CH 666 364 A5

(19) CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

(11) CH 666 364 A5

(51) Int. Cl.[4]: H 01 B 1/12
H 01 B 1/06
H 01 B 1/04

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

(12) FASCICULE DU BREVET A5

(21) Numéro de la demande: 3858/85

(22) Date de dépôt: 06.09.1985

(24) Brevet délivré le: 15.07.1988

(45) Fascicule du brevet publié le: 15.07.1988

(73) Titulaire(s):
Battelle Memorial Institute, Carouge GE

(72) Inventeur(s):
Bellmann, Günter, Commugny
Nguyen, Van Tao, Cruseilles (FR)

(74) Mandataire:
Blasco Dousse, Carouge GE

(54) Substance électroconductrice en poudre pour la fabrication par compactage d'articles électroactifs.

(57) Substance pulvérulente électroactive comprenant des particules minérales ou de noir de carbone recouverte d'un film de polymère électroconducteur.

Cette substance est utilisable pour la fabrication, par compactage et moulage, d'articles électroactifs.

REVENDICATIONS

1. Substance pulvérulente électroconductrice utilisable pour la fabrication, par compactage et moulage, d'articles électroactifs, caractérisée par le fait qu'elle se compose de particules minérales ou de noir de carbone recouvertes d'une couche d'un polymère organique électroconducteur.

2. Substance pulvérulente suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère électroconducteur est choisi parmi le polypyrrole, le polythiophène et le polyfuranne.

3. Substance pulvérulente suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que le rapport en poids du polymère électroconducteur à celui des particules est de 0,1 à 10.

4. Substance pulvérulente suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que sa conductivité après compactage est de 10^{-4} à (100 S/cm $\Omega = 10^{-4}$ à 10^{-2} Ωhm · cm).

5. Substance pulvérulente suivant la revendication 1, caractérisée par le fait que ses particules varient entre 5 nm et 1000 nm.

6. Procédé pour la préparation de la substance pulvérulente suivant la revendication 1, caractérisé par le fait qu'on met une poudre de noir de carbone ou une poudre minérale en présence, d'une part, de réactifs de polymérisation et de dopage de monomères précurseurs de polymères électroconducteurs et, d'autre part, un de ces monomères, ce dernier se déposant alors sous forme de polymère électroconducteur à la surface des particules de ladite poudre.

7. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé par le fait qu'on imprègne d'abord la poudre minérale de $FeCl_3$, celui-ci jouant le rôle d'agent de polymérisation et de dopage, puis qu'on met la poudre minérale ainsi imprégnée en présence du monomère.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé par le fait qu'on opère en milieu liquide aqueux ou anhydre ou en phase gazeuse.

9. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé par le fait qu'on met la poudre imprégnée de $FeCl_3$ en présence de vapeurs de pyrrole à pression subatmosphérique.

10. Procédé suivant la revendication 8, caractérisé par le fait qu'on travaille à température ambiante.

DESCRIPTION

La présente invention concerne une substance pulvérulente électroconductrice pour fabriquer, par les procédés habituels de compactage et moulage sous pression ou par frittage, des articles compacts électroactifs.

Par «électroactif», on se réfère à des matières électroconductrices susceptibles d'être soumises à des processus réversibles d'électrooxydation-réduction faisant intervenir une variation du taux de charge électrique (dopage) sans participation de métaux ou d'ions métalliques. Comme exemple d'une telle matière, on peut citer le polyacétylène. Ce polymère est normalement un semi-conducteur mais, par dopage oxydant ou réducteur, on peut faire varier sa conductibilité d'un facteur de l'ordre de 10^{12} (voir Chemical & Engineering News, 26 janvier 1981, pages 39-40). Un tel polymère peut être utilisé notamment pour la fabrication d'accumulateurs et de piles plastiques (voir La Recherche, N° 126, octobre 1981, vol. 12, pages 1132-1134; R. L. Elsenbaumer *et al.*, Polymer Preprint, 25/2, août 1984, pages 132-133; A. Pron *et al.*, J. Chem. Soc. (Chem. Comm.), 1981, pages 783-784).

Par ailleurs, la poudre électroconductrice de l'invention se prête à toutes les applications habituelles impliquant l'utilisation de poudres métalliques telles que peintures électroconductrices, articles électroconducteurs dans l'industrie électrique, électrodes dans l'industrie chimique, etc.

On sait, en effet, que la fabrication de tels articles au moyen de poudres métalliques ou de noir de carbone se heurte à différents problèmes liés, notamment, au prix des poudres métalliques, à la nécessité d'incorporer des taux élevés de telles charges dans une matrice polymérique pour obtenir une conductibilité suffisante, au manque fréquent de compatibilité (mouillabilité) entre la charge et la matrice, ce qui peut éventuellement conduire à une perte des propriétés mécaniques de celle-ci, à la difficulté de distribuer la charge de façon homogène dans la matrice et, finalement, à une éventuelle perte de conductibilité avec le temps pour des raisons de corrosion des particules métalliques.

