



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2001/11/20

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2002/05/20

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2008/01/29

(30) Priorités/Priorities: 2000/11/20 (FR00/14934);
2001/06/25 (FR01/08333)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01B 1/20* (2006.01),
C08K 3/04 (2006.01), *C08L 27/16* (2006.01),
C08L 71/02 (2006.01), *C09C 1/44* (2006.01),
H01B 1/24 (2006.01), *H01M 4/96* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BONNET, ANTHONY, FR;
TRIBALLIER, KARINE, FR;
BUSSI, PHILIPPE, FR;
BURCHILL, MICHAEL, US;
FOURE, MICHAEL, US

(73) Propriétaire/Owner:
ATOFINA, FR

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : POUDRE MICROCOMPOSITE A BASE D'UN ELECTROCONDUCTEUR ET D'UN FLUOROPOLYMER ET
OBJETS FABRIQUES AVEC CETTE POUDRE

(54) Title: ELECTROCONDUCTIVE- AND FLUOROPOLYMER-BASED MICROCOMPOSITE POWDER, AND OBJECTS
MANUFACTURED WITH SAID POWDER

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne une poudre microcomposite comprenant des particules de 1 à 300 µm d'un produit électroconducteur recouvertes de particules de 0,1 à 0,5 µm d'un fluoropolymère. Selon une forme avantageuse de l'invention, la poudre microcomposite comprend un produit qui est un polymère ou un oligomère pouvant être solubilisé par un solvant qui n'est pas un solvant du fluoropolymère ni du produit électroconducteur. La présente invention concerne aussi les objets constitués de cette poudre. Ces objets peuvent être des plaques bipolaires de piles à combustible, ou des éléments de supercapacités.

ABRÉGÉ

La présente invention concerne une poudre microcomposite comprenant des particules de 1 à 300 μm d'un produit électroconducteur recouvertes de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère. Selon une forme avantageuse de l'invention, la poudre microcomposite comprend un produit qui est un polymère ou un oligomère pouvant être solubilisé par un solvant qui n'est pas un solvant du fluoropolymère ni du produit électroconducteur. La présente invention concerne aussi les objets constitués de cette poudre. Ces objets peuvent être des plaques bipolaires de piles à combustible, ou des éléments de supercapacités.

**POUDRE MICROCOMPOSITE À BASE D'UN ÉLECTROCONDUCTEUR ET
D'UN FLUOROPOLYMÈRE ET OBJETS FABRIQUÉS AVEC CETTE
POUDRE**

5 La présente invention concerne une poudre microcomposite à base
d'un électroconducteur (par exemple le carbone) 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 un
10 élément électroconducteur de taille de l'ordre de 1 à 300 μm qui est
avantageusement du graphite, un agrégat de noir de carbone, une fibre de
carbone, un charbon actif, des nanotubes de carbone. Cette poudre peut être
obtenue par coatomisation.

Elle est particulièrement utile pour la réalisation de plaques bipolaires
15 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
différentes conditions ainsi que pouvoir être manipulées facilement lors du
20 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.

Le brevet allemand No. 3.538.732 décrit une électrode faite d'une pâte
25 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 de taille de granulés de 10 à
100 μm . La pâte est étendue sur un substrat en aluminium, puis séchée par
30 une lampe infra rouge pendant $\frac{1}{2}$ h à 4 h. Cette électrode à base de PVDF et
de carbone est perméable aux gaz et aux liquides.

La demande japonaise publiée No. 08031231 décrit une formulation à base de graphite sphérique, de thermodurcissable ou de thermoplastique et de noir de carbone de type ketjenblack conducteur. Le matériau présente une bonne résistance mécanique et peut être utilisé pour le moulage et le
5 calandrage. Ce matériau est utilisable dans le domaine de la pile à combustible.

La demande japonaise publiée No. 04013287 décrit une plaque de carbone poreuse dans les trois dimensions à hauteur de 60 à 80% de porosité.

