



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2001/07/23
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2002/01/31
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/07/12
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/01/22
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/002393
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/009220
(30) Priorité/Priority: 2000/07/24 (FR00/09667)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 8/02* (2006.01),
H01B 1/24 (2006.01), *H01M 4/96* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
JOUSSE, FRANCK, FR;
SALAS, JEAN-FELIX, FR;
MARSACQ, DIDIER, FR;
MAZABRAUD, PHILIPPE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, FR

(74) Agent: GOUDREAU GAGE DUBUC

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE CONDUCTEUR ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT CE
MATERIAU

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL AND FUEL CELL ELECTRODE USING SAME

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un matériau composite conducteur constitué d'un mélange malaxé et compressé. Le mélange comprend :- de 40 à 90% en volume d'une poudre de graphite lamellaire comprenant un type de graphite lamellaire formé d'agglomérats de particules de graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 µm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 µm d'épaisseur,- de 0 à 25% en volume de fibres conductrices,- de 10 à 40% en volume d'un liant organique.Ce matériau est utilisable pour la réalisation d'électrodes pour piles à combustible.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
31 janvier 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/09220 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 8/02,
4/96, H01B 1/24F-37250 Montbazou (FR). MARSACQ, Didier [FR/FR];
9 rue Adrien Ricard, F-38000 Grenoble (FR). MAZ-
ABRAUD, Philippe [FR/FR]; 27 boulevard Alexandre
Martin, F-45000 Orleans (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02393(74) Mandataire : LEHU, Jean; c/o Brevatome, 3, rue du Doc-
teur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international : 23 juillet 2001 (23.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(81) États désignés (*national*) : CA, JP, US.

(26) Langue de publication : français

(84) États désignés (*régional*) : brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).(30) Données relatives à la priorité :
00/09667 24 juillet 2000 (24.07.2000) FRPubliée :
— avec rapport de recherche internationale(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 30 mai 2002

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : JOUSSE,
Franck [FR/FR]; 56 ter rue d'Amboise, F-37000 Tours
(FR). SALAS, Jean-Felix [FR/FR]; 16 rue des Quarts.*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL AND FUEL CELL ELECTRODE USING SAME

(54) Titre : matériau composite conducteur et électrode pour pile à combustible utilisant ce
matériau

(57) Abstract: The invention concerns a conductive composite material consisting of a kneaded and compressed mixture. The mixture comprises: 40 to 90 % by volume of a flake graphite powder comprising a type of flake graphite consisting of agglomerates of graphite particles mutually bound and superimposed so that their main planes are mutually parallel, said agglomerates having a planar anisotropy and having 10 µm sidewise and between 5 and 50 µm in thickness; 0 to 25 % by volume of conductive fibres; 10 to 40 % by volume of an organic binder. Said material is useful for making fuel cell electrodes.

(57) Abrégé : L'invention concerne un matériau composite conducteur constitué d'un mélange malaxé et compressé. Le mélange comprend :- de 40 à 90% en volume d'une poudre de graphite lamellaire comprenant un type de graphite lamellaire formé d'agglomérats de particules de graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 µm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 µm d'épaisseur.- de 0 à 25% en volume de fibres conductrices.- de 10 à 40% en volume d'un liant organique.Ce matériau est utilisable pour la réalisation d'électrodes pour piles à combustible.



WO 02/09220 A3

MATERIAU COMPOSITE CONDUCTEUR ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT CE MATERIAU

Domaine technique

5

La présente invention concerne un matériau composite conducteur et son procédé de fabrication. Elle concerne aussi une électrode pour pile à combustible et un procédé de fabrication d'une telle
10 électrode.

Etat de la technique antérieure

Les matériaux composites électriquement
15 conducteurs sont constitués de particules conductrices dispersées dans une matrice organique. Le seuil de conduction électrique, ou seuil de percolation (transition de l'état isolant à l'état conducteur), est atteint lorsque les particules conductrices forment un
20 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 ont cependant
25 l'inconvénient de posséder une densité élevée et d'être sensibles à l'environnement chimique de la pile. Les particules conductrices non métalliques sont particulièrement intéressantes pour leur faible densité et pour leur résistance chimique. Les charges
30 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
35 (rapport de forme, surface spécifique), le seuil de

percolation est atteint pour des taux de charges de quelques % volumique pour des fibres et de 20% à 30% volumique 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 matériaux composites est très inférieure à celle des charges utilisées (de l'ordre de 1000 S/cm pour le graphite) bien que les taux de charges 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 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 $R_{cr} = \rho_i / d$ où ρ_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 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 tensio-actifs adsorbés ou plus simplement de la matrice organique qui enrobe les charges une fois qu'elles y 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 d'un 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 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 $R_t = \rho_t / a$ où ρ_t représente la résistivité tunnel, liée à l'épaisseur du film et aux propriétés électriques de la matrice organique isolante, et où a quantifie l'aire de contact.

La résistance à l'interface entre deux particules est la somme des résistances de constriction et tunnel. Dans la grande majorité des cas, la résistance tunnel gouverne la conductivité macroscopique des milieux 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.

Les piles à combustible à membrane polymère actuellement développées font appel à des plaques séparatrices de type bipolaire. Dans un assemblage complet constitué d'une succession de cellules électrochimiques, ces plaques bipolaires ont pour fonction de séparer les électrodes anodiques et cathodiques, de permettre la distribution des gaz hydrogène et oxygène, respectivement à la cathode et à l'anode, de collecter le courant électrique produit et

dans certains cas de permettre le refroidissement de la cellule.

