

Développement de composites carbone-polymère avec des conductivités électriques extrêmes

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

Le but de cette étude est de développer des composites carbone-polymères avec une conductivité électrique extrême ($100 S.cm^{-1}$) combinée à une bonne résistance en flexion. Malgré les nombreuses méthodes d'optimisation décrites dans la littérature, aucune solution systématique n'a été trouvée, car la formulation n'est pas le seul paramètre qui contrôle les propriétés finales du composite. Cette étude a cependant révélé une influence majeure des conditions de mise en oeuvre. Une étude détaillée de l'influence de ce paramètre sur la microstructure et les propriétés macroscopiques a donc été réalisée et une démarche globale pour optimiser les propriétés de tels composites a finalement été proposée.

Conductivité électrique, composites, procédé

1. INTRODUCTION

L'objectif de cette étude est de développer des composites carbone-polymère avec une conductivité électrique très élevée, de l'ordre de $100 S.cm^{-1}$ et de relativement bonnes propriétés mécaniques, puisque une résistance en flexion d'au moins 30 MPa est recherchée. Ces exigences sont par exemple recherchées pour des matériaux utilisés pour la fabrication de plaques bipolaires dans les piles à combustibles (PEMFC)[1, 2]. Afin de rendre les polymères conducteurs, des charges carbonées sont généralement ajoutées dans la formulation des composites : graphite (Gr), noirs de carbone (CB), fibres de carbone (CF), nanotubes de carbone (CNT)... Mais pour atteindre de tels objectifs, les taux de charge nécessaires sont très élevés. Même si de nombreux travaux concernent l'optimisation de telles formulations[3, 4, 5, 6], il semble que la formulation ne soit pas le paramètre le plus pertinent. En effet, plusieurs études montrent une influence certaine des conditions de mise en oeuvre sur les propriétés finales de ces composites[7, 8, 9]. Le travail proposé a donc pour objectif de montrer une étude de l'influence des conditions de mise en oeuvre sur les propriétés finales de ces composites et de proposer finalement une démarche systématique pour atteindre les exigences souhaitées en termes de propriétés électriques et mécaniques.

2. EXPERIMENTAL

Trois formulations composites ont été étudiées dans cette étude. La première (A) est une formulation commerciale avec une conductivité électrique très élevée. Son taux de renforts est proche de 80wt%, et elle contient plusieurs types de charges de carbone (Gr, CB, CF). La formulation exacte est cependant inconnue. Les deux dernières formulations sont expérimentales. La formulation (B) est à base de résine vinylester et comporte un système binaire de renforts (69wt%) avec du graphite (conductivité électrique intrinsèque $(\sigma) = 625 S.cm^{-1}$) et des fibres de carbone (longueur $(L) = 6mm$, diamètre $(D) = 7\mu m$, $(\sigma) = 0.03 S.cm^{-1}$). La formulation (C) est similaire à (B) : la seule différence concerne la nature des CFs, qui sont broyées dans cette formulation.

Afin de révéler l'effet du procédé sur les propriétés finales du composites, ces matériaux ont été mis en oeuvre par compres-

sion à $180^{\circ}C$ pendant 3 min à 40 MPa sous forme de plaques de $200 \times 190 \times 2-3 mm^3$.

Pour l'optimisation du procédé des plaques de $80 \times 80 \times 1 mm^3$ ont été fabriquées en faisant varier la température et le temps de cuisson.

3. RESULTS

3.1. Effect of process on the electrical properties

Les cartographies de conductivité pour les matériaux A et B sont présentées dans la figure 1. Une large distribution des propriétés électriques est visible pour les deux matériaux. Il semble tout de même que cette hétérogénéité soit plus importante pour le matériau B. Au lieu de présenter un gradient de propriété du centre vers les côtés comme observé pour le matériau A, le matériau B présente plusieurs petites zones de conductivité élevées, plutôt situées au centre de la plaque. Ces observations peuvent résulter des conditions de chargement de la matière (plutôt au centre du moule) lors de la fabrication de plaque, qui peuvent conduire à une mauvaise dispersion des renforts et à la formation de porosités sur les côtés de plaque, où la pression est un peu plus faible lors du procédé.

Afin de vérifier cette hypothèse, les zones de faibles et fortes propriétés électriques ont été caractérisées. Après analyse, les différences observées en termes de taux de charges (moins de 1 %) et de porosités (moins de 1 %) sont trop faibles pour expliquer les écarts de conductivité électrique entre les deux zones (respectivement 20 et $40 S.cm^{-1}$ pour les matériaux A et B). En d'autres termes, il semble que la formulation ait beaucoup moins d'importance sur les propriétés électriques que les conditions de mise en oeuvre.

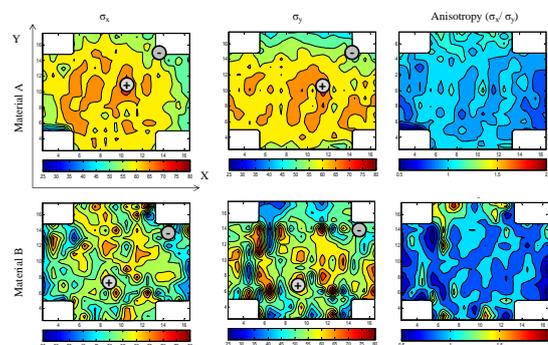


Fig. 1. Cartographies des conductivités électriques X et Y et de l'anisotropie pour les matériaux A et B avec la position des zones caractérisées (Zones (+) et (-)).