10 La demande japonaise publiée No. 52122276 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.

La demande internationale publiée No. WO 2000/25372 décrit une
15 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 de coton. On y décrit aussi l'utilisation de produits fluorés
20 pour améliorer le démoulage ainsi que l'hydrophobie.

Le brevet américain No. 5.268.239 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. Cette plaque est ensuite pyrolysée entre 800 et 1000°C, puis graphitée entre
25 2300°C et 3000°C. Ce brevet décrit aussi l'application d'un film de fluoropolymère pour éviter la migration de l'électrolyte.

La demande internationale publiée No. WO 2000/24075 décrit la préparation d'un substrat, utilisable pour la préparation de membrane, ce substrat comprenant une matrice de fibre poreuse. Les fibres sont collées
30 avec de la silice et un polymère fluoré. Le procédé de préparation comprend, 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 peut être introduite avant ou après cette étape de séchage et compactage.

5 Le brevet français No. 2.355.381 décrit un procédé de préparation d'une électrode pour piles à combustible, comprenant 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)
10 mélange des deux suspensions pour former une suspension aqueuse uniforme 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.

 Le brevet français No. 2.430.100 décrit un procédé de préparation
15 d'une poudre sèche finement divisée, constituée par des 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.

20 Le brevet européen No. 948.071 décrit une méthode pour produire une 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.

25 Le brevet européen No. 557.259 décrit la préparation d'une électrode de 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
30 polyéthylène est ensuite fluoré. Cette poudre de noir de carbone hydrophobe est ensuite 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.

Le brevet européen No. 928.036 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-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.

La demande internationale publiée No. WO 2000/30202 décrit une composition moulable permettant la préparation de plaques collectrices de courant par 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 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 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 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 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.

5 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 glycérol, sur une membrane à base de Nafion 117 ® chauffée. Les solvants sont ensuite évaporés par chauffage à 150°C.

10 Le brevet américain No. 4.214.969 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 $4 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{in}$. Ce mélange de graphite et de fluoropolymère est mélangé à sec dans un mélangeur pendant 25 minutes, puis introduit dans un moule à chaud
15 sous pression.

La demande britannique publiée No. 2.220.666 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 polymère fluoré dans la description ni dans les exemples.

20 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.

25 On a maintenant trouvé une poudre microcomposite très homogène à base d'un fluoropolymère et d'un électroconducteur et que cette poudre pouvait être mise en œuvre par les techniques telles que l'injection, l'injection transfert, l'injection moulage utilisées habituellement pour les thermoplastiques. Les objets ainsi fabriqués sont utiles dans les piles à
30 combustibles (plaque bipolaire) et les supercapacités.

Cette poudre microcomposite peut être produite par coatomisation d'une dispersion aqueuse comprenant un fluoropolymère et un électroconducteur. Le procédé ne fait intervenir aucun solvant autre que l'eau. Les avantages et autres caractéristiques de la présente invention sont
5 exposés dans la description détaillée de l'invention qui suit.

La présente invention concerne une poudre microcomposite comprenant des particules de 1 à 300 μm d'un produit électroconducteur recouvertes de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère.

Selon une forme avantageuse de l'invention, la poudre microcomposite
10 comprend un produit qui est un polymère ou un oligomère pouvant être solubilisé par un solvant qui n'est pas un solvant du fluoropolymère ni du produit électroconducteur.

La présente invention concerne aussi les objets constitués de cette poudre. Ces objets peuvent être des plaques bipolaires de piles à
15 combustible ou des éléments de supercapacités.

S'agissant de l'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. À titre d'exemple de produits à base de carbone, on peut citer le graphite, les agrégats de noir de
20 carbone, les fibres de carbone, les nanotubes de carbone et les charbons actifs. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en utilisant plusieurs éléments électroconducteurs par exemple : (i) du graphite et des agrégats de noir de carbone; (ii) du graphite, des agrégats de noir de carbone et des fibres de carbone; (iii) des agrégats de noir de carbone et des fibres de carbone; (iv)
25 du graphite et des fibres de carbone.