Les matériaux constituant ces plaques séparatrices bipolaires doivent satisfaire les critères
5 suivants :

- fortes conductivités surfacique et volumique, au moins supérieures à 10 S/cm,
- imperméabilité aux gaz hydrogène et oxygène,
- 10 - résistance mécanique élevée,
- résistance chimique dans l'environnement acide de la cellule électrochimique, une éventuelle dégradation des matériaux de plaque bipolaire ne devant pas entraîner de pollution de la cellule
- 15 électrochimique.

Ces matériaux doivent être mis en forme pour constituer des plaques à la surface desquelles sont réalisés des canaux de distribution de gaz. Les techniques de mise en œuvre et les coûts des plaques
20 bipolaires doivent rester compatibles avec les contraintes de la production automobile.

Actuellement, les plaques bipolaires sont réalisées à partir de plaques de graphite usinées ou de plaques de métal embouties et non corrodables (acier
25 inoxydable ou aluminium recouvert de titane). Les solutions mettant en œuvre du graphite usiné s'avèrent coûteuses et difficilement compatibles avec une production en grande série. Les solutions mettant en œuvre des particules métalliques conduisent à des
30 plaques relativement lourdes.

Une voie d'amélioration est la réalisation de plaques séparatrices bipolaires directement par moulage de composite conducteurs.

Les principes généraux exposés ci-dessus
35 suggèrent que la réalisation de matériaux 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
5 entre particules conductrices et, d'autre part, d'augmenter les surfaces de contact entre éléments adjacents.

Ces principes ont été repris dans le cadre du développement d'éléments de poids réduit pour pile à
10 combustible et ont notamment abouti au dépôt des demandes de brevets EP-A-0 774 337, WO-A-96/12309, EP-A-0 933 825 et WO-A-98/53514.

La demande EP-A-0 774 337 divulgue un procédé de fabrication de corps moulés par extrusion de
15 matière plastique chargée à plus de 50% en volume (de préférence entre 65 et 90%) en éléments conducteurs (graphite lamellaire ou non, fibres conductrices...). Au départ, le mélange des constituants est réalisé dans un malaxeur puis, après avoir été broyé et concassé, le
20 mélange est extrudé sous forme de plaque ou de tube. Les matériaux composites obtenus sont réalisés à partir de tout type de charges conductrices disponibles dans le commerce.

Le document WO-A-96/12309 divulgue la
25 réalisation d'un empilement pour pile à combustible, utilisant un matériau composite conducteur obtenu par mélange thermo-compressé de graphite lamellaire et de résine fluoré (PTFE). Le matériau composite obtenu par ce procédé est non poreux et directement moulable par
30 compression. La structure du matériau composite conducteur et la nature des charges ne sont pas optimisées pour maîtriser l'imperméabilité aux gaz ainsi que le refroidissement de la cellule. Il est nécessaire de déposer un matériau barrière en surface
35 pour étanchéiser l'ensemble.

Le document EP-A-0 933 825 divulgue un procédé de fabrication de plaques réparatrices pour pile à combustible à base d'un liant thermodurcissable (résine phénolique et époxyde) chargé en graphite lamellaire ou non. 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.

Le document WO-A-98/53514 divulgue un procédé de fabrication par thermo-compression de plaques séparatrices bipolaires contenant de 50 à 95% de charges conductrices dans différents thermoplastiques. Les charges conductrices peuvent être du graphite, du noir de carbone et des fibres de carbone. 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.

25

Exposé de l'invention

La présente invention a été conçue pour remédier aux inconvénients cités ci-dessus des matériaux composites conducteurs. Elle permet :

30

- la fabrication de pièces conductrices en matériau composite de forme complexe (par exemple des plaques bipolaires comprenant des canaux d'alimentation en gaz) sans étape d'usinage ;

- l'obtention de conductivités élevées, en particulier en surface ;

- l'obtention de niveaux de perméabilité aux gaz hydrogène et oxygène très faibles, inférieurs à
5 ceux de plaques de graphite obtenues par pyrolyse puis usinage ;

- l'obtention de propriétés mécaniques suffisantes pour permettre le montage et le fonctionnement de piles à combustible ;

10 - l'obtention d'un matériau conducteur de faible poids.

Pour obtenir ces résultats, les matériaux composites conducteurs selon l'invention sont réalisés à partir de poudres de graphite spécifique, très
15 anisotrope et imperméable aux gaz hydrogène et oxygène, assurant ainsi les conductivités électrique et thermique parallèlement à une surface des produits réalisés en ces matériaux. Cette surface assure aussi une imperméabilité aux gaz. Ces matériaux composites
20 comprennent des fibres conductrices afin d'optimiser les propriétés mécaniques et la conductivité volumique. La formulation de ces matériaux est adaptée à une mise en œuvre rapide par une technique de malaxage-compression. On peut ainsi réaliser des plaques
25 bipolaires pour piles à combustible en quelques minutes.

Un premier objet de l'invention consiste en un matériau composite conducteur constitué d'un mélange malaxé et compressé, le mélange comprenant une poudre
30 de graphite lamellaire, des fibres conductrices et un liant organique, caractérisé en ce que le mélange comprend :

- de 40 à 90% en volume de poudre de graphite lamellaire comprenant un type de graphite
35 lamellaire formé d'agglomérats de particules de

graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur,

- de 0 à 25% en volume de fibres conductrices,

- de 10 à 40% en volume d'un liant organique.

De préférence, les agglomérats du type de graphite lamellaire sont constituées de particules de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur.

La poudre de graphite lamellaire peut comprendre aussi un autre type de graphite lamellaire formé de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm . De préférence, l'autre type de graphite lamellaire est constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 20 μm et 50 μm .

De préférence encore, les fibres conductrices sont des fibres choisies parmi les fibres de carbone, les fibres d'acier inoxydable et les fibres de carbone nickelées. Leur longueur peut être comprise entre 1 et 4 mm.

