Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2416892 C 2010/04/13

(11)(21) 2 416 892

(12) BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT

(13) C

(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: 2010/04/13
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2003/01/22
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2001/002392
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2002/009219
(30) Priorité/Priority: 2000/07/24 (FR00/09666)

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

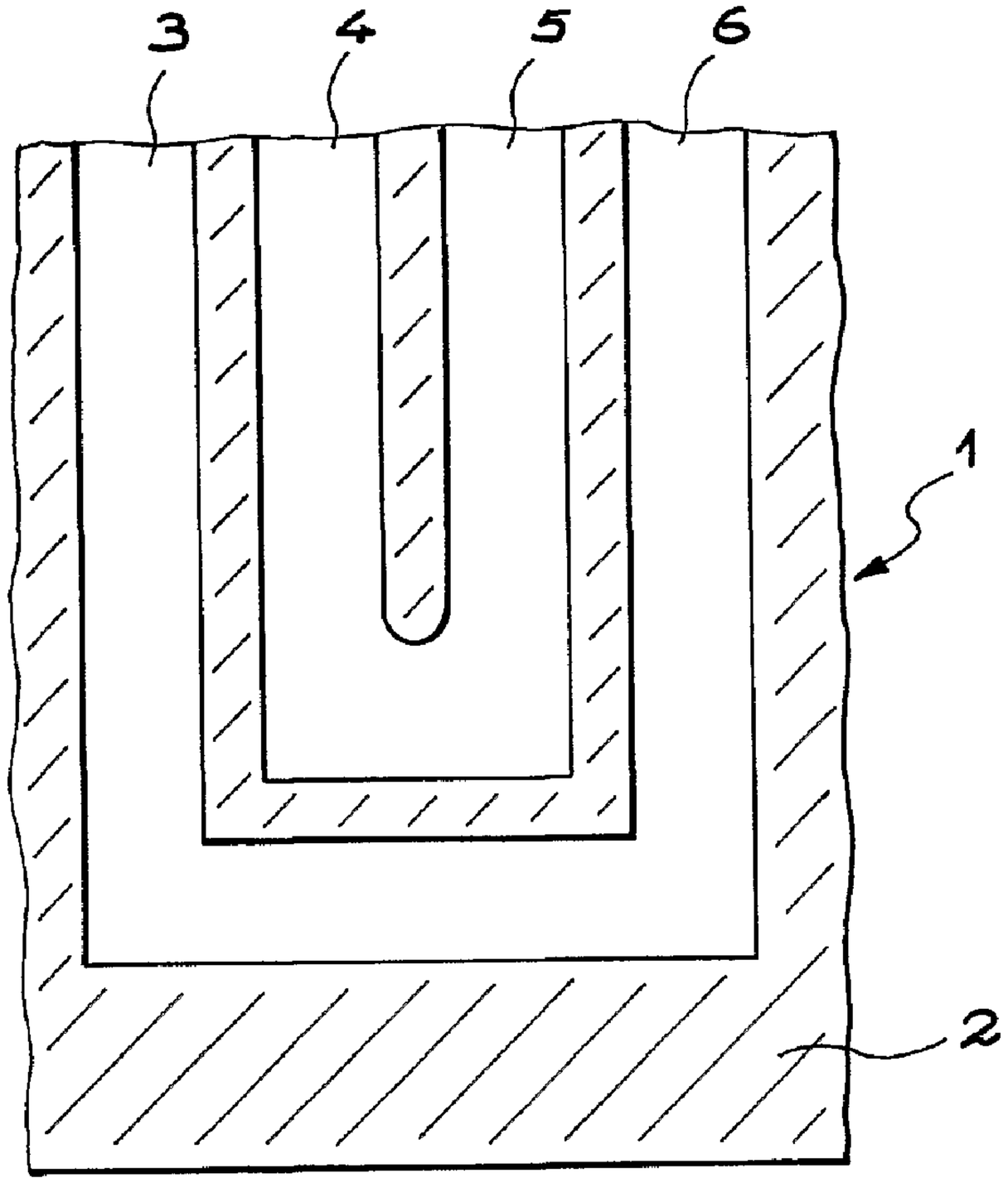
(72) Inventeurs/Inventors:
BAURENS, PIERRE, FR;
BOURGEOISAT, ERIC, FR;
JOUSSE, FRANCK, FR;
SALAS, JEAN-FELIX, FR

