

Mesures locales de conductivité électrique XY sur des échantillons de géométries complexes

Emilie PLANES, François GLOAGUEN, Nicole ALBEROLA, Lionel FLANDIN

Université Savoie Mont Blanc, LEPMI, F-73000 Chambéry, France

Centre Nationale de la Recherche Scientifique (CNRS), LEPMI, F-38000 Grenoble, France

Une large variété de composites sont actuellement développés pour des applications électriques. L'optimisation de ces formulations est très complexe et dépend de nombreux paramètres difficiles à identifier *ab initio*. Les propriétés obtenues sont de plus très sensibles aux conditions de mise en oeuvre. Le travail présenté a pour objectif de proposer une méthode rapide et précise de mesure des propriétés électriques. Celle-ci doit éviter la découpe des échantillons, permettre une correction de l'épaisseur et des effets de bord, de réaliser des cartographies de conductivité en un temps acceptable et d'être adaptée à des échantillons d'épaisseur variable. Pour cela, la méthode 4 points a été adaptée. Basé sur la théorie d'Uhlir, un modèle analytique permettant de déterminer rapidement la distribution de résistivités a été développé. Grâce à une double approche expérimentale et théorique, la méthode a pu être validée. A titre d'exemple, des mesures sur des plaques bipolaires composites polymères sont présentées.

Conductivité électrique, composites, procédé

1. INTRODUCTION

Les polymères même très peu chargés sont de très bons isolants. Cependant, des polymères conducteurs peuvent être obtenus par incorporation de renforts conducteurs : noirs de carbone, graphite, fibres de carbone, charges métalliques ou des polymères intrinsèquement conducteurs[1, 2]. La variation de conductivité est généralement mesurée en fonction de la concentration de renforts, en particulier au voisinage du seuil de percolation[3]. Cependant, lorsque des niveaux de conductivité plus élevés sont recherchés, les taux de charges incorporés sont très élevés (80%)[4]. Ce cas particulier est relativement peu étudié dans la littérature[4]. Cette grande quantité de renforts proche du maximum de compaction pour un renfort donné, fait du procédé une étape déterminante[4, 5, 6, 7]. De plus, la conductivité électrique d'une formulation donnée peut largement varier avec les conditions de mise en oeuvre et même à l'échelle de la pièce. Pour beaucoup d'application et en particulier pour les plaques bipolaires utilisées dans les piles combustibles (PEMFC), la distribution spatiale de la conductivité électrique sur la plaque est un paramètre déterminant. Différentes méthodes pour mesurer les conductivités électriques sont classiquement utilisées[8]. La méthode 4 points (FE) est la plus classique. Un courant constant est appliqué par deux électrodes extérieures et les deux autres électrodes intérieures permettent la mesure du potentiel¹. Cette méthode convient parfaitement bien aux matériaux conducteurs mais seulement pour des échantillons de géométries simples (rectangulaire ou cylindrique). La méthode Van der Paw peut être utilisée pour des échantillons de forme variable mais d'épaisseurs constantes. La méthode des 4 électrodes alignées (FPP) est également très efficace[9]¹, mais la géométrie de l'échantillon doit être contrôlée afin de ne pas modifier les mesures. Mais pour toutes ces méthodes, la conversion de la résistance mesurée en conductivité électrique absolue est contrôlée par un seul paramètre appelé facteur de correction K.

Dans le travail présenté, à partir des calculs d'électrostatique

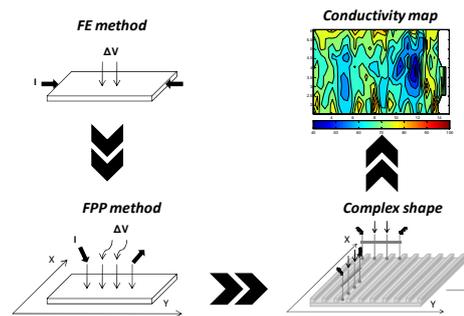


Fig. 1. Vue d'ensemble des protocoles de mesures possibles pour la détermination de la conductivité électrique.

d'Uhlir, de simples relations pour ces facteurs de correction sont présentés pour une méthode de mesure avec 4 électrodes alignées. Le modèle analytique proposé pour le calcul de ces facteurs de correction est fonction de paramètres géométriques (épaisseur, distance du bord, direction et espacement des électrodes), il a été largement comparé à des résultats expérimentaux afin d'être validé. Pour finir, des cartographies de propriétés électriques au sein de plaques rectangulaires et bipolaires (présence de canaux) fabriquées à partir de formulations composites polymères sont présentées. Il sera également souligné que les résultats obtenus peuvent être utilisés pour l'étude de l'anisotropie des propriétés électriques au sein d'une plaque et donc corrélée au procédé de mise en oeuvre.