Le liant organique peut être une matière thermoplastique, de préférence de type fluoré comme le PVDF.

Avantageusement, le mélange comprend de 70 à 85% en volume de poudre de graphite, de 0 à 10% de fibres conductrices et de 10 à 25% de PVDF.

Un deuxième objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend :

- l'obtention d'un mélange comprenant de 10 à 40% en volume d'un liant organique sous forme de poudre ou de granulés, de 40 à 90% en volume d'une

- poudre de graphite lamellaire comprenant un type de graphite lamellaire constitué d'agglomérats de particules de graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles
- 5 entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur, et jusqu'à 25% en volume de fibres conductrices d'une longueur comprise entre 0,5 et 10 mm,
- 10 - le malaxage ou l'extrusion du mélange obtenu à une température supérieure à la température de fusion du liant organique et permettant d'obtenir une pâte à partir dudit mélange,
- le transfert de la pâte dans un moule
- 15 porté à une température inférieure à la température de fusion du liant organique,
- la compression de la pâte contenue dans le moule pour obtenir ledit matériau composite conducteur.
- 20 Dans le cas où l'on procède à l'extrusion du mélange, la température dans la zone d'alimentation doit être optimisée pour éviter tout risque de colmatage.
- Le transfert de la pâte dans le moule
- 25 s'effectue préférentiellement par extrusion.
- La compression de la pâte contenue dans le moule peut s'effectuer par une méthode choisie parmi la compression uniaxiale, l'extrusion/transfert, l'extrusion/compression, l'injection et
- 30 l'injection/compression. L'extrusion/transfert est une méthode de moulage de type compression uniaxiale, la matière étant transférée dans le moule par extrusion. Le moule peut être froid ou à une température située au-dessus de la température de fusion du liant
- 35 organique suivant la cadence de production et les

propriétés souhaitées. Pour l'extrusion/compression, il s'agit de mélanger les poudres dans une extrudeuse et de transférer la matière fondue dans le moule, toujours par extrusion. Le moule est refermé et la matière est
5 compressée à raison de 1 à 4 tonnes/cm² comme pour le pressage uniaxial. Pour l'injection/compression, il s'agit, après extrusion du mélange, d'injecter la matière fondue dans un moule semi-ouvert. Le moule est ensuite refermé, ce qui compresse la matière. Cette
10 technique est préférable à l'injection classique car le moule n'étant pas fermé au départ, la pression nécessaire à l'injection est moindre, surtout pour des mélanges très chargés.

Le type de graphite lamellaire peut être
15 obtenu par broyage, en phase solide ou en phase solvant, suivi d'un tamisage, de feuilles de graphite, une dite feuille de graphite étant constituée de particules de graphite dont les plans principaux sont parallèles au plan de ladite feuille. Ce broyage de
20 feuilles de graphite peut consister à broyer des feuilles de graphite fabriquées par calandrage et/ou laminage de graphite naturel ou expansé.

Le type de graphite lamellaire peut aussi être obtenu par broyage, en phase solide ou liquide,
25 d'une masse de graphite obtenue par compression, le broyage étant suivi d'un tamisage.

Le type de graphite lamellaire peut encore être obtenu au moyen des étapes suivantes :

- dispersion de plaquettes de graphite
30 exfoliées ou obtenues par broyage de feuille de graphite dans un solvant organique jusqu'à obtenir une pâte homogène,
- séchage de la pâte homogène obtenue,
- concassage de la pâte séchée pour obtenir
35 des agglomérats de particules de graphite,

- tamisage des agglomérats de particules de graphite.

L'étape de séchage peut être réalisée par filtration du solvant suivie d'un dégazage dans une
5 enceinte sous vide.

La poudre de graphite lamellaire peut comprendre aussi un autre type de graphite lamellaire formé de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm .

10 Le malaxage peut être réalisé dans une extrudeuse ou dans un malaxeur à mélange interne de type Bambury.

De préférence, le malaxage ou l'extrusion du mélange est effectué à une température comprise
15 entre la température de fusion du liant organique et une température supérieure de 100°C à ladite température de fusion.

Dans le cas de l'extrusion d'un mélange de poudres conductrices (graphite, fibres) et
20 thermoplastique, le profil de température de la vis et du fourreau est optimisé afin d'éviter le colmatage de la poudre thermoplastique à l'entrée de la zone d'alimentation de l'extrudeuse.

De préférence, le transfert de la pâte se fait dans un moule porté à une température comprise
25 entre 20°C et 70°C. Ce transfert s'effectue de préférence par extrusion.

La compression de la pâte peut être effectuée avec une pression de 0,5 à 5 tonnes/cm². La
30 durée de la compression peut être comprise entre 1 minute et 10 minutes. Ce type de moulage est similaire à l'extrusion/transfert.

Un troisième objet de l'invention est constitué par une électrode pour pile à combustible,
35 comprenant des moyens permettant la circulation d'un

fluide gazeux à la surface d'au moins l'une de ses faces principales, caractérisée en ce qu'elle est en matériau composite conducteur constitué d'un mélange malaxé et compressé, le mélange comprenant :

- 5 - de 40 à 90% en volume d'une poudre de graphite constituée d'un premier type de graphite lamellaire formé de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm et/ou d'un deuxième type de graphite lamellaire formé d'agglomérats de particules de
10 graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur,
- 15 - de 0 à 25% en volume de fibres conductrices,
- de 10 à 40% en volume d'un liant organique,
les lamelles et/ou agglomérats ayant leurs plans
20 principaux parallèles entre eux et parallèles aux faces principales de l'électrode.