(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 MIS EN FORME PAR THERMO-COMPRESSION

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITE MATERIAL AND ELECTRODE FOR FUEL CELL USING SAID MATERIAL FORMED BY THERMO-COMPRESSION



(57) Abrégé/Abstract:
La présente invention concerne un matériau composite conducteur constitué d'un mélange fritté à haute pression de graphite lamellaire et de poudre de polymère thermoplastique utilisable pour réaliser une électrode pour pile à combustible. Le mélange

CA 2416892 C 2010/04/13

(11)(21) 2 416 892

(13) C

(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):
comprend 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 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, le mélange comprenant également une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 µm, les lamelles et/ou agglomérats ayant leurs plans principaux parallèles entre eux.

(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 02/09219 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] : H01M 8/02, 4/96, H01B 1/24

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02392

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

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
00/09666 24 juillet 2000 (24.07.2000) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BAURENS, Pierre** [FR/FR]; Lotissement d'Orgeoise, F-38500 COUBLEVIE (FR). **BOURGEOISAT, Eric** [FR/FR]; 2 allée du Traité de Rome, F-37300 JOUE LES TOURS (FR). **JOUSSE, Franck** [FR/FR]; 56 ter rue d'Amboise, F-37000 TOURS (FR). **SALAS, Jean-Felix** [FR/FR]; 16 rue des Quarts, F-37250 MONTBAZON (FR).

(74) Mandataire : **LEHU, Jean**; c/o BREVATOME, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS (FR).

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

(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).

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*
— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, 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 ELECTRODE FOR FUEL CELL USING SAID MATERIAL FORMED BY THERMO-COMPRESSION

(54) **Titre :** MATERIAU COMPOSITE CONDUCTEUR ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT CE MATERIAU MIS EN FORME PAR THERMO-COMPRESSION

(57) **Abstract:** The invention concerns a conductive composite material consisting of a high pressure sintered mixture of flake graphite and thermoplastic polymer powder for making a fuel cell electrode. The mixture comprises a first type of flake graphite with particle size distribution ranging between 10 and 100 μm and/or a second 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 between 10 μm and 1 mm sidewise and 5 to 50 μm in thickness, the mixture further comprising a thermoplastic polymer powder with particle size distribution between 10 and 200 μm, the flakes and/or agglomerates having their main planes mutually parallel.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne un matériau composite conducteur constitué d'un mélange fritté à haute pression de graphite lamellaire et de poudre de polymère thermoplastique utilisable pour réaliser une électrode pour pile à combustible. Le mélange comprend 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 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, le mélange comprenant également une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, les lamelles et/ou agglomérats ayant leurs plans principaux parallèles entre eux.

WO 02/09219 A1

MATERIAU COMPOSITE CONDUCTEUR ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE UTILISANT CE MATERIAU MIS EN FORME PAR THERMO-COMPRESSION

Domaine technique

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 électrode.

Etat de la technique antérieure

Les matériaux composites électriquement 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 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 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 conductrices non métalliques les plus utilisées sont les produits pulvérulents à base de carbone, tels que les poudres de noir de carbone ou de graphite et les fibres de carbone.

Suivant la morphologie des particules (rapport de forme, surface 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} Ω . 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 suivants :

- fortes conductivités surfacique et volumique, au moins supérieures à 10 S/cm,
- imperméabilité aux gaz hydrogène et oxygène,
- 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 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 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 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 plaques relativement lourdes.

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

Les principes généraux exposés ci-dessus 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 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 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 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 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 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 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 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.

Exposé de l'invention

La présente invention a été conçue pour remédier aux inconvénients cités ci-dessus des matériaux composites conducteurs. Elle permet de procurer des matériaux légers, de résistance électrique de surface très faible et de conductivité thermique optimisée dans la direction parallèle à la surface.

Un premier objet de l'invention est constitué par un matériau composite conducteur constitué d'un mélange fritté à haute pression de graphite lamellaire et de poudre de polymère thermoplastique, le mélange comprenant 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 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, le mélange comprenant également une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, les lamelles et/ou agglomérats ayant leurs plans principaux parallèles entre eux.

De préférence, le premier type de graphite lamellaire est constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 20 et 50 μm.

Les agglomérats du deuxième type de graphite lamellaire peuvent être constituées de particules de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur.