La présente invention a pour objet une substance pulvérulente définie à la revendication 1, et qui permet de remédier de façon significative à ces inconvénients.

Comme particules de noir de carbone, on peut utiliser les divers types de noir de carbone disponibles sur le marché et dont les dimensions sont de l'ordre de 0,001 à 1 micromètre avec une surface spécifique de 1 mg à 100 mg/m². De tels noirs de carbone sont décrits dans le document EP-A-98.338.

Comme particules minérales, on peut employer toutes les matières minérales en poudre fine telles que, par exemple, celles contenant de la silice, de l'alumine ou d'autres oxydes métalliques. De préférence, on utilise des particules submicroniques telles que la silice précipitée ou pyrogénique, de telles exigences dimensionnelles n'étant cependant pas critiques et pouvant être outrepassées si désiré. On trouvera une description de telles matières minérales dans le document EP-A-69.133. D'autre particules silicatées telles que le talc, la bentonite, la vollastonite, la montmorillonite, etc., peuvent également convenir.

Comme polymères électroconducteurs, on peut utiliser la plupart des polymères organiques électroconducteurs déposables par voie chimique, en présence ou en l'absence de dopant, à la surface des particules. Comme tels, on peut citer de manière non exhaustive des polymères tels que polyacétylène, polypyrrole, polythiophène, polyfuranne, polyaniline, etc., lesquels développent une conductibilité électrique en présence de dopants tels que I_2, Br_2, AsF_5, $FeCl_3$, $MoCl_5$, etc. On trouvera une liste de tels polymères et dopants dans le document EP-A-131.914.

La quantité en poids de polymère électroconducteur par rapport à la substance particulaire dans la poudre de l'invention est, de préférence, comprise entre 10 et 100% suivant les propriétés désirées. L'épaisseur de la coucle de polymère sur les particules peut être de l'ordre de quelques 10^{-10} m à plusieurs micromètres. La résistivité de la poudre (mesurée sur un article obtenu par pressage) varie en général entre 10 000 et 10^{-2} Ω · cm suivant le taux de fixation du polymère électroconducteur, et suivant la méthode de préparation.

Pour obtenir la substance pulvérulente de l'invention, on peut procéder de diverses manières incluant la mise en présence simultanée de la charge particulaire, du réactif de polymérisation et du monomère à polymériser, et l'imprégnation de la charge par ledit réactif et, ultérieurement, la mise en présence de la charge ainsi traitée avec ledit monomère en phase liquide (solution) ou vapeur. Dans le cas du SiO_2 ou du noir de carbone revêtu de polypyrrole, on peut, par exemple, procéder en solution aqueuse ou organique en utilisant un réactif jouant simultanément le rôle de catalyseur de polymérisation et de dopant, notamment $FeCl_3$. Une fois la charge revêtue d'une couche de polymère électroconducteur, on l'isole et la stocke jusqu'à son utilisation.

Par exemple, pour le moulage par compactage d'articles tels que ceux évoqués plus haut, on la soumet, dans un moule, à une pression suffisante pour promouvoir l'adhésion entre elles des particules électroconductrices, cette opération pouvant avoir lieu, suivant les cas, en présence ou en l'absence d'un liant habituel.

Dans le cas de l'incorporation de la charge conductrice dans une matrice plastique, on peut disperser cette charge dans une solution d'un polymère ou dans un monomère liquide et procéder, ensuite, à la polymérisation de ce monomère. On notera qu'un des avantages marquants de la présente poudre est son excellente compatibilité (bonne mouillabilité) avec la plupart des polymères organiques, ce qui la distingue nettement des poudres électroconductrices de l'état de la technique.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1:

On a dispersé 4 heures à reflux sous agitation un mélange de 3,35 g de noir de carbone (ELFTEX 5) (Cabot France), 1 g de persulfate de potassium, 100 g de billes de verre de 2 mm et 100 ml d'eau.

Après refroidissement, on a traité la dispersion de noir de carbone ainsi obtenue par 27 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ puis par 3,35 g de pyrrole. Après quelques heures d'agitation, on a séparé la dispersion par filtration et on l'a lavée et séchée; rendement 7,2 g.

On a procédé, par compactage sous une pression de 10 000 kg/cm², au moulage d'une pastille d'environ 1 cm² sur 1 mm d'épaisseur et on a mesuré sa conductivité volumique par les moyens habituels. On a trouvé une valeur de 28,3 siemens/cm, c'est-à-dire $\rho = 3{,}5 \times 10^{-2}\ \Omega \cdot cm$.

Exemple 2:

On a procédé comme dans l'exemple N° 1, mais en utilisant du noir de carbone conducteur type V 72 x C (Cabot Corporation USA). On a ainsi obtenu une poudre dont la conductivité volumique était de $\sigma = 5{,}0$ siemens/cm.

Exemple 3:

On a dispersé 4 heures à reflux sous agitation un mélange de 3,35 g de noir de carbone ELFTEX 5, 1 g de peroxyde de lauroyle, 100 g de billes de verre de 2 mm et 150 ml d'acétate de butyle.