Les 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. De façon préférable, on pourra utiliser des graphites de taille comprise entre 20 et 50 μm . Parmi les
30 noirs de carbone pouvant être utilisés, on peut citer les noirs KETJEN® EC 600 JD de surface spécifique 1250 m^2/gr ou KETJEN® EC 300 J. de surface

spécifique 800 m²/gr. On pourra de façon avantageuse utiliser les fibres de carbone de longueur de 150 µm.

S'agissant du fluoropolymère, on désigne ainsi tout polymère ayant dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant
 5 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.

À titre d'exemple de monomère, on peut citer le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VF₂); le trifluoroéthylène (VF₃); le
 10 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
 15 CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂X dans laquelle X est SO₂F, CO₂H, CH₂OH, CH₂OCN ou CH₂PO₃H; le produit de formule CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F; le produit de formule F(CF₂)_nCH₂CF=CF₂ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule R₁CH₂OCF=CF₂ dans laquelle R₁ est l'hydrogène ou F(CF₂)_z et z vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R₃OCF=CH₂ dans laquelle
 20 R₃ est F(CF₂)_z et z est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); le 3,3,3-trifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène.

Le fluoropolymère peut être 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
 25 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.

30 La poudre microcomposite peut comprendre, en poids, 10 à 40% de fluoropolymère pour respectivement 90 à 60% de produit électroconducteur.

De façon avantageuse, la poudre comprend 15 à 30% de fluoropolymère pour respectivement 85 à 70% de produit électroconducteur. Dans les proportions précédentes, il s'agit du fluoropolymère contenant éventuellement des plastifiants ou des additifs. La poudre microcomposite peut contenir aussi
5 jusqu'à 5 parties en poids pour 100 parties de l'ensemble constitué du fluoropolymère et du produit électroconducteur d'un agent porogène. À titre d'exemple d'agent porogène, on peut citer le carbonate de calcium, l'azobiscarbonamide.

La poudre microcomposite se présente sous forme de particules de
10 produit électroconducteur recouvertes avantageusement de façon uniforme par des particules de fluoropolymère. Les particules de fluoropolymère peuvent recouvrir en partie ou en totalité les particules de produit électroconducteur. La poudre contient aussi l'agent porogène éventuel.

La poudre microcomposite peut être fabriquée par coatomisation d'une
15 ou plusieurs émulsions ou dispersions aqueuses contenant ses différents 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 de produit électroconducteur. Le latex et la dispersion sont introduits dans la tête de coatomisation selon les
20 techniques habituelles. On peut aussi avant coatomisation faire un mélange par introduction directe du produit électroconducteur dans le latex de fluoropolymère soit encore mélanger une dispersion du produit électroconducteur et du latex de fluoropolymère. L'atomisation consiste à pulvériser une dispersion aqueuse (ou une suspension) ou même une
25 solution dans un courant d'air chaud pour éliminer l'eau et récupérer les produits dissous, dispersés ou en suspension.

Selon une forme avantageuse de l'invention, la poudre microcomposite comprend un produit (A) qui est un polymère ou un oligomère pouvant être solubilisé par un solvant qui n'est pas un solvant du fluoropolymère ni du
30 produit électroconducteur. À titre d'exemple de produit (A), on peut citer le poly(oxyéthylène)glycol appelé communément polyéthylène glycol (PEG),

avantageusement la masse $\overline{Mn}$ est comprise entre 400 et 15000 gr/mole et la température de fusion comprise entre 50 et 80°C. À titre d'exemple de PEG, on peut citer le PLURIOL E® de la société BASF ou le POLYGLYKOL® 1500 de la société CLARIANT. La poudre microcomposite est alors constituée d'un produit électroconducteur recouvert de particules de fluoropolymère et de produit (A). La poudre microcomposite peut contenir aussi jusqu'à 30 parties en poids pour 100 parties de l'ensemble constitué du fluoropolymère et du produit électroconducteur.

