® 710 胶乳, 其固体含量为 25%, 和根据下列过程制备的石墨 $G_{LP} + G1$ 分散物:

使用下列产物:

KYNAR® 710: 在 230 °C /5 kg 下, MVFR(熔化体积流速) 为 10 cm³/10 min 的 PVDF 均聚物; KYNAR 710 胶乳(固体含量=20%); 含碳基元; 石墨 $G1 + G_{LP}$ 的共混物; 消泡剂 (Byk 019); 和表面活性剂 (Coadis 123K)。

石墨 $G1 + G_{LP}$ 的分散物通过以下制备: 混合水、表面活性剂和消泡剂以及接着, 当它们溶解后, 在强烈搅拌下加入填充物以得到高的固体含量 (50%)。接着在适度搅拌下加入胶乳然后通过加入水完成混合物, 以获得容易泵送的液体分散物, 其 SC 为 20%。石墨分散物的组合物按照以下得到: 973 g 水、0.5 g 消泡剂、129.8 g 表面活性剂 (适度搅拌)紧接着加入 1040 g 石墨, 强烈地搅拌直到获得静置时没有分离的液体溶液, 适度搅拌下加入 780 g KYNAR® 710 PVDF 胶乳和 3475.1 g 水。

然后, 在适度搅拌下泵送如此制备的石墨分散物/PVDF 胶乳混合物, 接着利用下列操作条件共雾化:

共雾化器入口温度: 170°C;

共雾化器出口温度: 60°C;

总产量: 17 kg/h。

在 NIRO®的 MINOR PRODUCTION®机上, 共雾化 PVDF 胶乳颗粒和石墨颗粒, 制备 1000 g 微复合物粉末, 其组合物为 87 重量% 石墨 $G1 + G_{LP}$ 和 13 重量% KYNAR®710。该粉末在 185°C 和 1 t/cm²下压紧以生产密度为 2050 kg/cm³ 的薄板。

实施例 3: 致密薄板 (对比实施例)

重复制备实施例 1 的程序, 用石墨 $G1$ 替换石墨 $G1 + G_{LP}$ 共混物。

实施例 4: 致密薄板 (对比实施例)

石墨共混物 $G1 + G_{LP}$ 与 KYNAR®711 PVDF 粉末(尺寸在 10 和 50 μm 之间的粉末形式的 KYNAR® 710)配制。在 Turbula-型粉末捏和机中生产该共混物, 该共混工艺下文中称为干共混, 回收的粉末具有 80 重量%石墨

G1+G_{LP} 和 20 重量%PVDF 的组成。该粉末在 185℃和 1 t/cm²下压紧以制备密度为 2050 kg/cm³ 的薄板。

实施例 5: 致密薄板 (比较例)

石墨共混物 G1+G_{LP} 与 KYNAR®711 PVDF 粉末(尺寸在 10 和 50 μm 之间的粉末形式的 KYNAR® 710)配制。在 Turbula-型粉末捏和机中生产该共混物, 回收的粉末具有 87 重量%石墨 G1+G_{LP} 和 13 重量% PVDF 的组成。该粉末在 185℃和 1 t/cm²下压紧以制备密度为 2050 kg/cm³ 的薄板。

所得结果在表 1 中给出。

表 1

材料参数	配制工艺	薄板上的四点导电率	薄板的表面表观 ***	薄板渗透性 [m ³ .m/m ² .Pa.s] x7.5x10 ⁻¹⁸	在同步旋转双螺旋浆挤压器中的操作性*	挠曲强度	横向和纵向导热性	利用毛细管测粘计得到的流变特性**
80/20(G1+G _{LP}): 实施例 4	干共混: 80 重量% G1+G _{LP} 与 20 重量% KYNAR® 711	50 S/cm	均匀	12 bar	挤压性限制: -可变力矩 -非均匀性外观的棒			
87/13 G1+G _{LP}): 实施例 5	干共混: -87 重量% G1+G _{LP} -13 重量% KYNAR® 711	110 S/cm	均匀		不能挤压		横向: 56 W/m.K 纵向: 8W/m.K	
80/20(G1+G _{LP}): 微复合物: 实施例 1	微复合物: -80 重量% G1+G _{LP} -20 重量% KYNAR® 710	50 S/cm	均匀	5 bar	可挤压; 50 N.m 力矩, 规则性棒	34.9 MPa		1500 N
87/13(G1+G _{LP}): 微复合物: 实施例 2	微复合物: -87 重量% G1+G _{LP} -13 重量% KYNAR® 710	130 S/cm	均匀	-	可挤压; 110 N.m 力矩; 规则性棒	31 MPa	横向: 100 W/m.K 纵向: 12 W/m.K	
80/20 G1 微复合物: 实施例 3	微复合物: -80 重量% G1 -20 重量% KYNAR® 710	30 S/cm	均匀	1000 bar	可挤压; 50 N.m 力矩; 规则性棒	29.7 MPa		2500 N

*挤压器参数: RHEODRIVE 5000, L/D = 9.4 到 15, 同步旋转双螺旋浆。

**在 230℃ 下, 材料以不变的剪切速率 0.1 s⁻¹ 流过 4 mm 硬模需要的力。

*** 薄板的宏观表面表观。

实施例 3 和 1 之间的比较:

将石墨 G1 改变为石墨 $G1 + G_{LP}$ 允许表面导电率增加。

实施例 3, 2 和 1 之间的比较:

将石墨 G1 改变为石墨 $G1 + G_{LP}$ 允许挠曲强度增加。

实施例 2 和 5 之间的比较:

相比于干共混物, 使用共雾化的微复合物粉末允许横向和纵向导电率增加。

实施例 2 和 5 之间的比较:

相比于干共混物, 使用共雾化的微复合物粉末允许表面导电率增加。

实施例 1, 2, 3 和 5 之间的比较:

在微复合物粉末形成中使用石墨 $G1 + G_{LP}$ 允许在表面导电率方面将获得协同效应。

实施例 1 和 3 之间的比较:

将石墨 G1 改变为石墨 $G1 + G_{LP}$ 允许氮渗透率降低。

实施例 1, 2, 3, 4 和 5 之间的比较:

使用微复合物粉末使得挤压高度填充的材料变容易。

实施例 1 和 3 之间的比较:

使用石墨 $G1 + G_{LP}$ 使得熔化物容易以低剪切速率流动。