



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2009/03/26
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2009/10/15
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2016/08/09
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2010/09/23
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2009/000332
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2009/125094
 (30) Priorité/Priority: 2008/03/26 (FR0801639)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C01B 31/04* (2006.01),
B01J 20/20 (2006.01), *C01B 31/00* (2006.01),
C04B 35/524 (2006.01), *C08J 3/075* (2006.01),
C08L 21/02 (2006.01), *C08L 61/12* (2006.01),
C25B 11/12 (2006.01), *H01G 9/042* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
 SONNTAG, PHILIPPE, FR;
 AYME-PERROT, DAVID, FR;
 SIMON, JEAN-MICHEL, FR;
 WALTER, SERGE, FR

(73) Propriétaire/Owner:
 HUTCHINSON, FR

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : **MATERIAUX CARBONES ISSUS DE LATEX**
 (54) Title: **CARBON-BASED MATERIALS DERIVED FROM LATEX**

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention a pour objet des gels de polymères de porosité contrôlée, leur procédé de préparation, leur utilisation pour produire des matériaux carbonés monolithiques ayant une résistance mécanique élevée, une forte capacité massique pleine et donc une forte conductivité. Elle a pour objet les électrodes obtenues à partir de ces matériaux carbonés. Plus particulièrement, l'invention vise un matériau carboné obtenu par pyrolyse d'un xérogel d'au moins un polymère hydrophile et d'au moins un latex azoté, le polymère et le latex étant co-réticulés, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un monolithe de carbone comportant de 0,1 à 20 % de graphite, en masse par rapport à la masse totale du matériau.

ABREGE

L'invention a pour objet des gels de polymères de porosité contrôlée, leur procédé de
5 préparation, leur utilisation pour produire des matériaux carbonés monolithiques ayant une
résistance mécanique élevée, une forte capacité massique pleine et donc une forte
conductivité. Elle a pour objet les électrodes obtenues à partir de ces matériaux carbonés.
Plus particulièrement, l'invention vise un matériau carboné obtenu par pyrolyse d'un
xérogel d'au moins un polymère hydrophile et d'au moins un latex azoté, le polymère et le
10 latex étant co-réticulés, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un monolithe de carbone
comportant de 0,1 à 20 % de graphite, en masse par rapport à la masse totale du matériau.

MATERIAUX CARBONÉS ISSUS DE LATEX

L'invention a pour objet de nouveaux gels organiques du type résorcinol-formaldéhyde (dits gels RF) ainsi que les matériaux carbonés de porosité ajustée en dérivant par pyrolyse. De tels matériaux peuvent être utilisés notamment pour la
5 production d'électrodes.

Le document WO 2007/024241 décrit un procédé de fabrication d'un matériau carboné poreux. Selon ce procédé on forme un mélange d'un précurseur carboné tel qu'un résorcinol par exemple, et un polymère bloc pour former un matériau structuré. Le précurseur carboné est alors réticulé par du formaldéhyde puis l'ensemble est pyrolysé.
10 On obtient un matériau carboné doté d'une nanostructure organisée dont les pores sont de taille uniforme qui peut varier de 4 à 100 nm.

Toutefois ce procédé est mis en œuvre en milieu organique, ce qui pose des problèmes de pollution, cette synthèse est compliquée en raison de problèmes de miscibilité entre les composants, elle est coûteuse et de faible rendement. Enfin, les
15 produits obtenus ne sont pas entièrement satisfaisants.

Le document Chem. Mater. 2002, 14, 1665-1670 décrit la production de matériaux carbonés mésoporeux. Le procédé utilise des microsphères de polystyrène en mélange avec une suspension aqueuse d'une résine résorcinol/formaldéhyde. Le latex de polystyrène induit la formation de pores de tailles allant de 50 à 100nm, ce qui entraîne une
20 faible capacité pleine.

Le document FR-1 097 512 décrit un procédé de fabrication d'éponges à base de latex et de résine résorcinol/formaldéhyde. Le latex et la résine sont mélangés avec différents additifs puis le mélange est gélifié et vulcanisé.

Le document FR-0 961 294 concerne un procédé de renforcement de
25 mélanges de latex. Le latex est mélangé à une résine puis gélifié et séché.

Le document J. Adhesion, 1984, vol. 16, p. 179-216 concerne des compositions d'adhésif à base de latex et de mélange résorcinol/formaldéhyde. Il s'agit d'une étude sur la structure de ces matériaux et sur leurs propriétés fondamentales.

Le document Journal of non crystalline Solids, 353 (2007), 2893-2899
30 décrit un matériau carboné préparé à partir d'une résine résorcinol/formaldéhyde et d'un latex de PMMA. Dans un premier temps est formé un gel, qui est séché puis pyrolysé. Le latex permet d'induire une structure mésoporeuse dans le matériau carboné. Il est mentionné la présence d'une structure graphitique, mais le spectre aux rayons X ne permet pas de détecter une telle structure.

Le document US-4,873,218 décrit des xérogels de type RF de faible densité et leur pyrolyse conduisant à des mousses de carbone également de faible densité. Ces xérogels sont destinés à une utilisation comme isolant phonique et/ou thermique, dans des applications en physique de haute énergie, en catalyse ou pour produire des résines échangeuses d'ions.

Ces matériaux sont préparés par un procédé comprenant le mélange des réactifs et leur polymérisation à l'aide d'un catalyseur basique en milieu aqueux, un échange de solvant par un solvant organique et un séchage en milieu CO₂ supercritique. Un tel procédé présente un coût très élevé et est peu adaptable à l'échelle industrielle notamment parce qu'il suppose l'utilisation de très grandes quantités de solvants organiques.

En outre, les matériaux obtenus après pyrolyse ont une porosité très élevée (et donc une faible densité) ce qui se traduit par des propriétés conductrices peu satisfaisantes.

Diverses améliorations de ce procédé et de ces matériaux ont été proposées :

- Le séchage convectif, qui génère des xérogels de RF (C. Lin et A. Ritter, *Carbon* **35** (1997) 1271), suivi d'une pyrolyse conduit à des xérogels de carbone qui sont particulièrement intéressants car, d'une part, le séchage convectif présente l'avantage d'être simple et peu coûteux, et d'autre part, les matériaux conservent de très bonnes caractéristiques structurales et texturales qui leur permettent d'être utilisés sous forme de poudre (C. Lin *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3639) ou en tant que monolithes (N. Job *et al.*, *Carbon* **43** (2005) 2481).