On peut fabriquer cette poudre par coatomisation comme décrit plus haut pour les poudres sans polymère (A). Il suffit d'ajouter le produit (A) dans le latex de fluoropolymère ou dans la dispersion du produit électroconducteur. Le produit (A) se dépose alors sur le graphite par précipitation sous la forme de filament pouvant lier certaines particules d'électroconducteur. L'avantage de la présence du produit (A) est qu'une fois qu'un objet a été fabriqué, il suffit de l'immerger dans l'eau pour enlever le produit (A) et créer une porosité supplémentaire.

S'agissant des objets constitués de la poudre selon l'invention, il suffit d'extruder cette poudre avec un profil de vis peu cisailant et à une température suffisante pour que le fluoropolymère soit à l'état fondu, par exemple 15 à 30°C au dessus de sa température de fusion. On peut aussi injecter cette poudre dans une presse à injecter avec une vis présentant un profil de type PVC en étant à une température suffisante pour que le fluoropolymère soit à l'état fondu, par exemple 15 à 40°C au dessus de sa température de fusion. S'agissant du PVDF, il suffit d'extruder cette poudre à 230°C sur extrudeuse bi-vis co ou contra rotative présentant un profil de vis peu cisailant ou de l'injecter à 240°C dans une presse à injecter avec une vis présentant un profil de type PVC.

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 et de 0.01 à 0.5 Ω en résistivité surfacique. Le module de 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. Ces caractéristiques sont obtenues en ajustant les proportions et la nature des constituants.

Les exemples suivants illustrent l'invention, référence étant faite aux
5 dessins ci-joints, dans lesquels:

la Figure 1 présente une photo d'une poudre microcomposite obtenue selon l'exemple 1, avant pressage;

la Figure 2 présente une photo d'une poudre microcomposite obtenue selon l'exemple 2, avant pressage;

10 la Figure 3A présente une photo d'une poudre selon l'exemple 3, avant pressage;

la Figure 3B présente une photo agrandie d'une partie de la surface d'une particule de graphite recouverte de particules de PVDF et d'agréats de noir de carbone;

15 la Figure 4A présente une photo d'une poudre microcomposite selon l'exemple 4, avant pressage; et

la Figure 4B présente une photo agrandie de la surface d'une particule de graphite.

Exemple 1 : Plaque perméable.

20 On part d'un latex de KYNAR® 9000 de la société ATOFINA présentant un extrait sec à 25.4% et d'une dispersion de graphite préparée selon le mode opératoire suivant :

Les produits suivants entrent en œuvre :

25 Le KYNAR® 9000 est un PVDF homopolymère de MVFR (Melt Volume Flow Rate) 10 cm³/10 min à 230°C sous 5 kg.

Un latex de KYNAR® 9000 (Extrait sec = 25.4%), un élément carboné, le graphite, un antimousse (Byc 019), un surfactant (Coadis 123K) .

30 La dispersion de graphite est préparée en mélangeant l'eau, le surfactant, l'antimousse 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 ayant un ES (Extrait Sec) de 20%. La

composition de la dispersion de graphite est donnée ci-après : 2.245 kg d'eau, 1.16 g d'antimousse, 0.3 kg de surfactant (agitation modérée) puis rajouter 2.4 kg de graphite. Agiter jusqu'à obtenir une solution liquide qui ne décanse pas. Ajouter sous agitation 2.33 kg de Latex de PVDF KYNAR 9000 et 8.1 kg d'eau.

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

Température d'entrée du coatomiseur : 170°C

10 Température de sortie du coatomiseur : 60°C

Débit total : 17 kg/h

La coatomisation, sur un atomiseur MINOR PRODUCTION® de la société NIRO, des particules de latex de PVDF et des particules de graphite permet la préparation de 2.55 kg de poudre microcomposite de composition 80% massique de graphite et 20% massique de PVDF.

Cette poudre microcomposite est pressée à 80 kg/cm², la plaque obtenue présente une masse volumique de 1140 kg/m³. Cette plaque est perméable à l'eau et à l'air et présente une résistivité volumique de 0.14 Ω.cm. La fig 1 représente une photo de la poudre microcomposite obtenue avant pressage. On y voit des particules de graphite de 10 à 30 µm recouvertes de petites billes de PVDF.