De préférence, la poudre de polymère thermoplastique possède une granulométrie inférieure à 50 μm. Ce polymère peut être de type fluoré, comme le 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 une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, 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 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,

- la mise en forme du matériau composite conducteur par frittage à haute pression du mélange afin que les plans principaux des lamelles et/ou agglomérats soient parallèles entre eux.

Le deuxième type de graphite lamellaire peut être 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 feuilles de graphite peut consister à broyer des feuilles de graphite fabriquées par calandrage et/ou laminage de graphite naturel ou expansé.

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

Le deuxième type de graphite lamellaire peut encore être 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,

- tamisage des agglomérats de particules de graphite.

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

Avantageusement, la mise en forme du matériau composite conducteur est effectuée dans un moule. Le frittage peut être effectué à une pression comprise entre 0,25 et 1 tonne /cm^2.

Selon un mode particulier de mise en œuvre, le frittage est effectué selon le cycle suivant :

- le mélange est porté à une température légèrement inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique,
- le mélange est compressé graduellement jusqu'à la pression requise pour le frittage,
- le mélange compressé est porté à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée,
- le mélange compressé est ramené à une température inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée,
- le mélange fritté est graduellement mis à température ambiante et à pression ambiante.

Un troisième objet de l'invention est constitué par une électrode pour pile à combustible, comprenant des moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux à la surface d'au moins l'une de ses faces principales, obtenue par frittage à haute pression d'un mélange de graphite lamellaire et de poudre de polymère thermoplastique, le mélange comprenant 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 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, le mélange comprenant également une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, les lamelles et/ou agglomérats ayant leurs plans principaux parallèles entre eux et parallèles aux faces principales de l'électrode.

Pour cette électrode, le premier type de graphite lamellaire peut être constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 20 et 50 μm. Les agglomérats du deuxième type de graphite lamellaire sont avantageusement constituées de particules de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur. La poudre de polymère thermoplastique peut posséder une granulométrie inférieure à 50 μm. Le polymère thermoplastique est avantageusement de type fluoré, par exemple en PVDF.

De préférence, les moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux comprennent des cannelures.

Un quatrième objet de l'invention concerne un 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 l'une de ses faces principales, caractérisé en ce qu'il comprend :

- l'obtention d'un mélange comprenant une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, 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 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,

- la mise en forme, dans un moule, de ladite électrode par frittage à haute pression du mélange afin que les plans principaux des lamelles et/ou agglomérats soient parallèles entre eux et parallèles aux faces principales de l'électrode, lesdits moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux étant constitués lors dudit frittage à haute pression.

Selon un mode de mise en œuvre, 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. Le broyage de feuilles de graphite peut consister à broyer des feuilles de graphite fabriquées par calandrage et/ou laminage de graphite naturel ou expansé.

Selon un autre mode de mise en œuvre, 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.

Selon encore un autre mode de mise en œuvre, 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,

- tamisage des agglomérats de particules de graphite.

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

Le frittage de l'électrode peut être effectué à une pression comprise entre 0,25 et 1 tonne/cm^2.

Selon un mode particulier de mise en œuvre, le frittage de l'électrode est effectué selon le cycle suivant :

- le mélange est porté à une température légèrement inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique,

- le mélange est compressé graduellement jusqu'à la pression requise pour le frittage,

- le mélange compressé est porté à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée,

- le mélange compressé est ramené à une température inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée,

- le mélange fritté est graduellement mis à température ambiante et à pression ambiante.

Brève description du dessin

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

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 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 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 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 10^5 $cm^2/s/atm$. Les feuilles de graphite sont broyées dans un solvant, ou en phase solide, 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 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 du graphite (faible taux de dilution pour les graphites de grande surface spécifique, à fort taux pour les

plaquettes de quelques m^2/g de surface spécifique) afin d'obtenir une pâte de faible viscosité. Ce mélange est agité jusqu'à obtention d'une dispersion homogène. La pâte est ensuite séchée par filtration du solvant puis par dégazage dans une enceinte sous vide. Ces opérations peuvent avantageusement permettre de récupérer le solvant. La pâte sèche obtenue est constituée de gros agglomérats de plaquettes de graphite, les plaquettes étant en majorité superposées. Dans un agglomérat, les plaquettes sont superposées, accolées et leurs plans principaux sont en majorité parallèles. Cette pâte est ensuite concassée et tamisée afin d'obtenir des agglomérats de graphite de granulométrie comprise entre 100 μm 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.