- La variation de certains paramètres de synthèse (pH, teneur en réactif...) ou post-synthèse (activations physiques ou chimiques) permet d'ajuster et de contrôler les propriétés structurales, texturales et mécaniques finales (surface spécifique, volume poreux, densité,...) des xérogels de carbone (E. J. Zanto *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41** (2002) 3151).

- Certains additifs (sels inorganiques) ont été utilisés lors de la formulation des gels précurseurs afin de modifier éventuellement la composition superficielle des carbones poreux finaux (N. Job *et al.*, *Carbon* **42** (2004) 3217).

- WO 01/19904 décrit un matériau carboné mésoporeux préparé par polymérisation d'un système résorcinol/formaldéhyde en présence d'un tensioactif puis traitement du gel obtenu par pyrolyse. Les applications concernées sont la production d'électrodes supercapacitives et de résines de chromatographie.

Toutefois, la capacité spécifique des matériaux décrits dans l'art antérieur peut encore être améliorée.

La capacité spécifique mesurée dans les documents de l'art antérieur (notamment WO 01/19904) est calculée par rapport à la masse sèche du matériau. Ce mode
5 de calcul n'est néanmoins pas satisfaisant car il n'est pas représentatif des performances du matériau lorsqu'il est employé en tant qu'électrode.

Une meilleure adéquation entre l'évaluation numérique quantitative et la réalité des performances peut être obtenue par l'évaluation de la capacité massique pleine
10 du matériau, qui tient compte du volume poreux de ce matériau.

L'un des objectifs qui est atteint par l'invention est l'obtention de matériaux issus d'un gel de type RF après une étape de pyrolyse, ces matériaux ayant une capacité massique pleine supérieure à celle des matériaux de l'art antérieur. Et l'on a également cherché à obtenir des matériaux carbonés dotés d'une structure graphitique. Le carbone amorphe présente une basse conductibilité. Dans la fabrication des électrodes pour
15 capacités, le carbone amorphe doit de façon habituelle être mélangé avec du carbone graphitique ou des particules métalliques pour augmenter sa conductivité. L'avantage de posséder une structure partiellement graphitisée est donc de diminuer la résistivité du carbone monolithique obtenu par un procédé simple ne nécessitant pas de mélange.

Ces matériaux, leurs procédés de préparation et leurs utilisations, sont
20 décrits ci-dessous.

Cet objectif a pu être atteint notamment grâce à un contrôle de la porosité permettant l'obtention de matériaux carbonés dont la porosité est différente de celle des matériaux de l'art antérieur.

Les matériaux poreux sont caractérisés par la taille des pores qu'ils
25 comprennent.

Les matériaux dont les diamètres des pores sont inférieurs à 2 nm sont dits microporeux. Ceux dont les diamètres des pores sont compris entre 2 et 50 nm sont dits mésoporeux. Enfin les matériaux dont les pores ont un diamètre supérieur à 50 nm sont qualifiés de macroporeux.

Le procédé décrit dans WO 01/19904 conduit à des matériaux carbonés essentiellement mésoporeux, le choix de ce type de pores permettant prétendument
30 d'optimiser la capacité massique du matériau.

La présente invention repose sur le constat qu'un matériau carboné doté d'une porosité contrôlée comportant un réseau de pores dont une partie est mésoporeux et
35 dont le volume poreux global est réduit permet d'améliorer les performances de ces matériaux par rapport aux matériaux de l'art antérieur lorsque ils sont utilisés notamment comme électrodes.

En outre, une grande partie des matériaux carbonés de l'art antérieur présente une résistance mécanique limitée qui ne permet pas leur usinage. Pour produire des électrodes à partir de tels matériaux il faut tout d'abord les réduire en une poudre qui est ensuite compressée en mélange avec un liant, le plus souvent un polymère fluoré. Le liant étant en matériau non conducteur, la capacité massique de telles électrodes est limitée et inférieure à celle du matériaux carboné lui-même s'il était sous forme d'un monolithe.

On a donc cherché à mettre au point un matériau qui ait à la fois une densité, et donc une résistance mécanique, élevée, et également une capacité massique pleine élevée. L'invention concerne notamment un matériau carboné monolithique usinable.

On a en outre cherché des produits et des procédés qui soient économiques et dont la mise en œuvre soit simple, que l'on puisse appliquer à l'échelle industrielle.

L'invention a pour objet des gels de polymères de porosité contrôlée, leur procédé de préparation, leur utilisation pour produire des matériaux carbonés monolithiques ayant une résistance mécanique élevée, une forte capacité massique pleine et donc une forte conductivité. Elle a pour objet les électrodes obtenues à partir de ces matériaux carbonés.

L'invention a pour premier objet un gel d'au moins un polymère hydrophile et d'au moins un latex, le polymère et le latex étant co-réticulés.

Plus particulièrement, l'invention vise un matériau carboné obtenu par pyrolyse d'un xérogel d'au moins un polymère hydrophile et d'au moins un latex azoté, le polymère et le latex étant co-réticulés, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un monolithe de carbone comportant de 0,1 à 20 % de graphite, en masse par rapport à la masse totale du matériau.

Par gel on entend le mélange d'une matière colloïdale et d'un liquide, qui se forme spontanément ou sous l'action d'un catalyseur par la floculation et la coagulation d'une solution colloïdale.

L'invention a encore pour objet un xérogel d'au moins un polymère hydrophile et d'au moins un latex, le polymère et le latex étant co-réticulés.

Par xérogel on entend un gel dont le solvant volatil est parti pour donner une structure plus dure et de volume réduit.

Par polymère hydrophile on entend soit un polymère hydrosoluble, soit un polymère hydrodispersable.

Par polymère hydrosoluble on entend un polymère qui peut être solubilisé dans l'eau sans adjonction d'additifs (tensioactifs notamment).

Un polymère hydrodispersable est un polymère susceptible de former une dispersion lorsqu'il est mélangé à de l'eau.

Le caractère hydrosoluble ou hydrodispersable d'un polymère peut varier en fonction de différents paramètres tels que la température et le pH de l'eau.