Un quatrième objet de l'invention concerne un procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible comprenant des moyens permettant la
25 circulation d'un fluide gazeux à la surface d'au moins l'une de ses faces principales, caractérisé en ce qu'il comprend :

- l'obtention d'un mélange comprenant de 10 à 40% en volume d'un liant organique sous forme de
30 poudre ou de granulés, de 40 à 90% en volume d'un premier type de graphite lamellaire constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm et/ou un deuxième type de graphite lamellaire constitué d'agglomérats de particules de graphite liées et
35 superposées entre elles de façon que leurs plans

principaux soient parallèles entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur, et jusqu'à 25% en volume de fibres conductrices d'une
5 longueur comprise entre 0,5 et 10 mm,

- le malaxage ou l'extrusion du mélange obtenu à une température supérieure à la température de fusion du liant organique et permettant d'obtenir une pâte à partir dudit mélange,

10 - le transfert de la pâte dans un moule conçu pour reproduire lesdits moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux, le moule étant porté à une température inférieure à la température de fusion du liant organique,

15 - la compression de la pâte contenue dans le moule pour obtenir ladite électrode.

La compression de la pâte contenue dans le moule peut s'effectuer par une méthode choisie parmi la compression uniaxiale, l'extrusion/transfert,
20 l'extrusion/compression, l'injection et l'injection/compression.

Brève description du dessin

25 L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages et particularités apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, accompagnée de la figure annexée qui représente une vue partielle de l'une des
30 faces principales d'une électrode pour pile à combustible selon la présente invention.

Description détaillée d'un mode de réalisation de l'invention

La suite de la description portera sur la
5 réalisation d'une électrode pour pile à combustible à partir d'un mélange comprenant un premier type de graphite lamellaire et un deuxième type de graphite lamellaire.

Le premier type de graphite possède une
10 granulométrie comprise entre 10 et 100 μm . De préférence, la granulométrie moyenne est de 23 μm . Sa surface spécifique est comprise entre 6 et 25 m^2/g et sa conductivité est de l'ordre de 1000 S/cm. On peut se procurer ce type de graphite dans le commerce.

Le deuxième type de graphite peut être
15 constitué de particules provenant de feuilles de graphite préalablement réalisées par calandrage de graphite expansé. La densité de feuilles est de 1,1. La perméabilité à l'hélium de telles feuilles est de
20 $10^5 \text{ cm}^2/\text{s/atm}$. Les feuilles de graphite sont broyées dans un solvant pour obtenir des agglomérats de lamelles de graphite, ces agglomérats ayant entre 10 μm et 1 mm de côté, avec une majorité d'agglomérats entre 100 et 300 μm de côté, et entre 5 et 50 μm d'épaisseur.

Le deuxième type de graphite peut aussi
25 être obtenu à partir de plaquettes de graphite exfoliées dispersées dans un solvant organique. Le taux de graphite dans le solvant est compris entre 10 et 50% en volume suivant les caractéristiques dimensionnelles
30 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
35 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 des agglomérats de graphite de granulométrie comprise entre 100 μ m et 1 mm.

Le deuxième type de graphite peut encore être obtenu 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 deuxième type de graphite. Il est préférable d'utiliser comme matière première des masses de graphite réalisées par compression afin de disposer d'une structure de départ anisotrope.

Afin d'augmenter significativement les propriétés mécaniques et de conductivité volumique, il peut être nécessaire d'incorporer des fibres conductrices dans le matériau de l'électrode. Ces fibres conductrices peuvent être des fibres de carbone, des fibres d'acier inoxydable ou des fibres de carbone nickelées. La longueur des fibres conductrices peut être comprise entre 0,5 et 10 mm. Des fibres d'une longueur comprise entre 1 et 4 mm sont préférentiellement utilisées. On peut ainsi coupler les performances en conductivité des matériaux chargés en fibres conductrices et ceux chargés en poudre de graphite.

Les matériaux composites uniquement chargés en fibres conductrices peuvent atteindre des niveaux de conductivité en volume suffisants mais la résistance de

surface reste élevée. Celle-ci est encore augmentée par la formation d'une couche isolante de polymère à la surface du matériau, induite par le faible taux de fibres incorporable dans le matériau composite. A l'opposé, des matériaux fortement chargés en graphite lamellaire, obtenus par thermo-compression, présentent des résistances de surface très faibles mais une conductivité en volume limitée. La conductivité est dans ce cas très anisotrope, voire trop anisotrope. Selon l'invention, le mélange de fibres conductrices et de graphite lamellaire permet d'optimiser les niveaux de conductivité. Toutefois, les mélanges sans fibres peuvent se révéler intéressants pour diminuer les coûts.

Les liants organiques utilisés pour assurer la cohésion du matériau composite sont principalement du type thermoplastique. Afin de satisfaire aux contraintes environnementales dans une pile à combustible de type PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) ou DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), les thermoplastiques de type fluorés, par exemple le PVDF ou poly(fluorure de vinylidène), sont préférés. Toutefois, en fonction des propriétés mécaniques et de tenue chimique exigées, ainsi que du coût accepté, il est possible d'utiliser tout type de thermoplastique ou de thermodurcissable sous forme de granulés, de poudre ou de liquide visqueux, dont les niveaux de viscosité à chaud à l'état "ramolli" et les durées de vie (dans le cas des thermodurcissables) permettent une mise en œuvre par la technique de "malaxage-compression".

Afin d'optimiser les performances en conductivité tout en garantissant une mise en œuvre acceptable, les gammes de taux de charge préférentielles sont les suivantes :

- De 40 à 90% en volume de poudre de graphite. Cette poudre est constituée d'un mélange de poudre G1 (premier type de graphite) et de poudre G2 (deuxième type de graphite). Le rapport G2/G1 est d'autant plus élevé que l'on souhaite améliorer l'imperméabilité aux gaz hydrogène et oxygène.