Exemple 2 : Plaque dense.

On part d'un latex de KYNAR® 1000 de la société ATOFINA présentant un extrait sec à 25% et d'une dispersion de graphite préparée selon le mode opératoire suivant :

Les produits suivants entrent en œuvre :

Le KYNAR® 1000 est un PVDF homopolymère de MVFR (Melt Volume Flow Rate) 1.1 cm³/10 min à 230°C sous 5 kg.

Un latex de KYNAR 1000 (Extrait sec = 25%), un élément carboné, le graphite, un antimousse (Byc 019), un surfactant (Coadis 123K).

Une dispersion de graphite est préparée en mélangeant l'eau, le surfactant, l'antimousse 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
 5 liquide facilement pompable (ES à 20%). La composition de la 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. Agiter fortement jusqu'à obtenir une solution liquide qui ne décante pas. Ajouter sous agitation modérée 1040g de Latex de PVDF KYNAR 1000 et 3475.1 g
 10 d'eau.

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

Température d'entrée du coatomiseur : 170°C

15 Température de sortie du coatomiseur : 60°C

Débit total : 17 kg/h

La coatomisation sur un atomiseur MINOR PRODUCTION® de la société NIRO des particules de latex de PVDF et des particules de graphite permet la préparation de 1000 gr de poudre microcomposite de composition
 20 80% massique de graphite et 20% massique de PVDF. Cette poudre microcomposite est pressée, la plaque obtenue présente une masse volumique de 1630 kg/m³. Cette plaque est très peu perméable à l'eau et à l'air et présente une résistivité volumique de 0.066 Ω.cm. La figure 2 représente une photo de la poudre microcomposite obtenue avant pressage.
 25 On y voit des particules de graphite de 10 à 30 µm recouvertes de petites billes de PVDF.

Exemple 3 : Plaque perméable à conductivité améliorée.

On part d'un latex de KYNAR® 9000 de la société ATOFINA présentant un extrait sec à 20.8% et d'une dispersion de graphite préparée
 30 selon le mode opératoire suivant :

Les produits suivants entrent en œuvre :

Un latex de KYNAR 9000 (Extrait sec = 20.8%), un élément carboné, le graphite, un antimousse, un surfactant et un noir de carbone.

Une dispersion de graphite et de noir de carbone (KETJEN® EC 600 JD) est préparée en mélangeant l'eau, le surfactant (Coadis 123K),
5 l'antimousse (Byc 019) puis après dissolution, on ajoute les charges (graphite et noir de carbone) 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 de la dispersion de graphite est donnée ci-après : 373.87 g
10 d'eau, 0.19 g d'antimousse, 49.9 g de surfactant (agitation modérée) puis rajouter 397.5 g de graphite et 2.5 g de noir de carbone. Agiter fortement jusqu'à obtenir une solution liquide qui ne décante pas. Ajouter sous agitation modérée 479.8 g de Latex de PVDF KYNAR 9000 et 1256.74 g d'eau.

Le mélange dispersion de graphite / latex de PVDF ainsi préparé est ensuite
15 pompé sous agitation modérée puis coatomisé sur un atomiseur MINOR MOBILE® de la société NIRO en utilisant les conditions opératoires suivantes :

Température d'entrée du coatomiseur : 185°C

Température de sortie du coatomiseur : 65°C

20 Air comprimé : 2.4 bars

La coatomisation des particules de latex de PVDF et des particules de graphite permet la préparation de 395 gr de poudre microcomposite à une composition de 20% massique de PVDF, 79.5% massique de graphite et 0.5% de noir de carbone. La masse volumique est de 1210 kg/m³ et la
25 résistivité volumique est de 0.078 Ω.cm. La figure 3A présente une photo de la poudre avant pressage et la figure 3B une photo agrandie d'une partie de la surface d'une particule de graphite recouverte de particules de PVDF (grosses billes blanches) et d'agrégats de noir de carbone (petites billes en grappes).

Exemple 4 : Plaque perméable.