Parmi les polymères utilisables dans la présente invention on peut citer les systèmes suivants : hydroquinone/résorcinol/formaldéhyde, phloroglucinol/résorcinol/formaldéhyde, catéchol/résorcinol/formaldéhyde, chlorure de polyvinyle, phénol/formaldéhyde, polyamino phénol/benzaldéhyde, époxy phénol/formaldéhyde, phénol/benzaldéhyde, polystyrène oxydé, alcool polyfurfurylique, alcool polyvinylique, polyacrylonitrile, chlorure de polyvinylidène, cellulose, polybutylène, acétate de cellulose, mélamine/formaldéhyde, acétate de polyvinyl, éthyl cellulose, résines époxy, acrylonitrile/styrène, polystyrène, polyamide, polyisobutylène, polyéthylène, polyméthyl-méthacrylate et divinylbenzène/styrène.

De préférence, les polymères utilisés dans l'invention sont des polymères du type polyhydroxybenzène/formaldéhyde, c'est-à-dire des polymères résultant de la polycondensation d'au moins un monomère du type polyhydroxybenzène et d'au moins un monomère formaldéhyde.

Cette réaction de polymérisation peut impliquer plus de deux monomères distincts, les monomères additionnels étant du type polyhydroxybenzène ou non.

Les polyhydroxybenzènes utilisables pour la réalisation de l'invention sont préférentiellement des di- ou des tri- hydroxybenzènes, et avantageusement le résorcinol (1,3-di hydroxybenzène) ou le mélange du résorcinol avec un autre composé choisi parmi le catéchol, l'hydroquinone, le phloroglucinol.

Le système polymère, de préférence un système résorcinol/formaldéhyde, est mélangé avec un latex.

Par latex on entend une dispersion aqueuse d'un élastomère. Avantageusement, selon l'invention on utilise un latex de pH compris entre 3 et 7,5, avantageusement entre 5,5 et 7,5.

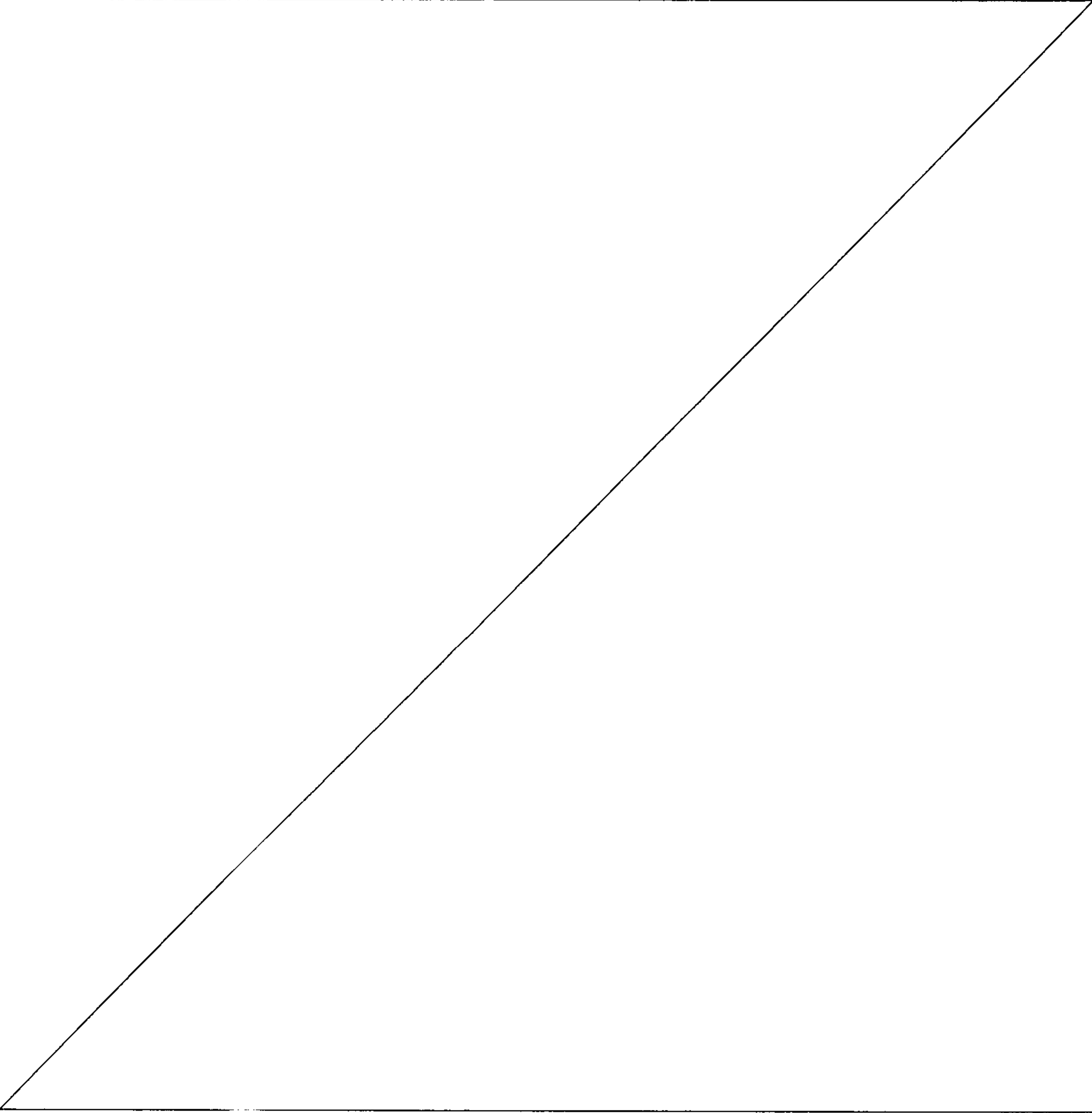
Le latex est un latex azoté c'est-à-dire un latex porteur de fonctions azotées telles que des fonctions nitrile, azo, amine, amide.

Avantageusement le latex azoté se caractérise par une quantité de monomères azotés qui représente entre 2 et 90 % en moles par rapport à l'ensemble des monomères du latex. Ces quantités sont évaluées sur la matière active, en excluant l'eau dans laquelle est dispersé le latex.

5a

Selon l'invention, le latex peut être un mélange d'au moins deux latex, un latex azoté et un latex non azoté. Avantageusement, le latex azoté représente de 5 à 100% en masse de la masse de latex.