Le mélange comprend également une poudre de polymère thermo-plastique, de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, de préférence de granulométrie inférieure à 50 μm. Le PVDF semble le polymère le plus intéressant pour l'invention.

Le mélange peut comprendre en poids autant de graphite du premier type que de graphite du deuxième type. Le taux de charge en graphite peut être très élevé, entre 70 et 85 % en volume.

Les constituants du mélange sont préalablement séchés puis mélangés au turbulat. La formulation est homogénéisée sur une plaque vibrante.

La mise en forme du matériau composite conducteur peut se faire au moyen d'un moule dans lequel le mélange est fritté à haute pression.

Le mélange contenu dans le moule est porté à une température légèrement inférieure à la température de fusion du polymère (par exemple à 20°C en dessous de la température de fusion). Il est ensuite graduellement compressé jusqu'à une pression comprise entre 0,25 et 1 tonne/cm^2. La température du mélange est alors élevée légèrement au-dessus du point de fusion du polymère (par exemple 20°C au-dessus) pendant 10 minutes. Le mélange est ensuite refroidi sous pression jusqu'à une température inférieure de 40°C à la température de fusion du polymère. Le mélange fritté est ensuite graduellement mis à température ambiante et à pression ambiante.

La pression exercée sur le mélange est uniaxiale. Le matériau obtenu possède une structure très anisotrope, les lamelles de graphite s'orientant dans une direction perpendiculaire à la direction de pressage et l'opération de frittage n'impliquant pas de transport de matière dans le moule.

Ce procédé permet en particulier de réaliser des canaux d'alimentation en gaz dans des électrodes de pile à combustible.

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 elles de façon à permettre la circulation d'un fluide gazeux sur la face 2 de l'électrode.

Le matériau composite conducteur selon la présente invention possède une structure en strates, les lamelles ou agglomérats de graphite ayant leur plan

principal parallèle à des faces principales du matériau mis sous forme d'électrode. Il en découle une conductivité électrique anisotrope. Cette conductivité peut varier de 1 à 30 S/cm dans une direction transversale au plan de l'électrode (direction de pressage) en fonction du taux de charge et de la pression lors du frittage. Dans une direction parallèle au plan de l'électrode (c'est-à-dire une direction perpendiculaire à la direction de pressage) la conductivité peut varier entre 50 et 200 S/cm.

Une électrode conçue selon la présente invention possède une conductivité thermique également anisotrope. Elle est nettement supérieure dans une direction parallèle à la surface que dans une direction transversale. Dans le cas d'une électrode pour pile à combustible, ceci permet d'optimiser le refroidissement de la pile.

Le premier type de graphite et le deuxième type de graphite procurent une bonne conductivité superficielle et favorisent le refroidissement d'une électrode. Le deuxième type de graphite permet d'obtenir une très bonne imperméabilité aux gaz, notamment à l'hélium et à l'hydrogène. La perméabilité au gaz du deuxième type de graphite est inférieure à celle des particules de graphite de l'art connu. De plus, les dimensions importantes des agglomérats constituant le deuxième type de graphite (plusieurs centaines de μm de côté) augmentent la tortuosité du matériau composite.

Le tableau ci-dessous compare différents matériaux composites sous forme de plaques : une plaque de graphite pyrolisée, une plaque composite à base du premier type de graphite et une plaque composite à base du deuxième type de graphite.

Matériau	Perméation à l'hélium ($m^3.m/m^2/Pa/s$)
Plaque de graphite pyrolisée	10^{-17}
Plaque composite à base du premier type de graphite	10^{-15}
Plaque composite à base du deuxième type de graphite	10^{-18}

5

REVENDICATIONS

1. Matériau composite conducteur constitué d'un mélange fritté sous pression de graphite lamellaire et de poudre de polymère thermoplastique, le mélange comprenant un premier type de graphite lamellaire constitué 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 en agglomérats 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 et 50 μm d'épaisseur, le mélange comprenant également une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, au moins l'un d'entre: i) les lamelles et ii) les agglomérats ayant leurs plans principaux parallèles entre eux.

2. Le matériau composite conducteur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier type de graphite lamellaire est constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 20 et 50 μm.