2. EXPERIMENTAL

Deux types d'échantillons ont été étudiés : des plaques rectangulaires sous la forme de prismes réguliers minces et des plaques bipolaires. Tous ces échantillons ont été élaborés à partir de formulations composites polymères. Trois plaques ont été étudiées avec trois formulations différentes, appelé A, B, et C, avec les dimensions suivantes : $200 \times 190 \times 2-3 \text{ mm}^3$. Les compositions exactes de ces formulations ne sont pas connus mais elles contiennent des proportions élevées de charges carbonées, près de 80% en masse. Le graphite est en général le renfort principal du fait de sa conductivité remarquable combinée à une faible surface spécifique, d'autres charges carbonées (fibres de carbone, noirs carbone,...) peuvent également être ajoutés pour améliorer la conductivité. Les plaques bipolaires ayant des dimensions suivantes $160 \times 70 \text{ mm}^2$ à base de matériau composite de polymère A ont également été étudié. Elles ont deux faces différentes : un premier côté avec des canaux gaz et un deuxième côté avec des ailettes de refroidissement. La géométrie est différente avec le gaz fourni ; les plaques monopolaires anodiques et cathodiques ont été distinguées.

3. RESULTS

3.1. Analytical model of Uhlir theory

En utilisant quatre électrodes alignées, il est possible avec la théorie d'Uhlir[10] de déterminer la conductivité électrique d'échantillons de diverses formes, mais d'épaisseur constante. Grâce à une grande série de mesures, un modèle analytique a été développé pour déterminer de manière efficace les facteurs de correction K_U déterminés par la théorie Uhlir. Ces facteurs dépendent de trois paramètres géométriques : la distance L (cm) vers le bord, l'espacement entre les électrodes s (cm), et l'épaisseur w (cm) des échantillons étudiés. L peut être assimilée à X ou Y dans le cas de plaque rectangulaire. La correction dépend également de l'orientation du dispositif, parallèle ou perpendiculaire au bord. La description analytique de la correction proposée est seulement valable pour $s/w > 2$. Ce facteur de correction peut être modélisé avec une fonction exponentielle étendue avec seulement 3 paramètres :

$$K_m(L, s, w) = \frac{\ln(2)}{\pi w} \times \left[1 + (\gamma - 1) \times \exp\left(-\left(\frac{L}{\alpha \times s}\right)^\beta\right) \right] \quad (1)$$

Tableau 1. Three constants of the analytical model.

	Parallel	Perpendicular
α	0.95 ± 0.01	0.64 ± 0.01
β	1.05 ± 0.01	0.62 ± 0.01
γ	2.07 ± 0.01	1.37 ± 0.01
Averaged error (%)	0.8	0.1
Maximal error (%)	1.1	0.4

3.2. Application to polymer composites and bipolar plates

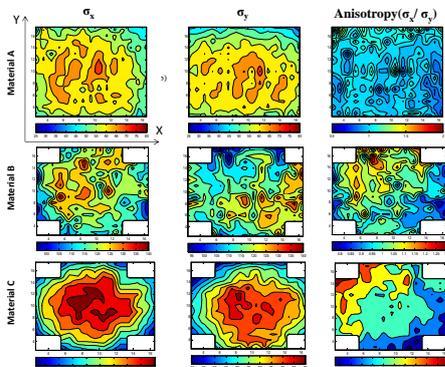


Fig. 2. Cartographies de conductivités électriques (X et Y) et d'anisotropie pour les matériaux A, B et C.