5 Parmi les latex utilisables dans l'invention on peut citer : les caoutchoucs
nitriles, les copolymères d'acrylonitrile et de butadiène (NBR), les copolymères
d'acrylonitrile et de butadiène hydrogénés (HNBR), les copolymères de styrène et
d'acrylonitrile (SAN), les terpolymères d'acrylonitrile, de butadiène et de styrène (ABS),
les terpolymères de styrène, d'acrylonitrile et de styrène (SAS), les élastomères de
10 polyuréthane. Ces polymères peuvent être sous la forme de latex ou éventuellement de
suspension de particules ou de fibres. Ils peuvent être partiellement pré-réticulés ou non et
ils peuvent être sous la forme de micro-gels.



De tels produits sont disponibles commercialement sous les références suivantes : NIPOL ®, LIPOLAN ®, PERBUNAN-N ®. Les produits NBR hydrogéné (HNBR), NBR carboxylés (XNBR) et les HXNBR sont fabriqués par les sociétés Polymer Latex, Lanxess, Sumitomo et Nippon Zeon.

5 Les latex de styrène acrylonitrile (SAN) sont décrits dans Colloid and Polymer Science (1975) vol 253 pp 538-54, les latex cœur-enveloppe SAN Butadiène Styrène sont décrits dans US 6753382.

10 Il est possible d'ajouter à cette composition de gel ou de xérogel d'autres composés qui possèdent un taux élevé de résidus à la pyrolyse comme des polymères basés sur des carbohydrates (cellulose, hémicellulose, rayonne, polysaccharides), les PolyAcryloNitriles (sous forme de suspensions ou de fibres) ou les polyimides d'acide amique (Torlon ® Ai10 commercialisé par la société Solvay en solution)

Dans le gel ou le xérogel de l'invention les composants sont présents dans les quantités suivantes :

15 Le rapport molaire du polyhydroxybenzène, désigné R, et qui est de préférence le résorcinol, et du formaldéhyde, désigné F, est $0,4 \leq R/F \leq 0,6$, de préférence $0,45 \leq R/F \leq 0,55$. Avantageusement $R/F \approx 0,5$.

20 Le rapport massique des particules de latex (M_L) à la somme de tous les constituants $M_L + M_R + M_F$, avec M_R = masse de polyhydroxybenzène (de préférence résorcinol), M_F = masse de formaldéhyde, est compris dans les limites suivantes :

$$0,1 \leq \frac{M_L}{M_L + M_R + M_F} \leq 95\%,$$

de préférence ce rapport est compris entre 1 et 40%, encore plus préférentiellement entre 1 et 30% et avantageusement entre 2 et 15%, de façon à favoriser l'augmentation de densité du produit et donc sa résistance mécanique.

25 Dans ce calcul, la masse des particules du latex M_L est évaluée hors solvant. On calcule la masse des particules de latex en déduisant la masse d'eau de la masse totale de la dispersion de latex.

30 L'invention a en outre pour objet un procédé de fabrication d'un xérogel d'au moins un polymère hydrophile et d'au moins un latex co-réticulés tels que décrits ci-dessus, ce procédé comprenant les étapes de :

- (i) mélange en solution aqueuse des monomères entrant dans la composition du polymère hydrophile ;
- (ii) introduction du latex et mélange ;
- (iii) ajout d'une solution aqueuse basique de façon à ajuster le pH à une
- 35 valeur comprise entre 5,5 et 7,5 ;
- (iv) gélification, de préférence par chauffage ;
- (v) séchage.

Le mélange des monomères à l'étape (i) est fait dans les proportions indiquées plus haut. La quantité d'eau totale (incluant l'eau du latex et des additifs éventuels) est choisie pour avoir un rapport massique $M_R/M_W \leq 1,4$ avec M_R la masse des monomères de type polyhydroxybenzène (de préférence résorcinol) et M_W la masse d'eau.

5 De façon facultative on peut prévoir de remplacer une partie de l'eau par un solvant miscible à l'eau tel que : le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, l'acétonitrile, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le dioxane, le tétrahydrofurane, l'hexaméthylphosphotriamide. La quantité de solvant organique est avantageusement inférieure à 20 % en masse par rapport à la masse totale de solvant.

10 Conjointement à l'introduction du latex ou avant l'étape (iii) on peut prévoir d'ajouter au mélange un ou plusieurs additifs qui peuvent être choisis parmi : les particules métalliques, les tensioactifs, les charges minérales ou organiques, les aérogels, les agents viscosifiants.

15 Parmi les particules métalliques on peut citer les sels de lithium, les sels de bore.

Parmi les tensioactifs, on peut choisir un tensioactif cationique, non-ionique ou anionique, comme par exemple un ammonium quaternaire, un alkyl sulfate ou un alkyl sulfonate, un poly(oxyde d'éthylène).

20 Parmi les aérogels, on peut citer les produits décrits dans US-5,508,341, qui sont sous forme de microsphères, ou ceux décrits dans US-4,873,218, que l'on introduit sous forme de poudre.

Parmi les charges minérales ou organiques, on peut citer : le noir de carbone, les nanotubes de carbone, les particules d'aluminium, de nickel, de palladium, de platine, les billes de verre creuses, les particules de silice recouvertes d'un métal.

25 Parmi les agents viscosifiants on peut citer les polyéthylènes glycols.

La solution aqueuse basique est avantageusement une solution d'une base minérale, telle qu'un carbonate. Par exemple on peut utiliser une solution 1M de Na_2CO_3 .

30 Le passage du pH à une valeur comprise entre 5,5 et 7,5, accompagné ou suivi d'un chauffage, entraîne la formation d'un gel. Le chauffage se fait avantageusement à volume constant, de préférence sous pression, par exemple par passage en étuve dans un récipient fermé. A l'échelle industrielle, le chauffage peut être fait à pression contrôlée. La durée du chauffage est avantageusement de 24 à 72 heures et la température est comprise entre 70 et 90°C.

35 Le gel ainsi obtenu est alors séché. Différents modes de séchage peuvent être envisagés : soit par chauffage sous flux gazeux de façon à favoriser l'évaporation (séchage convectif), soit par lyophilisation ou séchage en milieu CO_2 supercritique.

De préférence on choisit d'appliquer un séchage convectif qui est le moins coûteux.

On obtient alors un xérogel de polymère hydrophile et de latex, de préférence un xérogel de résorcinol-formaldéhyde (RF)/latex.