- Jusqu'à 25% en volume de fibres conductrices. Le taux de fibres est d'autant plus élevé que l'on souhaite atteindre des niveaux de conductivité importants en volume. Le coût des fibres ainsi que la difficulté d'incorporer plus de 30% en volume de fibres limitent ce taux de charge.

- De 10 à 40% en volume de résine thermoplastique.

Préférentiellement, on peut utiliser des formulations volumiques dans la gamme suivante : 70 à 85% de graphite, 0 à 10% de fibres et 10 à 25% de PVDF.

Le malaxage peut être réalisé dans une extrudeuse bi-vis ou mono-vis, ou dans un malaxeur à mélange interne de type Bambury. L'utilisation d'une extrudeuse est mieux adaptée pour une production en continu. La température du malaxeur est comprise entre la température de fusion du liant sélectionné et une température supérieure de 100°C à cette température de fusion. Ceci permet d'une part d'abaisser la viscosité du polymère fondu et ainsi de faciliter l'introduction des charges et, d'autre part, de conserver une température du mélange supérieure à la température de fusion pour amorcer la deuxième phase du procédé, c'est-à-dire la compression. Dans le cas d'un malaxage par extrusion, les températures le long de la vis sont optimisées afin d'éviter le colmatage de la zone d'alimentation par la poudre thermoplastique fondue. A la fin de la phase de malaxage, le mélange est une pâte dont le liant polymère est à l'état fondu, nécessitant

une phase de compression afin, d'une part, d'être moulée sous forme de plaque bipolaire par exemple et, d'autre part, de lui conférer les propriétés de conductivités électrique et thermique anisotropes
5 recherchées.

Le mélange chargé, encore à l'état fondu, est transféré du malaxeur vers un moule froid pour y subir une compression uniaxiale. Il est avantageux d'effectuer le transfert de la matière fondue vers le
10 moule par extrusion. On réduit ainsi les pertes calorifiques lors du transfert. Cette opération peut avantageusement être couplée à l'opération précédente de malaxage par extrusion. On parle alors d'extrusion/transfert. Le moule est constitué d'une
15 base et d'un piston à la surface desquels sont usinés en négatif les canaux d'alimentation en gaz. La température du moule est comprise entre 20°C et la température de fusion du polymère. Plus la température est basse et plus le démoulage est rapide et aisé, ce
20 qui permet d'accélérer la cadence de production. Par contre, un moule chaud favorise une résistance de surface faible. Dans le cas d'une électrode pour pile à combustible, il est préférable que la température du moule soit comprise entre 20°C et 70°C, c'est-à-dire
25 nettement inférieure à la température de fusion du polymère.

La compression du mélange est effectuée sous une pression comprise entre 0,5 et 5 tonnes/cm² et pendant une durée comprise entre 1 et 10 minutes, selon
30 les propriétés mécaniques et de porosité souhaitées.

Cette étape de moulage par compression peut avantageusement être effectuée soit par injection classique (opération difficile à cause de la viscosité de la matière fondue), soit préférentiellement par
35 injection/compression dans un moule dit semi-ouvert.

Dans ce cas, la matière est injectée dans le moule ouvert, ce qui ne nécessite pas de pression aussi élevée que dans un moule fermé, le moule étant ensuite refermé par la presse.

5 La figure annexée montre, de façon partielle, l'une des faces principales d'une électrode pour pile à combustible selon la présente invention. La face principale 2 de l'électrode (ou plaque bipolaire) 1 comporte des cannelures 3, 4, 5 et 6 reliées entre
10 elles de façon à permettre la circulation d'un fluide gazeux sur la face 2 de l'électrode.

 Les matériaux selon l'invention, à base de graphite G1 (premier type de graphite lamellaire), de graphite G2 (deuxième type de graphite lamellaire) et
15 de fibres conductrices, obtenus par la technique rapide de "malaxage-compression" se distinguent des matériaux de l'état de l'art par une structure stratifiée très anisotrope. Cette structure présente les avantages suivants.

20 Dans le cas d'une plaque bipolaire, la conductivité parallèlement aux faces principales de la plaque est très supérieure à la conductivité perpendiculairement à la plaque. Cette propriété est une conséquence de la structure en strates du matériau
25 de la plaque. Par exemple, pour des matériaux chargés de 40 à 70% en volume de graphite G1 et/ou G2 et de 5 à 25% en volume de fibres conductrices, la conductivité transversale obtenue varie entre 1 et 30 S/cm tandis que la conductivité longitudinale obtenue varie entre
30 50 et 200 S/cm.

 Cette caractéristique permet de disposer d'une résistance de contact en surface très faible pour les plaques bipolaires. La plaque bipolaire obtenue directement par moulage, selon l'invention, peut
35 assurer le contact électrique entre les différents

composants adjacents d'une pile à combustible sans traitement de surface supplémentaire. De plus, la conductivité thermique importante dans les directions parallèles à la surface des plaques permet l'évacuation des calories vers l'extérieur de la cellule. Cette propriété permet d'optimiser le refroidissement de la cellule électrochimique.

Dans une structure PEMFC ou DMFC, les plaques collectrices de courant ont aussi pour fonction de séparer les gaz hydrogène et oxygène (ou l'air) circulant dans les canaux d'alimentation réalisés sur chacune des surfaces de la plaque dans l'option d'une plaque bipolaire. Dans le cas de la présente invention, l'étanchéité de la plaque à ces deux gaz est assurée par la nature chimique des composés (graphite et liant thermoplastique notamment) ainsi que par la structure stratifiée du matériau, sans traitement supplémentaire ni insertion de matériau barrière. L'utilisation de graphite G2 permet ainsi d'atteindre des niveaux de perméabilité à l'hydrogène 40 fois plus faibles que ceux de plaques de graphite phénolique pyrolysé usinées. Les formulations à base uniquement de graphite commercial G1 présentent des perméabilités au moins trente fois supérieures.