Le but de ce travail est d'étudier des plaques à base de trois formulations composites polymères différentes. Les mesures de conductivités électriques locales ont été effectuées sur les 3 plaques et les résultats obtenus sont présentés dans la figure 2. Une très large distribution des mesures est à noter quelque soit la formulation : on note un ratio de 2 entre les valeurs les plus faibles et les plus élevées de conductivité avec une importante anisotropie pour les matériaux B et C. Il semble que les conductivités les plus élevées soient toujours mesurées au centre de la plaque, lieu du chargement de la matière lors du procédé. Aucun des matériaux proposés mis en oeuvre dans ces conditions ne semble pouvoir être utilisé pour fabriquer des plaques bipolaires.

La même étude a été réalisée sur des plaques bipolaires. Moyennant l'évaluation d'une correction supplémentaire due à

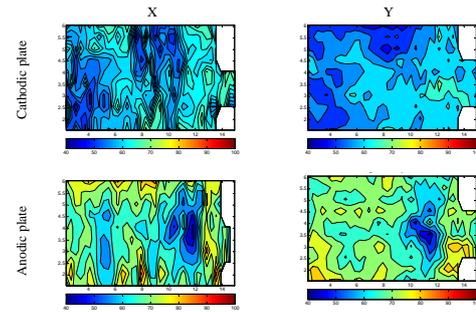


Fig. 3. Cartographies de conductivités électriques (X et Y) et d'anisotropie pour des plaques bipolaires à base de la formulation A.

la variation d'épaisseur produit par la présence de canaux et d'ailettes, il a été possible d'effectuer des mesures locales de conductivités électriques (X et Y). Les résultats sont présentés dans la figure 3. Comme précédemment, les propriétés électriques sont largement hétérogènes sur l'ensemble de la plaque, notamment du côté anodique.

4. CONCLUSIONS

Dans ce travail, une méthode permettant d'obtenir des cartographies de conductivité électrique a été développée pour des échantillons de forme complexe. Basée sur la théorie d'Uhlir, cette technique reste très fastidieuse. En conséquence, un modèle numérique a été développé afin de déterminer plus simplement ces facteurs de corrections nécessaires au calcul de la conductivité absolue. En effet, un simple modèle à base d'une exponentielle étendue peut être utilisé. Une validation du modèle a été effectuée en couplant des résultats expérimentaux et les calculs obtenus par la théorie d'Uhlir. La dispersion des mesures de conductivité obtenue sur un seul échantillon est vraiment très importante et de toute façon beaucoup plus large que celle mesurée d'une pièce à l'autre. Il semble donc que le procédé puisse largement altérer les propriétés finales de tels composites. Ainsi la relation structure-propriétés classiquement étudiée en science des matériaux peut être élargie au domaine du procédé.

5. REMERCIEMENTS

Nous remercions le Fonds Unique Interministériel (FUI) Hyplate financé par la Région Rhône-Alpes, le Feder et des partenaires industriels : AD Majoris, Axane, IDI Composites International et Sintex.

6. RÉFÉRENCES

- [1] A. T. Ponomarenko, V. G. Shevchenko, and N. S. Enikolopyan, Adv. Polym. Sci. 96, 125–147 (1990).
- [2] F. Qin and C. Brosseau, J. Appl. Phys. 111(6), 061301 (2012).
- [3] D. Stauffer, Introduction to Percolation Theory, 2nd ed. (Taylor and Francis, 1992).
- [4] E. Planes, L. Flandin, and N. Alberola, Energy Procedia 20(0), 311–323 (2012).
- [5] E. Planes, F. Gloaguen, N. Alberola, and L. Flandin, J. Appl. Phys. 114, 223710 (2013).
- [6] E. Planes, F. Gloaguen, N. Alberola, and L. Flandin, J. Appl. Polym. Sci., 42274, (2015)
- [7] E. Planes, F. Gloaguen, N. Alberola, and L. Flandin, Comp. Sci. Tech., 110, 17-25, (2015)
- [8] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization (Wiley, New York, 1990).
- [9] V. S. Mironov, J. K. Kim, M. Park, S. Lim, and W. K. Cho, Polym. Test. 26(4), 547–555 (2007).
- [10] A. Uhlir Jr., Bell System Technical Journal 34, 105–128 (1955).