Le procédé de l'invention, contrairement aux procédés de l'art antérieur permet d'obtenir des xérogels de densité élevée, notamment de densité supérieure ou égale à 1,5.

Un xérogel de l'invention se distingue des xérogels de l'art antérieur par la présence de fonctions azotées lorsque le latex est lui-même porteur de fonctions azotées.

Un tel matériau a l'aspect d'un gel, il est utilisable comme matériau isolant phonique ou thermique.

Un autre objet de l'invention est un matériau carboné susceptible d'être obtenu par pyrolyse du xérogel de l'invention.

Le matériau carboné de l'invention est un monolithe de carbone comportant du graphite.

Le graphite est une forme allotropique du carbone caractérisée par des couches d'atomes en arrangement hexagonal.

Avantageusement, le matériau carboné de l'invention comporte 0,1 à 20%, préférentiellement de 0,5 à 10%, en masse de graphite par rapport à la masse totale du matériau.

La présence du graphite peut être observée par analyse aux rayons X et notamment, on observe la présence des pics suivants dans le spectre de diffraction aux rayons X mesuré sur un diffractomètre en configuration θ - θ , équipé d'une anti-cathode de cuivre et exprime en termes d'angle de Bragg 2θ :

Angle 2θ

26,2 (*)

54,4 (*)

56,1 (**)

** valeurs $\pm 0,5^\circ$

* valeur $\pm 1^\circ$

Les spectres de carbone obtenus présentent des pics décalés par rapport au graphite pur. Les spectres peuvent également présenter des pics à 61° , 75° , 79° et $81,5^\circ$ et ce sont des valeurs à $\pm 1^\circ$.

L'amplitude des pics varie en proportion de la quantité de graphite présente et il suffit que les trois pics correspondant aux angles inférieurs à 60° soient présents pour caractériser la présence de graphite.

Le matériau de l'invention se caractérise en outre par une densité comprise entre 0,5 et 1,5 préférentiellement entre 0,7 et 1,2.

Le matériau carboné de l'invention se distingue des matériaux carbonés de l'art antérieur par la présence d'un réseau de pores dont au moins 10% est mésoporeux, préférentiellement plus de 20%, et par un volume poreux total : 0,4-1 cm³/g, de préférence 0,5-1 cm³/g (mesuré par la méthode BET ou imprégnation sèche), surface BET totale de
5 moins de 1000m²/g, surface extérieure de l'échantillon inférieure à 300m²/g.

Par monolithe de carbone on entend un matériau d'un seul bloc constitué essentiellement d'atomes de carbone.

Le matériau de l'invention se caractérise par une capacité massique pleine supérieure ou égale à 75 F/g, mesurée dans une solution aqueuse molaire de H₂SO₄.

10 La capacité massique pleine est la capacité massique du matériau mesurée sur le matériau rempli d'électrolyte. Elle est mesurée après immersion du matériau dans une solution d'électrolyte. Elle varie en fonction de l'électrolyte utilisé, et en particulier elle est fonction de la densité de l'électrolyte.

L'invention a encore pour objet un procédé de production d'un matériau
15 carboné de l'invention, ce procédé comprenant une étape de chauffage d'un xérogel tel que décrit ci-dessus à une température comprise entre 700 et 1050°C pendant une durée comprise entre 5 et 8 heures.

Avantageusement ce chauffage est opéré sous atmosphère d'azote. Il en résulte une carbonisation de tous les composants du xérogel. Le matériau subit une
20 réduction de volume et se présente sous la forme d'un monolithe de résistance mécanique élevée, ce qui permet son usinage, notamment pour produire des électrodes. De telles électrodes qui ne comportent pas de matériau liant sont, à volume égal, de capacité supérieure à celle des électrodes obtenues à partir d'une poudre.

Selon une variante de l'invention, ce matériau carboné peut si on le
25 souhaite être réduit en poudre et employé dans toutes les applications habituelles des carbones électroconducteurs, et notamment comme charge dans des matières plastiques pour la production de pièces électroconductrices. On peut citer par exemple des pièces de carrosserie automobile qui doivent être peintes par peinture électrostatique.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation d'un matériau carboné tel
30 que décrit ci-dessus pour produire des électrodes.

PARTIE EXPERIMENTALE

I- Protocole de synthèse

1- Préparation du xérogel

Les gels organiques sont issus de la polycondensation du résorcinol avec
35 le formaldéhyde, en présence de particules de latex.

Le rapport molaire résorcinol/formaldéhyde (R/F) et le rapport massique résorcinol/eau (R/W), ont été fixés respectivement à 0,5 et 0,4.

Le formaldéhyde employé est sous forme d'une solution aqueuse (stabilisé en présence de 10 à 15% de méthanol), la quantité d'eau qu'il contient est prise en compte dans le volume total d'eau présente dans la formulation, donc dans le rapport R/W.

5 Le résorcinol (10,204 g, fourni par la société Acros, qualité 98%) est d'abord dissout dans l'eau distillée. On ajoute ensuite la solution aqueuse de formaldéhyde (Riedel de Haën, en solution à 36,5%) : 14,944 g.

La teneur en particules de latex ajoutées (Latex Perbunan® RN-2890) au système est définie par le rapport :

$$10 \quad \frac{M_L}{M_L + M_R + M_F}$$

Cette masse calculée représente la masse de particules de latex, et non la masse globale de solution de latex. On a fait des essais avec les trois teneurs en latex suivantes : 5, 10 et 25%.

15 Le pH est ensuite ajusté à pH 5,5 ou 6,5 par ajout de quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium (5M et/ou 1M).

Le mélange final est placé au sein de tubes à essais, qui sont ensuite scellés, puis placés à l'étuve à 90°C pendant 1 journée. Les gels obtenus sont lavés en les immergeant dans l'eau distillée pendant 2 h, de manière à supprimer les traces de réactifs encore présents.

20 Ils sont ensuite placés au four tubulaire pendant 6 h à 85°C, et sous azote (10 L/min) pendant une durée qui peut varier de 1 jour à 7 jours.

2- Préparation du matériau carboné

Les gels séchés (xérogels de RF + latex), sont soumis à une pyrolyse à 800°C sous flux d'azote 10 L/min.