3. Le matériau composite conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les agglomérats du deuxième type de graphite lamellaire sont constitués de particules de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur.

4. Le matériau composite conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 et 3, caractérisé en ce que la poudre de polymère thermoplastique possède une granulométrie inférieure à 50 μm.

5. Le matériau composite conducteur selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est de type fluoré.

6. Le matériau composite conducteur selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère thermoplastique est du PVDF.

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

l'obtention d'un mélange comprenant une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, un premier type de graphite lamellaire constitué 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; et

la mise en forme du matériau composite conducteur par frittage sous pression du mélange afin que les plans principaux d'au moins l'un d'entre: i) les lamelles et ii) les agglomérats soient parallèles entre eux.

8. Le procédé selon la revendication 7, 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.

9. Le procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit broyage des feuilles de graphite consiste à broyer des feuilles de graphite fabriquées par l'un de: i) calandrage et ii) laminage de graphite naturel ou expansé.

10. Le procédé selon la revendication 7, 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, ledit broyage étant suivi d'un tamisage.

11. Le procédé selon la revendication 7, 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 en une pâte séchée;

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

tamisage des agglomérats de particules de graphite.

12. Le procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ladite étape de séchage est réalisée par filtration du solvant suivie d'un dégazage dans une enceinte sous vide.

13. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, caractérisé en ce que la mise en forme du matériau composite conducteur est effectuée dans un moule.

14. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 13, caractérisé en ce que le frittage est effectué à une pression comprise entre 0,25 et 1 tonne/cm^2.

15. Le procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 14, caractérisé en ce que le frittage est effectué selon le cycle suivant:

le mélange est porté à une température légèrement inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique;

le mélange est compressé graduellement jusqu'à la pression requise pour le frittage;

le mélange compressé est porté à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée;

le mélange compressé est ramené à une température inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée; et

le mélange fritté est graduellement mis à température ambiante et à pression ambiante.

16. Électrode pour pile à combustible, comprenant des moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux à la surface d'au moins l'une de ses faces principales, obtenue par frittage sous pression d'un mélange de graphite lamellaire et de poudre de polymère thermoplastique, le mélange comprenant un premier type de graphite lamellaire constitué 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, lesdits agglomérats présentant une anisotropie planaire et ayant entre 10 μm et 1 mm de côté et entre 5 et 50 μm d'épaisseur, le mélange comprenant également une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, au moins l'un d'entre: i) les lamelles et ii) les agglomérats ayant leurs plans principaux parallèles entre eux et parallèles aux faces principales de l'électrode.

17. L'électrode pour pile à combustible selon la revendication 16, caractérisée en ce que le premier type de graphite lamellaire est constitué de lamelles de granulométrie comprise entre 20 et 50 μm.

18. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 16 et 17, caractérisée en ce que les agglomérats du deuxième type de graphite

lamellaire sont constituées de particules de 5 à 20 μm de côté et de 0,1 à 5 μm d'épaisseur.

19. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 16 et 18, caractérisée en ce que la poudre de polymère thermoplastique possède une granulométrie inférieure à 50 μm.

20. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 16 à 19, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est du type fluoré.

21. L'électrode pour pile à combustible selon la revendication 20, caractérisée en ce que le polymère thermoplastique est du PVDF.

22. L'électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, caractérisée en ce que lesdits moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux comprennent des cannelures.

23. 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 l'une de ses faces principales, caractérisé en ce qu'il comprend:

l'obtention d'un mélange comprenant une poudre de polymère thermoplastique de granulométrie comprise entre 10 et 200 μm, un premier type de graphite lamellaire constitué 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; et

la mise en forme, dans un moule, de ladite électrode par frittage sous pression du mélange afin que les plans principaux d'au moins l'un d'entre: i) les lamelles et ii) les agglomérats soient parallèles entre eux et parallèles aux faces principales de l'électrode, lesdits moyens permettant la circulation d'un fluide gazeux étant constitués lors dudit frittage à haute pression.

24. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 23, 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.

25. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 24, caractérisé en ce que le broyage de feuilles de graphite consiste à broyer des feuilles de graphite fabriquées par l'un de: i) calandrage et ii) laminage de graphite naturel ou expansé.

26. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 23, 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.

27. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 23, 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 en une pâte séchée;

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

tamisage des agglomérats de particules de graphite.

28. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon la revendication 27, caractérisé en ce que l'étape de séchage est réalisée par filtration du solvant suivie d'un dégazage dans une enceinte sous vide.

29. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, caractérisé en ce que le frittage est effectué à une pression comprise entre 0,25 et 1 tonne/cm^2.

30. Le procédé de fabrication d'une électrode pour pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, caractérisé en ce que le frittage est effectué selon le cycle suivant:

le mélange est porté à une température légèrement inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique;

le mélange est compressé graduellement jusqu'à la pression requise pour le frittage;

le mélange compressé est porté à une température légèrement supérieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée;

le mélange compressé est ramené à une température inférieure à la température de fusion du polymère thermoplastique, pendant une durée déterminée; et

le mélange fritté est graduellement mis à température ambiante et à pression ambiante.

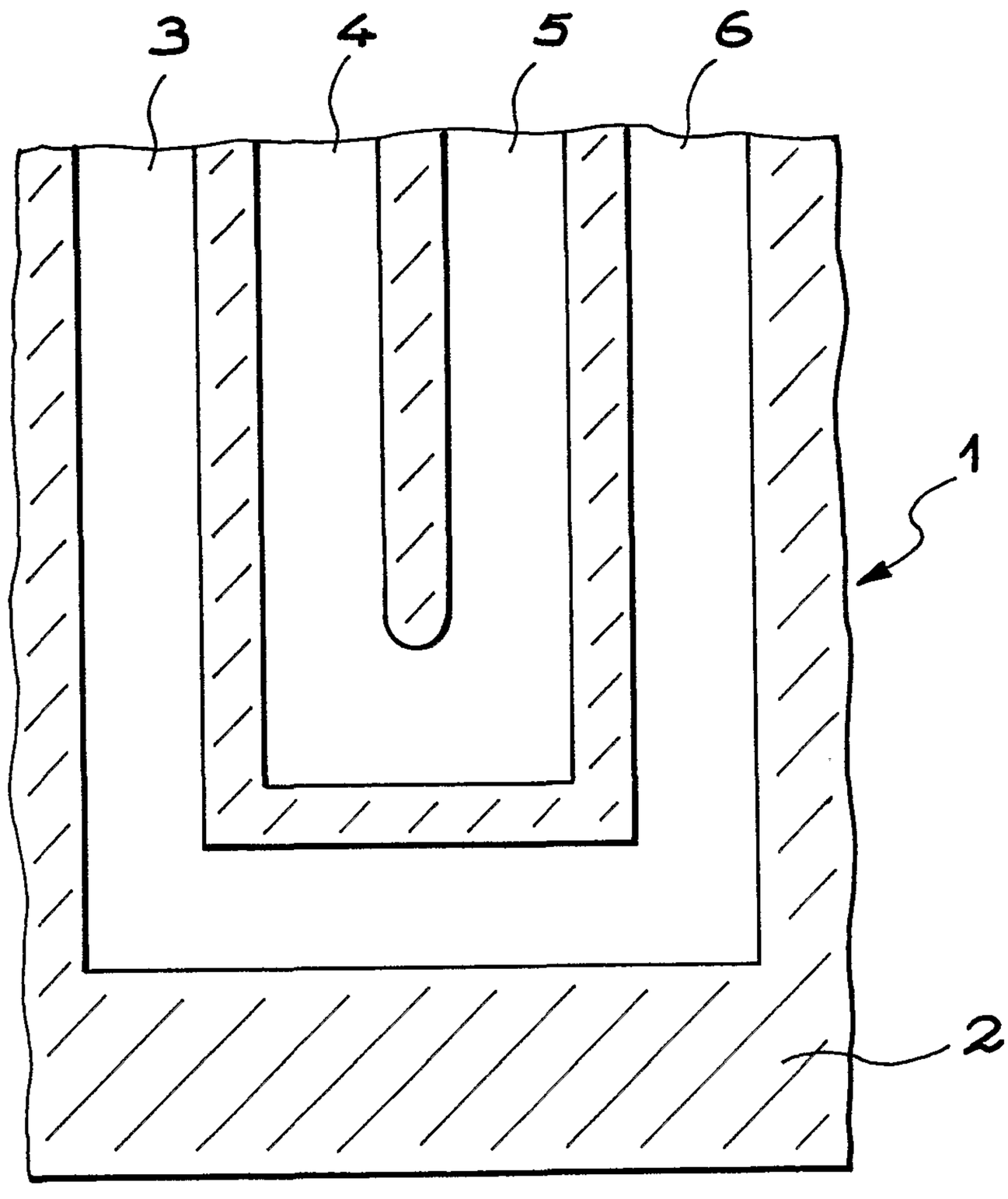
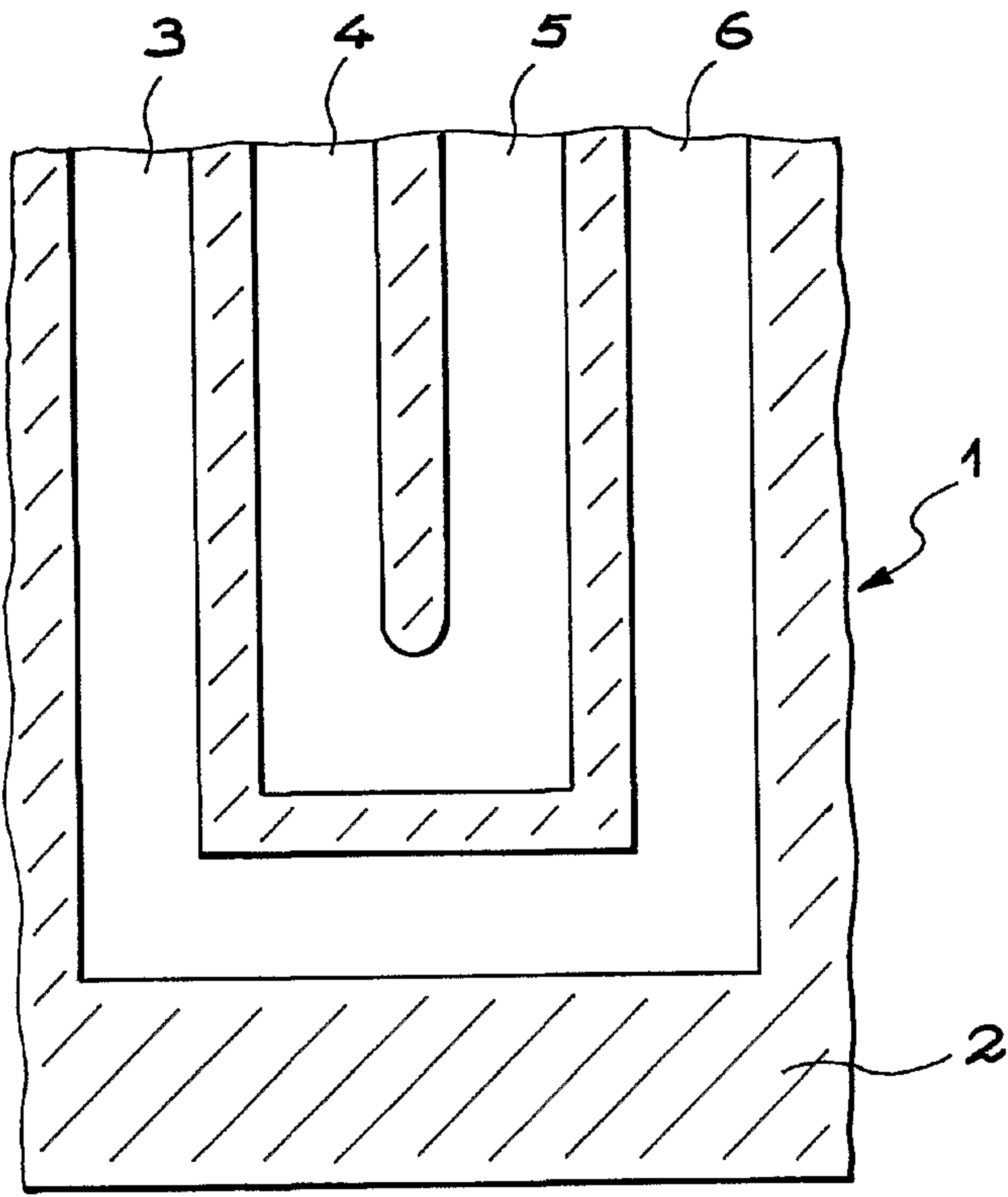


Fig. 1


3
4
5
6
1
2