On part d'un latex de KYNAR® 9000 de la société ATOFINA présentant un extrait sec à 21% et d'une dispersion de graphite préparée selon le mode opératoire suivant :

5 Les produits suivants entrent en œuvre :

Un latex de KYNAR 9000 (Extrait sec = 21%), un élément carboné, le graphite, un antimousse, un surfactant et du PEG (polyéthylène glycol POLYGLYKOL® 1500 de la société CLARIANT).

10 Une dispersion de graphite est préparée en mélangeant l'eau, le surfactant (coadis 123K), l'antimousse (Byc 019) 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 de l'eau puis on complète avec une solution aqueuse de PEG à 20% d'ES pour obtenir une dispersion liquide facilement pompable (ES à 20%). La composition de la dispersion de graphite
15 est donnée ci-après : 327.44 g d'eau, 0.17 g d'antimousse, 43.7 g de surfactant (agitation modérée) puis rajouter 350 g de graphite. Agiter fortement jusqu'à obtenir une solution liquide qui ne décante pas. Ajouter sous agitation modérée 416.7 g de Latex de PVDF KYNAR 9000 et 1102.75 g d'eau. Après préparation de ce slurry, on ajoute 62.5 g de PEG dissout dans
20 250 g d'eau.

Le mélange dispersion de graphite / latex de PVDF ainsi préparé est ensuite pompé sous agitation modérée puis coatomisé sur un atomiseur MINOR MOBILE® de la société NIRO en utilisant les conditions opératoires suivantes :

25 Température d'entrée du coatomiseur : 185°C

Température de sortie du coatomiseur : 65°C

Air comprimé : 2.4 bars

La coatomisation des particules de latex de PVDF et des particules de graphite permet la préparation de 375 gr de poudre microcomposite à une
30 composition de 17.5% massique de PVDF, 70% massique de graphite et 12.5% de PEG. Cette poudre microcomposite est pressée à 80 kg/cm², la

plaque obtenue présente une masse volumique de 1410 kg/m^3 . Cette plaque est immergée dans l'eau à 14.4°C pendant 113.8 heures. Après séchage à 50°C en étuve, la plaque présente une densité de 1210 kg/m^3 . Cette plaque est perméable à l'air et à l'eau et présente une résistivité de $0.073 \Omega.\text{cm}$. La figure 4A présente une photo de la poudre microcomposite avant pressage et la figure 4B une photo agrandie de la surface d'une particule de graphite où l'on peut observer les particules de PVDF (les billes) ainsi que les filaments de PEG précipités lors de l'atomisation.

Exemple 5 : Plaque perméable.

On part d'un latex de KYNAR® 9000 de la société ATOFINA présentant un extrait sec à 21% et d'une dispersion de graphite préparée selon le mode opératoire suivant :

Les produits suivants entrent en œuvre :

Un latex de KYNAR 9000 (Extrait sec = 21%), un élément carboné, le graphite, un antimousse, un surfactant et du PEG (polyéthylène glycol POLYGLYKOL® 1500 de la société CLARIANT).

Une dispersion de graphite est préparée en mélangeant l'eau, le surfactant (Coadis 123K), l'antimousse (Byc 019) 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 de l'eau puis on complète avec une solution aqueuse de PEG à 20% d'ES pour obtenir une dispersion liquide facilement pompable (ES à 20%). La composition de la dispersion de graphite est donnée ci-après : 311.5 g d'eau, 0.5 g d'antimousse, 41.4 g de surfactant (agitation modérée) puis rajouter 332.5 g de graphite. Agiter fortement jusqu'à obtenir une solution liquide qui ne décante pas. Ajouter sous agitation modérée 395.2 g de Latex de PVDF KYNAR 9000 et 1132.9 g d'eau. Après préparation de ce slurry on ajoute 84.5 g de PEG dissout dans 253.5 g d'eau. Le mélange dispersion de graphite / latex de PVDF ainsi préparé est ensuite pompé sous agitation modérée puis coatomisé sur un atomiseur MINOR MOBILE® de la société NIRO en utilisant les conditions opératoires suivantes :