25 Chaque produit est caractérisé par sa teneur en latex et son pH de gélification.

II- Mesure des capacités et des densités d'énergie

30 Les capacités des matériaux carbonés de l'invention ont été caractérisées au sein d'un dispositif électrochimique à trois électrodes, notamment par chronopotentiométrie (1 A/g en milieu aqueux et 0,5 A/g en milieu organique). On a mesuré leur capacité et produit une courbe de charge-décharge pour chacun de ces matériaux dans un électrolyte aqueux et dans un électrolyte non aqueux. Les courbes de charge et de décharge ont été obtenues en appliquant une impulsion de courant constant et en suivant la réponse en voltage au cours du temps, en utilisant un potentiomètre VersaStat
35 (EG&G) avec une interface informatique (IBM). Le logiciel EG&G Model 270 a été utilisé pour l'application fonction d'onde et l'acquisition de données. La capacité a été mesurée

en farads (F) et la résistance de la cellule en ohms à partir de la courbe de charge/décharge en utilisant des procédures classiques et l'équation : $C=It/(V_1-V_2)$.

L'électrolyte aqueux est une solution d' H_2SO_4 1M, tandis que l'électrolyte organique est une solution de perchlorate de sodium dans l'acétonitrile :
5 $NaClO_4$ 2M + ACN.

L'électrode de travail est constituée d'une grille de platine au sein de laquelle est placé le carbone monolithique à analyser (de masse et de surface connues). La contre électrode utilisée est en platine, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en milieu aqueux, et une électrode aux limites de potentiel en milieu organique.

10 Les densités d'énergie ont été mesurées conformément au protocole décrit dans JR Miller et AF Burke "Electric vehicle capacitor test procedure manual" 1994 DOE/ID10491, p.21-25.

III- Comparatif des performances

15 On distingue la capacité spécifique mesurée par rapport à la masse sèche de carbone, qui donne simplement une idée des performances, et la capacité spécifique estimée par rapport à la masse réelle mise en jeu, à savoir la masse de carbone imprégné d'électrolyte (capacités réelles ou effectives).

1- Capacité en milieux aqueux et organiques

20 La capacité estimée par rapport à la masse sèche de carbone, puis par rapport à la masse remplie d'acide sulfurique 1M, pour le carbone provenant du système RF + Latex 5% (pH 6,5) est comparée à celle du carbone provenant du RF classique équivalent (même rapport R/F et R/W et même pH mais pas de latex).

Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

25 Les deux carbones ont un rapport R/W identique, mais leurs propriétés capacitives sont différentes, le latex joue sur les propriétés texturales qui régissent le comportement capacitif.

Echantillons	Système RF	Système RF + Latex
Capacité (carbone sec) ($F/cm^3 V_p \pm 5 F/cm^3 V_p$)	148	194
Densité	0,67	0,76
Capacité effective (carbone rempli de H_2SO_4 1M) ($F/g \pm 3 F/g$)	68	85

Tableau 1 : Capacités effectives et spécifiques par rapport au volume poreux de carbone sec. Mesuré par immersion de l'électrode de carbone dans H_2SO_4 1M.

On constate l'augmentation de la densité et de la capacité volumique du xérogel de carbone contenant initialement du latex.

Une fois rempli d'électrolyte, le système RF + Latex (5%) est plus intéressant du fait de son volume poreux plus faible qui réduit la quantité d'électrolyte utile.

Dans le tableau 2 sont présentés les résultats des caractéristiques en milieu organique.

Type de carbone	Système RF	Système RF + Latex
Capacité (F/cm ³ Vp ± 5 F/cm ³ Vp) (carbone sec)	107	157
Densité	0,67	0,76
Capacité effective (carbone rempli de ACN + NaClO ₄ 2M) (F/g ± 3 F/g)	53	65

Tableau 2 : Capacités effectives et spécifiques par rapport au volume poreux de carbone sec. Mesuré par immersion de l'électrode de carbone dans ACN + NaClO₄ 2M.

Dans ce second exemple, la capacité du carbone issu du système RF + Latex par rapport au volume poreux est améliorée par comparaison avec celle de son homologue sans latex. Le carbone issu du système RF + Latex est donc nettement plus performant.

2- Evolutions des propriétés texturales et capacitives (H₂SO₄ 1M) en fonction de la teneur initiale de latex dans les gels

On suit le même protocole qu'en I, en faisant varier la quantité de latex : 0% (système RF) ; 5% (système RF-L0,05) ; 10% (système RF-L0,1) et le pH de gélification.

Les résultats sont exposés dans les tableaux 3 et 4.

a- Matériaux réalisés à pH 6,5

Echantillons	Système RF	Système RF-L0,05	Système RF-L0,1
Teneur en latex	0	5%	10%
Capacité (carbone sec) (F/cm ³ Vp ± 5 F/cm ³ Vp)	148	194	208
Densité	0,67	0,76	0,85
Capacité effective (carbone + H ₂ SO ₄ 1M) (F/g ± 3 F/g) (remplie d'électrolyte)	67	85	82

Tableau 3 : Evolution des capacités en fonction de la teneur initiale de latex à pH 6,5.

b- Matériaux réalisés à pH 5,5

5

Echantillons	Système RF	Système RF -L0,05	Système RF -L0,1
Teneur en latex	0	5%	10%
Capacité (carbone sec) (F/cm ³ Vp ± 5 F/cm ³ Vp)	83	94	98
Densité	0,39	0,42	0,49

Tableau 4 : Evolution des capacités volumiques (calculées par rapport à la masse du carbone sec) en fonction de la teneur initiale de latex à pH 5,5.

Dans les deux tableaux précédents, on peut constater que la densité croît toujours avec la teneur initiale en latex et de même pour la capacité volumique.

10 La présence du latex engendre une réduction d'une partie du volume poreux « mort » (où aucun rôle n'est joué par l'électrolyte dans les processus électrochimiques), parallèlement à l'obtention de bonne performances capacitatives : il y a donc une optimisation des propriétés supercapacitives par unité de volume poreux

IV- Mesure du volume mésoporeux et de la surface BET :

15 La surface spécifique et la distribution de taille de pore ont été analysées par adsorption d'azote sur un appareil Micromeritics Gemini et par porosimétrie au mercure sur un appareil Micromeritics Autopore II 9220.