3.2. Influence of the processing conditions on the electrical and mechanical properties

L'influence de la température de cuisson sur les propriétés électriques des composites a tout d'abord été étudiée. Les résultats sont présentés dans la figure 2. Pour le matériau A, une jolie courbe en cloche est observée avec un maximum de conductivité à 175 °C. La conductivité électrique obtenue pour cette température voisine de 120 S.cm⁻¹ est largement au-dessus des objectifs fixés par le cahier des charges. Cette étude a également été réalisée en fonction du temps de cuisson et il semble qu'après une constante augmentation des propriétés électriques entre 2 et 10 min, ces dernières deviennent relativement stable. Les résultats sont cependant très différents pour le matériau B, qui présente une conductivité électrique voisine de 50 S.cm⁻¹ quelque soit la température de mise en oeuvre.

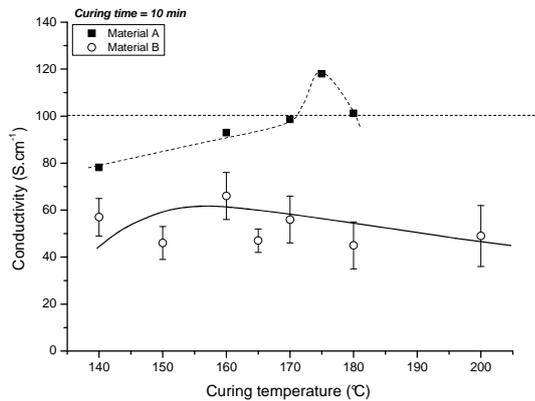


Fig. 2. Conductivité électrique des matériaux A et B en fonction de la température de cuisson pour un temps de cuisson de 10 min.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux ont également été caractérisées à température ambiante. Les résultats sont présentés dans la figure 3. Pour le matériau A, on note une augmentation de la résistance en flexion avec l'augmentation des propriétés électriques. En somme, une optimisation du procédé peut conduire à une amélioration des propriétés électriques et mécaniques. Comme précédemment, les résultats obtenus pour le matériau B sont radicalement différents, puisque peu de variation des propriétés mécaniques sont observées quelque soit les conditions de mise en oeuvre.

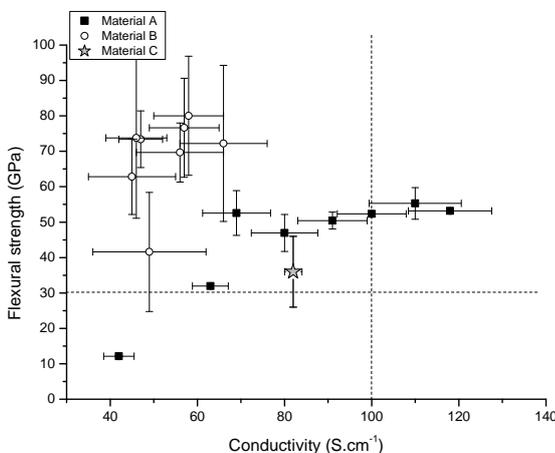


Fig. 3. Résistance à la flexion en fonction de la conductivité électrique pour les matériaux A, B et C.

mulation sont cependant différents en terme de texture initiale. En effet le matériau A se présente sous forme de poudre alors que le matériau B est sous forme de BMC. Afin d'expliquer ces précédents résultats, des analyses microstructurales et morphologiques ont été menées. Il semble que la différence observée entre les deux matériaux soit probablement expliquée par la présence de fibres de carbone dans le matériau B. En effet, celles-ci sont extrêmement mal dispersées compte tenu de la géométrie des plaques et ne favorisent pas la bonne compaction des renforts lors du procédé. Pour cela, de nouveaux essais avec le même type de formulation avec des fibres broyées (C) ont été réalisés dans des conditions classiques de mise en oeuvre (180 °C pendant 3 min à 40 MPa). Les résultats sont présentés dans la figure 3. Même si les propriétés mécaniques ont légèrement diminuées, on note une nette amélioration de la conductivité électrique : environ 80 S.cm⁻¹. Ces résultats pourraient sans doute être améliorés avec une optimisation du procédé.

4. CONCLUSIONS

L'ensemble de cette étude a permis de montrer qu'il était nécessaire de coupler une optimisation du procédé et de la formulation pour mettre au point des composites carbone-polymère avec une extrême conductivité électrique. Pour ce type de composite extrêmement chargés (80wt%), les propriétés électriques sont bien moins impactées par la formulation que par le 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] Antunes, R. A. ; de Oliveira, M. A. L. ; Ett, G. Int. J. Hydrogen Energy 2011, 36, 12474.
- [2] Tawfik, H. ; Huang, Y. ; Mahajan, D. J. Power Sources 2007, 163, 755.
- [3] E. Planes, L. Flandin, and N. Alberola, Energy Procedia 2012, 20(0), 311-323.
- [4] E. Planes, F. Gloaguen, N. Alberola, and L. Flandin, Comp. Sci. Tech., 2015, 110, 17-25.
- [5] Taherian, R. ; Hadianfard, M. J. ; Golikand, A. N. J. Appl. Polym. Sci. 2013, 128, 1497.
- [6] Cunningham, B. D. ; Huang, J. ; Baird, D. G. J. Power Sources 2007, 165, 764.
- [7] E. Planes, F. Gloaguen, N. Alberola, and L. Flandin, J. Appl. Polym. Sci., 42274, (2015)
- [8] Suherman, H. ; Sahari, J. ; Sulong, A. B. Ceram. Int. 2013, 39, 1277 et 7159.
- [9] Li, K. C. ; Zhang, K. ; Wu, G. J. Appl. Polym. Sci. 2013, 130, 2296.

Les deux matériaux relativement semblables en termes de for-