Température d'entrée du coatomiseur : 160°C

Température de sortie du coatomiseur : 60°C

Air comprimé : 2.4 bars

5 La coatomisation des particules de latex de PVDF et des particules de graphite permet la préparation de 297.5 gr de poudre microcomposite à une composition de 16.6% massique de PVDF, 66.5% massique de graphite et 16.9% de PEG. Cette poudre microcomposite est alimentée en trémie pleine dans une bi-vis co-rotative ZSK, avec une filière de 3.5 mm. L'extrusion est réalisée sans aucune difficulté à 230°C, 30 tr/minute, le couple est de 15 N.m.

10 Le jonc obtenu présente une densité de 1500 kg/m³.

Exemple 6 :

On procède comme dans l'exemple 4 en ajoutant du noir à la formulation. La poudre microcomposite ainsi préparée présente une composition de 17.5% massique de PVDF, 69.5% massique de graphite et 15 12.5% de PEG et 0.5% de noir de carbone.

Les réalisations de l'invention, au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme suit:

1. Poudre microcomposite constituée de particules de 1 à 300 μm d'un produit électroconducteur partiellement ou complètement enrobé de particules de 0,1 à 0,5 μm d'un fluoropolymère, dans laquelle le fluoropolymère est un polyfluorure de vinylidène homopolymère ou copolymère contenant au moins 60% en poids de fluorure de vinylidène.
2. Poudre selon la revendication 1, caractérisée en ce que le produit électroconducteur est un produit à base de carbone.
3. Poudre selon la revendication 2, caractérisée en ce que le produit à base de carbone est choisi dans le groupe constitué par le graphite, les agrégats de noir de carbone, les fibres de carbone, les nanotubes de carbone et le charbon actif.
4. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le fluoropolymère est présent dans une proportion de 10 à 40% en poids, pour respectivement 90 à 60% en poids de produit électroconducteur.
5. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'elle contient en outre jusqu'à 5 parties en poids d'un agent porogène pour 100 parties de l'ensemble constitué du fluoropolymère et du produit électroconducteur.
6. Poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend un produit constitué d'un polymère ou d'un oligomère soluble dans un solvant qui n'est pas un solvant du fluoropolymère ni du produit électroconducteur.
7. Poudre selon la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle contient jusqu'à 30 parties en poids dudit produit pour 100 parties de l'ensemble constitué du fluoropolymère et du produit électroconducteur.
8. Poudre selon la revendication 6 ou 7, caractérisée en ce que ledit produit est un polyéthylèneglycol.

9. Poudre selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisée en ce que ledit produit est déposé sur du graphite par précipitation sous la forme de filaments susceptibles de lier des particules d'électroconducteur.
10. Objet constitué d'une poudre telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9.
11. Objet selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il constitue une plaque bipolaire de piles à combustible, ou un élément de supercapacités.
12. Plaque bipolaire caractérisée en ce qu'elle est obtenue à partir d'une poudre microcomposite telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9, et qu'elle a une masse volumique allant de 500 à 3000 kg/m³, une résistivité comprise entre 0.01 et 1 Ω .cm en résistivité volumique et de 0.01 à 0.5 Ω en résistivité surfacique.
13. Plaque bipolaire selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle a un module de flexion compris entre 1000 et 12000 MPa.
14. Plaque bipolaire selon la revendication 12 ou 13, caractérisée en ce qu'elle a une contrainte en flexion à la rupture comprise entre 1 et 50 MPa.
15. Procédé de préparation d'une poudre de telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on coatomise une ou plusieurs émulsions ou dispersions aqueuses contenant des particules de 1 à 300 μ m d'un produit électroconducteur et des particules de 0,1 à 0,5 μ m d'un fluoropolymère.

Application number / numéro de demande: 2363319

Figures: 1 10 4 B

Unscannable items
received with this application
(Request original documents in File Prep. Section on the 10th floor)

Documents reçu avec cette demande ne pouvant être balayés
(Commander les documents originaux dans la section de préparation des dossiers au
10^{ème} étage)