Ces mesures sont faites sur les matériaux réalisés à pH 6,5

Echantillons	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Vol. mésoporeux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Système RF	803 ± 3	0,96
Système RF -L0,05	708 ± 3	0,68
Système RF -L0,1	643 ± 3	0,55

Tableau 5 : Surface spécifique et volume mésoporeux des différents carbones

V- Diffractogrammes RX des différents xérogels de carbones

5

On utilise un appareil RX PW 1830 Panalytical

- Type de détecteur : linéaire

- Tension et intensité de fonctionnement : 135 W 45 kv, 30 mA

- type de source de RX : Cu

Un matériau carboné supplémentaire est préparé à partir d'un latex à

10 haute teneur en groupement nitrile, avec 5% de latex Synthomer 6617 (40% ACN), préparé à pH 6,5.

Figures :

- Figure 1A : Diffractogramme aux rayons X du carbone issu du système RF préparé à pH = 5,5.

15

- Figure 1B : Diffractogramme aux rayons X du carbone issu du système RF-latex (25%) préparé à pH = 5,5.

- Figure 2A : Diffractogramme aux rayons X du carbone issu du système RF préparé à pH = 6,5.

20 - Figure 2B : Diffractogramme aux rayons X du carbone issu du système RF-latex (5%) préparé à pH = 6,5.

- Figure 2C : Diffractogramme aux rayons X du carbone issu du système RF-latex (10%) préparé à pH = 6,5.

25 - Figure 2D : Diffractogramme aux rayons X du carbone issu du système RF Latex (5%) préparé à pH 6,5 avec un latex à haute teneur en groupement nitrile (40% ACN Synthomer 6617)

Les xérogels de carbone provenant de gels RF classiques sont des carbones totalement amorphes (figures 1A et 2A). On peut observer sur les

diffractogrammes 1B, 2B et 2C que la présence initiale de latex génère des zones graphitiques au sein des carbones, il y a en effet apparition de raies caractéristiques sur les spectres. Ce sont les résidus de carbone provenant des particules de latex qui s'organisent sous forme de feuillets.

5 VI – Exemple comparatif :

On prépare un xérogel et un matériau carboné suivant le même protocole que ci-dessus en remplaçant le latex par un latex styrénique.

A - Préparation du xérogel :

10 Le gel est issu de la polycondensation du résorcinol avec le formaldéhyde, en présence de particules de latex.

Le rapport molaire résorcinol/formaldéhyde (R/F) et le rapport massique résorcinol/eau (R/W), ont été fixés respectivement à 0,5 et 0,4.

15 Le formaldéhyde employé est sous forme d'une solution aqueuse (stabilisé en présence de 10 à 15% de méthanol), la quantité d'eau qu'il contient est prise en compte dans le volume total d'eau présente dans la formulation, donc dans le rapport R/W.

Le résorcinol (30,62g, fourni par la société SAFC, qualité 98%) est d'abord dissout dans l'eau distillée. On ajoute ensuite la solution aqueuse de formaldéhyde (Merck, en solution à 37%) : 50,05g

20 La teneur en particules de latex ajoutées (Latex Synthomer® 9076 latex styrénique) au système est définie par le rapport :

$$\frac{M_L}{M_L + M_R + M_F}$$

Cette masse calculée représente la masse de particules de latex, et non la masse globale de solution de latex. On fait l'essai avec une teneur en latex de 5%.

25 Le pH est ensuite ajusté à pH 6,5 par ajout de quelques gouttes d'une solution de carbonate de sodium (1M).

30 Le mélange final est placé au sein de tubes à essais, qui sont ensuite scellés, puis placés à l'étuve à 90°C pendant une journée. Les gels obtenus sont lavés en les immergeant dans l'eau distillé pendant 2h, de manière à supprimer les traces de réactifs encore présents.

Ils sont ensuite placés à l'étuve pendant 6h à 85°C.

B- Préparation du matériau carboné :

Les gels séchés (Xérogels RF + latex styrénique), sont soumis à une pyrolyse à 800°C sous flux d'azote 10L/min.

35 C - Résultats :

Dans le tableau ci-dessous, on compare les propriétés du produit obtenu selon le procédé de l'invention avec 0,05% de latex azoté et à pH 6,5 (RF-L0,05) et le produit obtenu à partir du latex styrénique (0,05%) à pH 6,5 (RF-LStyr 0,05).

	Système RF-L0,05	Système RF-LStyr 0,05
Densité ($\pm 0,02$)	0,80	0,73
Volume poreux ($\text{cm}^3/\text{g} \pm 0,03\text{cm}^3/\text{g}$)	0,51	0,70
Capacité réelle ($\text{carbone} + \text{H}_2\text{SO}_4$)(F/g $\pm 5\text{F/g}$)	120	85
Densité d'énergie (Wh/kg) carbone + électrolyte	3,5	2,8

REVENDICATIONS

1. Matériau carboné obtenu par pyrolyse d'un xérogel d'au moins un polymère hydrophile et d'au moins un latex azoté, le polymère et le latex étant co-réticulés, caractérisé en ce qu'il est sous forme d'un monolithe de carbone comportant de 0,1 à 20 % de graphite, en
5 masse par rapport à la masse totale du matériau.
2. Matériau carboné selon la revendication 1, caractérisé par la présence d'au moins 3 des pics suivants dans le spectre de diffraction aux rayons X mesuré sur un diffractomètre en configuration thêta-thêta, équipé d'une anti-cathode de cuivre et exprimé en termes d'angle de Bragg 2 thêta :
- | |
|---------------|
| Angle 2-thêta |
| 26,2 (*) |
| 54,4 (*) |
| 56,1 (**) |
- 10 ** valeurs $\pm 0,5^\circ$
 * valeur $\pm 1^\circ$.
3. Matériau carboné selon la revendication 1 ou la revendication 2, qui comporte un réseau de pores dont au moins 10% est mésoporeux et un volume poreux compris entre 0,4 et 1 cm³/g.
- 15 4. Matériau carboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, qui présente une capacité massique pleine supérieure ou égale à 75 F/g, mesurée dans une solution aqueuse molaire de H₂SO₄.
- 20 5. Procédé de production d'un matériau carboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, ce procédé comprenant une étape de chauffage d'un xérogel d'au moins un polymère hydrophile et dudit au moins un latex azoté à une température comprise entre 700 et 1050°C pendant une durée comprise entre 5 et 8 heures.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le xérogel est obtenu par le procédé comprenant les étapes de :
- 25 (i) mélange en solution aqueuse des monomères entrant dans la composition du polymère hydrophile ;
- (ii) introduction du latex et mélange ;
- (iii) ajout d'une solution aqueuse basique de façon à ajuster le pH à une valeur comprise entre 5,5 et 7,5 ;
- (iv) gélification ; et
- 30 (v) séchage.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel la quantité d'eau totale est choisie pour avoir un rapport massique $M_R/M_W \leq 1,4$ avec M_R , la masse des monomères de type polyhydroxybenzène et M_W , la masse d'eau.