Parmi les avantages procurés par la présente invention vis-à-vis de l'art antérieur, on peut citer la porosité et les propriétés mécaniques. Le malaxage du polymère et sa compression à l'état fondu facilitent le remplissage des porosités dans le mélange. Cette propriété permet d'une part d'améliorer l'imperméabilité aux gaz et, d'autre part, de renforcer les propriétés mécaniques par une meilleure cohésion entre les charges et le liant. La présence de fibres conductrices dans les formulations permet aussi

d'optimiser les propriétés mécaniques ainsi que la conductivité volumique.

Le liant organique est mélangé avec les charges graphitiques et fibrillaires à l'état fondu. La
5 pâte obtenue possède une densité supérieure à $1,5 \text{ g/cm}^3$ et est exempte de poussière de liant et de graphite. Ce conditionnement facilite les opérations de transfert dans le moule.

Le moule peut être utilisé froid, ce qui
10 favorise le démoulage et évite les opérations de chauffage et de refroidissement du moule. La durée du moulage est très courte : de 1 à 10 minutes.

Par rapport aux procédés classiques d'extrusion ou d'injection, le procédé de l'invention
15 présente les avantages suivants. La possibilité de mouler par compression (c'est-à-dire soit par moulage/compression, soit par extrusion/transfert ou extrusion/compression, soit par injection/compression) permet de formuler des matériaux à des taux de charge
20 supérieurs à 50% en volume de matière conductrice (graphite et fibres) et en particulier à près de 85% en volume. De tels mélanges ne seraient pas transformables par injection à cause de leur viscosité trop élevée.

Le procédé selon l'invention ne génère pas
25 de contrainte dans le mélange lors du transfert dans le moule. Dans le cas de l'injection classique, la résine se répand d'abord sur les parois du moule en début d'injection par un effet d'essorage partiel des charges dû aux importantes contraintes nécessaires pour
30 transférer le mélange très visqueux dans le moule. Cette fine couche de résine induit une résistance de contact en surface des plaques injectées. La technique de "malaxage-compression" (par extrusion/transfert, extrusion/compression ou injection/compression),
35 adaptée à des formulations très chargées, évite la

formation d'un film isolant en surface des plaques et permet leur utilisation à l'état brut de démoulage.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite conducteur constitué d'un mélange malaxé et compressé, le mélange comprenant une
5 poudre de graphite lamellaire, des fibres conductrices et un liant organique, caractérisé en ce que le mélange comprend:

de 40 à 90% en volume de poudre de graphite lamellaire comprenant un premier type de graphite
10 lamellaire formé de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm et un deuxième type de graphite lamellaire formé d'agglomérats de particules de graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, lesdits
15 agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur;

de 0 à 25% en volume de fibres conductrices; et
de 10 à 40% en volume d'un liant organique.

20

2. Le matériau composite conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits agglomérats sont constitués de particules de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur.

25

3. Le matériau composite conducteur selon la revendication 2, caractérisé en ce que le premier type de graphite lamellaire est constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 20 μm et 50 μm .

30

4. Le matériau composite conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les fibres conductrices sont des fibres choisies parmi: des fibres de carbone, des fibres d'acier
5 inoxydable et des fibres de carbone nickelées.

5. Le matériau composite conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les fibres conductrices ont une longueur comprise
10 entre 1 et 4 mm.

6. Le matériau composite conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le liant organique est une matière thermoplastique.
15

7. Le matériau composite conducteur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le liant organique est une matière thermoplastique de type fluoré.

20 8. Le matériau composite conducteur selon la revendication 7, caractérisé en ce que le liant organique est du PVDF.

9. Le matériau composite conducteur selon la revendication 9, caractérisé en ce que le mélange comprend de 70 à 85% en volume de poudre de graphite, de
25 0 à 10% de fibres conductrices et de 10 à 25% de PVDF.

10. Procédé de fabrication d'un matériau composite
30 conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend:

l'agglomération de particules de graphite de sorte que les particules de graphite soient liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, pour obtenir des agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur;

l'obtention d'un mélange comprenant de 10 à 40% en volume d'un liant organique sous forme de poudre ou de granulés, de 40 à 90% en volume d'une poudre de graphite lamellaire comprenant un premier type de graphite lamellaire formé de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm et un deuxième type de graphite lamellaire constitué d'agglomérats de particules de graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur obtenus par ladite agglomération, et jusqu'à 25% en volume de fibres conductrices d'une longueur comprise entre 0,5 et 10 mm;

le malaxage ou l'extrusion du mélange obtenu à une température supérieure à la température de fusion du liant organique et permettant d'obtenir une pâte à partir dudit mélange;

le transfert de la pâte dans un moule porté à une température inférieure à la température de fusion du liant organique; et

la compression de la pâte contenue dans le moule pour obtenir ledit matériau composite conducteur.

11. Le procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la compression de la pâte contenue dans le moule s'effectue par une méthode choisie parmi:
i) une compression uniaxiale, ii) une
5 extrusion/transfert, iii) une extrusion/compression, iv) une injection et v) une injection/compression.

12. Le procédé selon l'une des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le deuxième type de graphite lamellaire est obtenu par broyage, en phase solide ou en phase solvant, suivi d'un tamisage, de feuilles de graphite, chaque feuille de graphite étant constituée de particules de graphite dont les plans principaux sont parallèles au plan de ladite feuille.