Après refroidissement, on a traité la dispersion de noir de carbone ainsi obtenue par 16,22 g de $FeCl_3$ anhydre, puis par 3,35 g de pyrrole. Après quelques heures d'agitation, on a séparé la dispersion par filtration, on l'a lavée et séchée; rendement 5,12 g. La conductivité volumique de la poudre noire ainsi obtenue était de 13,27 siemens/cm.

Exemple 4:

On a dispersé au Rotavapor 9,21 g de SiO_2, Aerosil A-380 (obtenus par séchage de 10 g de SiO_2 à 150° C pendant 3 h) et 200 ml d'un solvant éther-méthanol (95:5). On a ensuite ajouté une solution de 1 g de $FeCl_3$ anhydre dans 4 ml du solvant ci-dessus et on a agité pendant 15 min à température ambiante, puis on a évaporé le solvant sous 600 torr à 50° C pendant 2,5 h. Après une nuit de repos sur P_2O_5 dans un dessiccateur, on a obtenu 10,53 g d'une poudre jaune. On a agité 2 g de cette poudre imprégnée de $FeCl_3$ avec 11,6 g de pyrrole à température ambiante pendant 4,5 h, puis on a ajouté 20 ml d'éther pour faciliter l'agitation pendant encore 34 min. On a ainsi obtenu après essorage, lavage à l'éther et séchage, 2,52 g de solide, ce qui correspond à une augmentation du poids, due au dépôt de polypyrrole, de 25%. La conductivité de la poudre noire ainsi obtenue étant de $0{,}4 \cdot 10^{-3}$ siemens/cm.

Exemple 5:

On a placé côte à côte dans un dessiccateur 1,957 g de SiO_2 imprégné de $FeCl_3$ dans les conditions de l'exemple 4 et 10 g de pyrrole, chacun dans un récipient indépendant ouvert. On a abaissé la pression dans le dessiccateur (600 torr) et, après 72 heures, on a constaté que l'augmentation de poids, due au dépôt de polypyrrole en phase vapeur était de 0,3494 g, soit 17,7%. La conductivité de la poudre noire ainsi obtenue était de $0{,}45 \cdot 10^{-2}$ siemens/cm.

Exemple 6:

On a dispersé au Rotavapor 10 g de SiO_2, Aérosil A-380, préalablement séchés à 150° C pendant 3 h, dans 200 ml d'un mélange éther-méthanol (95:5). Puis on a ajouté une solution de 10 g de $FeCl_3$ anhydre dans 30 ml d'éther et, après quelques minutes, on a éliminé le solvant sous une pression de 600 torr à 50° C. On a ainsi obtenu 19,33 g d'une poudre jaune, poids mesuré après broyage et séchage à 100° C. On a ensuite traité 2,0109 g de cette poudre avec du pyrrole en phase vapeur sous une pression de 600 torr dans un dessiccateur comme décrit à l'exemple 5 et on a mesuré, à intervalles, sa conductivité en fonction du temps, c'est-à-dire du poids de polypyrrole déposé peu à peu (cette valeur est exprimée en tant que % d'augmentation du poids initial).

Augmentation de poids	*Conductivité*
44,4%	0,45 siemens/cm
49,9%	0,76 siemens/cm
57,2%	0,84 siemens/cm
87,8%	0,63 siemens/cm

Exemples 7-11:

On a procédé comme dans l'exemple 6, mais en utilisant 10 g de silices de types divers et en faisant varier, d'une part, la quantité de $FeCl_3$ adsorbée sur la silice et, d'autre part, le temps de contact en phase vapeur avec le pyrrole.

Exemple N°	Silice	$FeCl_3$	Durée	ΔP	Conductivité
7	A-380	5 g	648 h	84,3%	0,36 siemens/cm
8	A-200	2 g	432 h	67,1%	0,02 siemens/cm
9	A-200	5 g	432 h	63,3%	0,11 siemens/cm
10	A-130	2 g	432 h	70,6%	0,08 siemens/cm
11	A-130	5 g	432 h	52,6%	0,35 siemens/cm

ΔP = augmentation de poids due au dépôt de polypyrrole

Exemples 12-16:

On a procédé comme dans l'exemple 6, mais avec 10 g de charges diverses (l'aluminium et le rutile sont des produits DEGUSSA), des quantités variables de $FeCl_3$ et des temps de contact différents.

Exemple N°	Charge	$FeCl_3$	Durée	ΔP	Conductivité
12	Al_2O_3	2 g	288 h	110,5%	0,50 siemens/cm
13	Al_2O_3	5 g	288 h	102,2%	1,1 siemens/cm
14	Al_2O_3	10 g	648 h	25,5%	0,55 siemens/cm
15	TiO_2	10 g	648 h	14,4%	0,11 siemens/cm
16	CB ELFLEX 5	10 g	648 h	29,3%	2,1 siemens/cm