15

13. Le procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le broyage des feuilles de graphite consiste à broyer des feuilles de graphite fabriquées par calandrage et/ou laminage de graphite naturel ou expansé.

20

14. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le deuxième type de graphite lamellaire est obtenu par broyage, en phase solide ou liquide, d'une masse de graphite obtenue par compression, le broyage étant suivi d'un tamisage.

25

15. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le deuxième type de graphite lamellaire est obtenu au moyen des étapes suivantes:

30

dispersion de plaquettes de graphite exfoliées ou obtenues par broyage de feuille de graphite dans un solvant organique jusqu'à obtenir une pâte homogène;

séchage de la pâte homogène obtenue;

5 concassage de la pâte séchée pour obtenir des agglomérats de particules de graphite; et

tamissage des agglomérats de particules de graphite.

16. Le procédé selon la revendication 15,
10 caractérisé en ce que ladite étape de séchage est réalisée par filtration du solvant suivie d'un dégazage dans une enceinte sous vide.

17. Le procédé selon l'une quelconque des
15 revendications 10 à 16, caractérisé en ce que le malaxage est réalisé dans une extrudeuse.

18. Le procédé selon l'une quelconque des
revendications 10 à 16, caractérisé en ce que le malaxage
20 est réalisé dans un malaxeur à mélange interne de type Bambury.

19. Le procédé selon l'une quelconque des
revendications 10 à 18, caractérisé en ce que le malaxage
25 et l'extrusion du mélange sont effectués à une température comprise entre la température de fusion du liant organique et une température supérieure de 100°C à ladite température de fusion.

30 20. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 19, caractérisé en ce que le

transfert de la pâte se fait dans un moule porté à une température comprise entre 20°C et 70°C.

21. Le procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 10 à 20, caractérisé en ce que la compression de la pâte est effectuée avec une pression de 0,5 à 5 tonnes/cm².

22. Le procédé selon l'une quelconque des
10 revendications 10 à 21, caractérisé en ce que la durée de la compression est comprise entre 1 minute et 10 minutes.

23. Électrode pour pile à combustible, comprenant des moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux à
15 la surface d'au moins l'une de ses faces principales, caractérisée en ce qu'elle est en matériau composite conducteur constitué d'un mélange malaxé et compressé, le mélange comprenant:

de 40 à 90% en volume d'une poudre de graphite
20 constituée d'un premier type de graphite lamellaire formé de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 µm et un deuxième type de graphite lamellaire formé d'agglomérats de particules de graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans
25 principaux soient parallèles entre eux, ces agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 µm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 µm d'épaisseur;

de 0 à 25% en volume de fibres conductrices; et

de 10 à 40% en volume d'un liant organique;

lesdites lamelles et lesdits agglomérats ayant leurs plans principaux parallèles entre eux et parallèles aux faces principales de l'électrode.

5 24. L'électrode pour pile à combustible selon la revendication 23, caractérisée en ce que le premier type de graphite lamellaire est constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 20 et 50 μm .

10 25. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce que les agglomérats sont constitués de particules de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur.

15 26. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisée en ce que les fibres conductrices sont des fibres choisies parmi: des fibres de carbone, des fibres d'acier inoxydable et des fibres de carbone nickelées.

20

 27. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 à 26, caractérisée en ce que les fibres conductrices ont une longueur comprise entre 1 et 4 mm.

25

 28. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 à 27, caractérisée en ce que le liant organique est une matière thermoplastique.

29. L'électrode pour pile à combustible selon la revendication 28, caractérisée en ce que le liant organique est une matière thermoplastique de type fluoré.

5 30. L'électrode pour pile à combustible selon la revendication 29, caractérisée en ce que le liant organique est du PVDF.

10 31. L'électrode pour pile à combustible selon la revendication 30, caractérisée en ce que le mélange comprend de 70 à 85% en volume de poudre de graphite, de 0 à 10% en volume de fibres conductrices et de 10 à 25% en volume de PVDF.

15 32. Procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible comprenant des moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux à la surface d'au moins une de ses faces principales, caractérisé en ce qu'il comprend:

20 l'obtention d'un mélange comprenant de 10 à 40% en volume d'un liant organique sous forme de poudre ou de granulés, de 40 à 90% en volume d'un premier type de graphite lamellaire constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm et un deuxième
25 type de graphite lamellaire constitué d'agglomérats de particules de graphite liées et superposées entre elles de façon que leurs plans principaux soient parallèles entre eux, lesdits agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5
30 et 50 μm d'épaisseur, et jusqu'à 25% en volume de fibres conductrices d'une longueur comprise entre 0,5 et 10 mm;

le malaxage ou l'extrusion du mélange obtenu à une température supérieure à la température de fusion du liant organique et permettant d'obtenir une pâte à partir dudit mélange;

5 le transfert de la pâte dans un moule conçu pour reproduire lesdits moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux, le moule étant porté à une température inférieure à la température de fusion du liant organique; et

10 la compression de la pâte contenue dans le moule pour obtenir ladite électrode.

33. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 32, caractérisé en ce que la compression de la pâte contenue dans le moule s'effectue par une méthode choisie parmi: i) compression uniaxiale, ii) extrusion/transfert, iii) extrusion/compression, iv) injection et v) injection/compression.

20

34. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 32 et 33, caractérisé en ce que le deuxième type de graphite lamellaire est obtenu par broyage, en phase solide ou en phase solvant, suivi d'un tamisage, de feuilles de graphite, une dite feuille de graphite étant constituée de particules de graphite dont les plans principaux sont parallèles au plan de ladite feuille.

30

35. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 34, caractérisé en ce que le broyage de feuilles de graphite consiste à broyer des feuilles de graphite fabriquées par calandrage et/ou laminage de graphite naturel ou expansé.

36. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 32 et 33, caractérisé en ce que le deuxième type de graphite lamellaire est obtenu par broyage, en phase solide ou liquide, d'une masse de graphite obtenue par compression, le broyage étant suivi d'un tamisage.

37. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 32 et 33, caractérisé en ce que le deuxième type de graphite lamellaire est obtenu au moyen des étapes suivantes:

dispersion de plaquettes de graphite exfoliées ou obtenues par broyage de feuille de graphite dans un solvant organique jusqu'à obtenir une pâte homogène;
séchage de la pâte homogène obtenue;
concassage de la pâte séchée pour obtenir des agglomérats de particules de graphite; et
tamisage des agglomérats de particules de graphite.

38. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 37, caractérisé en ce que l'étape de séchage est réalisée par filtration

du solvant suivie d'un dégazage dans une enceinte sous vide.

39. Le procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 32 à 38, caractérisé en ce que le malaxage est réalisé dans une extrudeuse.

40. Le procédé selon l'une quelconque des
revendications 32 à 38, caractérisé en ce que le malaxage
10 est réalisé dans un malaxeur à mélange interne de type Bambury.

41. Le procédé selon l'une quelconque des
revendications 32 à 40, caractérisé en ce que le malaxage
15 ou l'extrusion du mélange est effectué à une température comprise entre la température de fusion du liant organique et une température supérieure de 100°C à ladite température de fusion.

20 42. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 41, caractérisé en ce que le transfert de la pâte se fait dans un moule porté à une température comprise entre 20°C et 70°C.

25 43. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 42, caractérisé en ce que la compression de la pâte est effectuée avec une pression de 0,5 à 5 tonnes/cm².

44. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 32 à 43, caractérisé en ce que la durée de la compression est comprise entre 1 minute et 10 minutes.

1 / 1

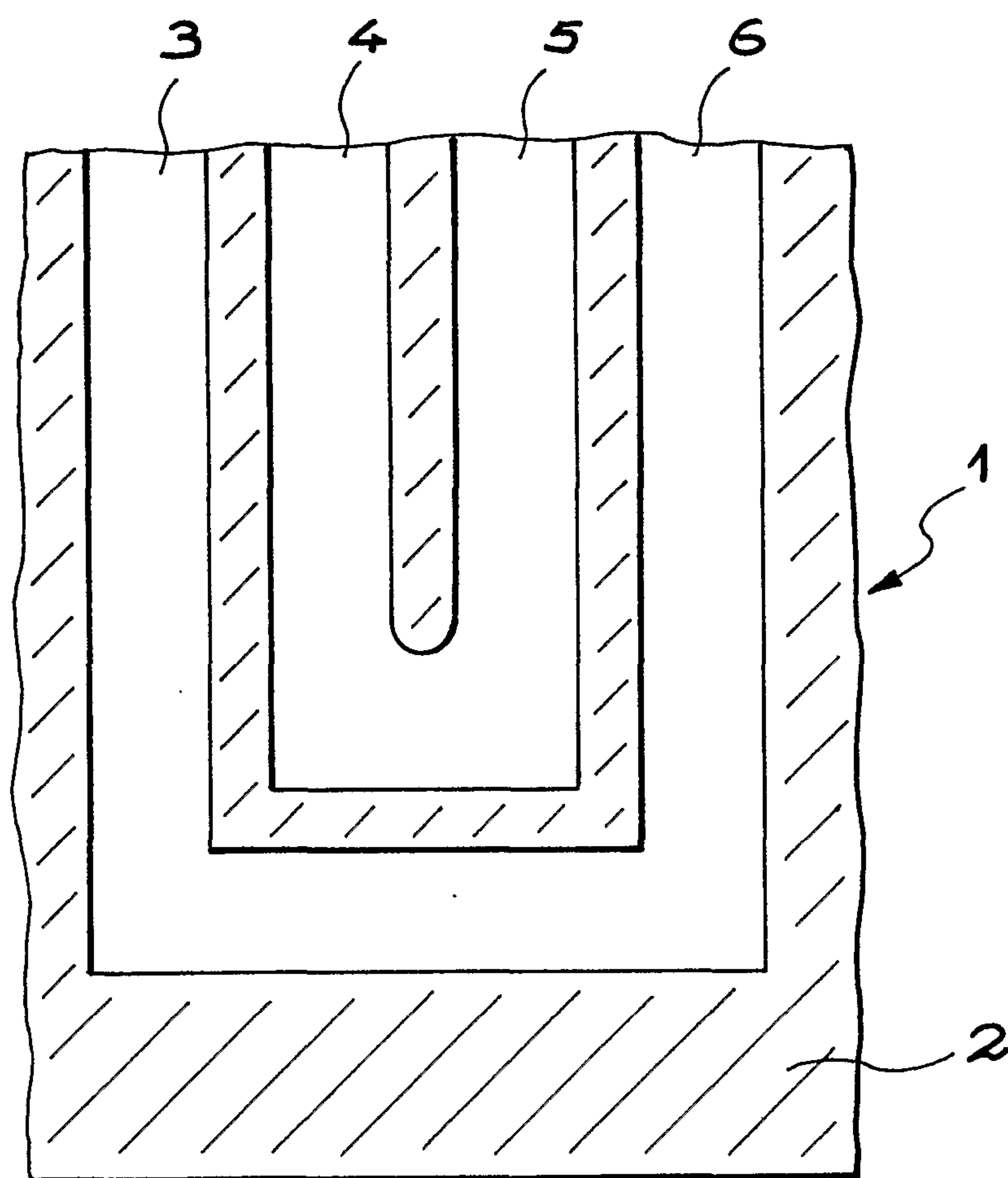


Fig. 1