5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, dans lequel la gélification se fait par chauffage à volume constant.

9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel la gélification se fait sous pression.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel le gel est séché par séchage convectif.

11. Gel pour utilisation dans le procédé selon l'une des revendications 5 à 9, le gel ayant au moins un polymère hydrophile polyhydroxybenzène/formaldéhyde et au moins un latex azoté, le polymère et le latex étant co-réticulés, dans lequel le rapport massique des particules de latex (M_L) à la somme de tous les constituants $M_L + M_R + M_F$, avec M_R = masse de polyhydroxybenzène, M_F = masse de formaldéhyde, est compris dans les limites suivantes :

$$1 \leq \frac{M_L}{M_L + M_R + M_F} \leq 40\%.$$

12. Gel selon la revendication 11, dans lequel le polyhydroxybenzène est choisi parmi le résorcinol et un mélange du résorcinol avec un autre composé choisi parmi le catéchol, l'hydroquinone et le phloroglucinol.

13. Gel selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, dans lequel le latex azoté comporte une quantité de monomères azotés qui représente entre 2 et 90 % en moles par rapport à l'ensemble des monomères du latex.

14. Gel selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel le latex est choisi parmi les caoutchoucs nitrile.

15. Gel selon l'une quelconque des revendications 11 à 14, dans lequel le rapport molaire du polyhydroxybenzène, désigné R, et du formaldéhyde, désigné F, est $0,4 \leq R/F \leq 0,6$.

16. Gel selon la revendication 15, dans lequel le rapport molaire est $0,45 \leq R/F \leq 0,55$.

17. Utilisation d'un matériau carboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 pour produire des électrodes.

18. Utilisation d'un matériau carboné selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 comme charge dans des matières plastiques pour la production de pièces électroconductrices.

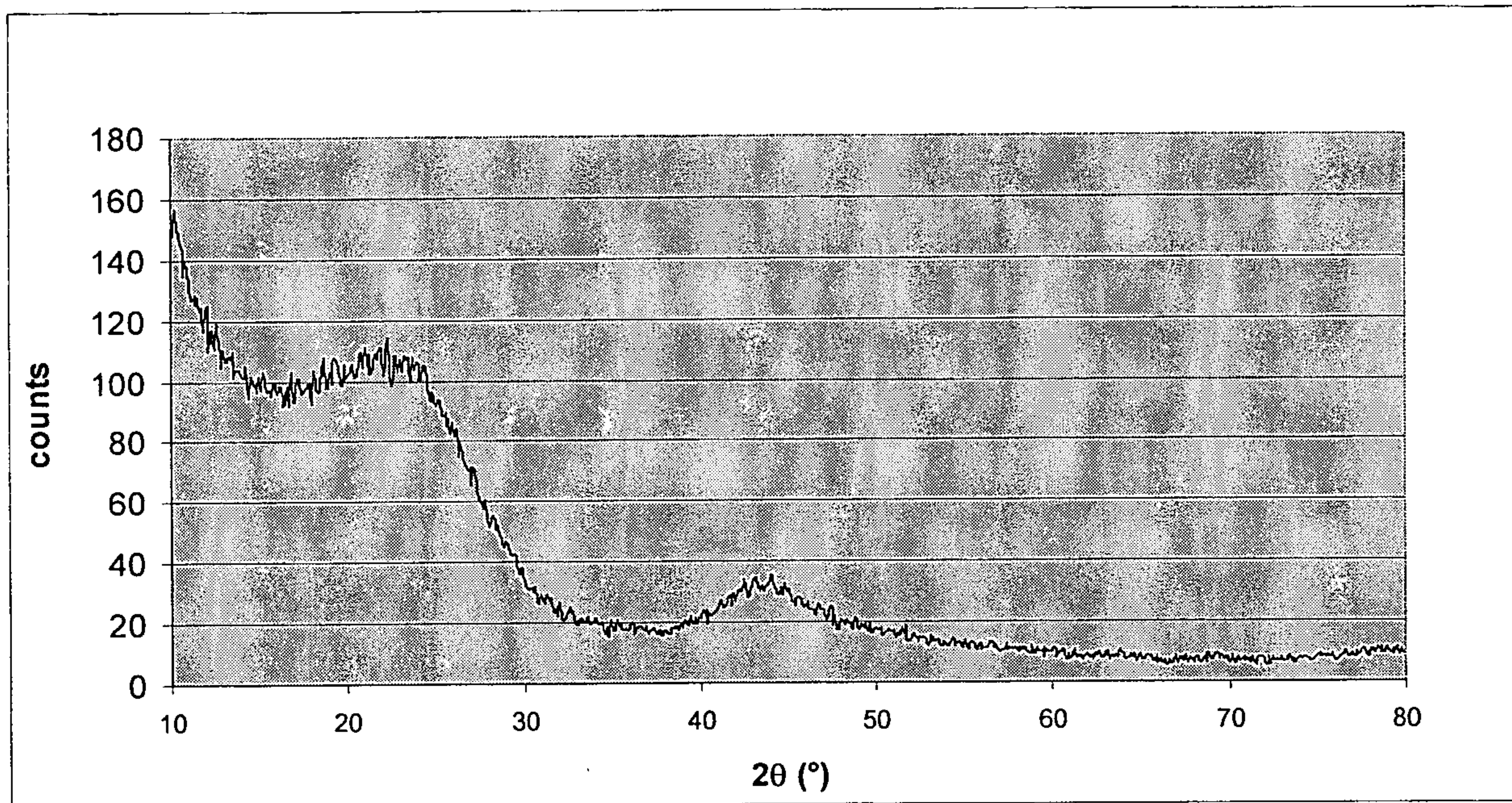


Figure 1A

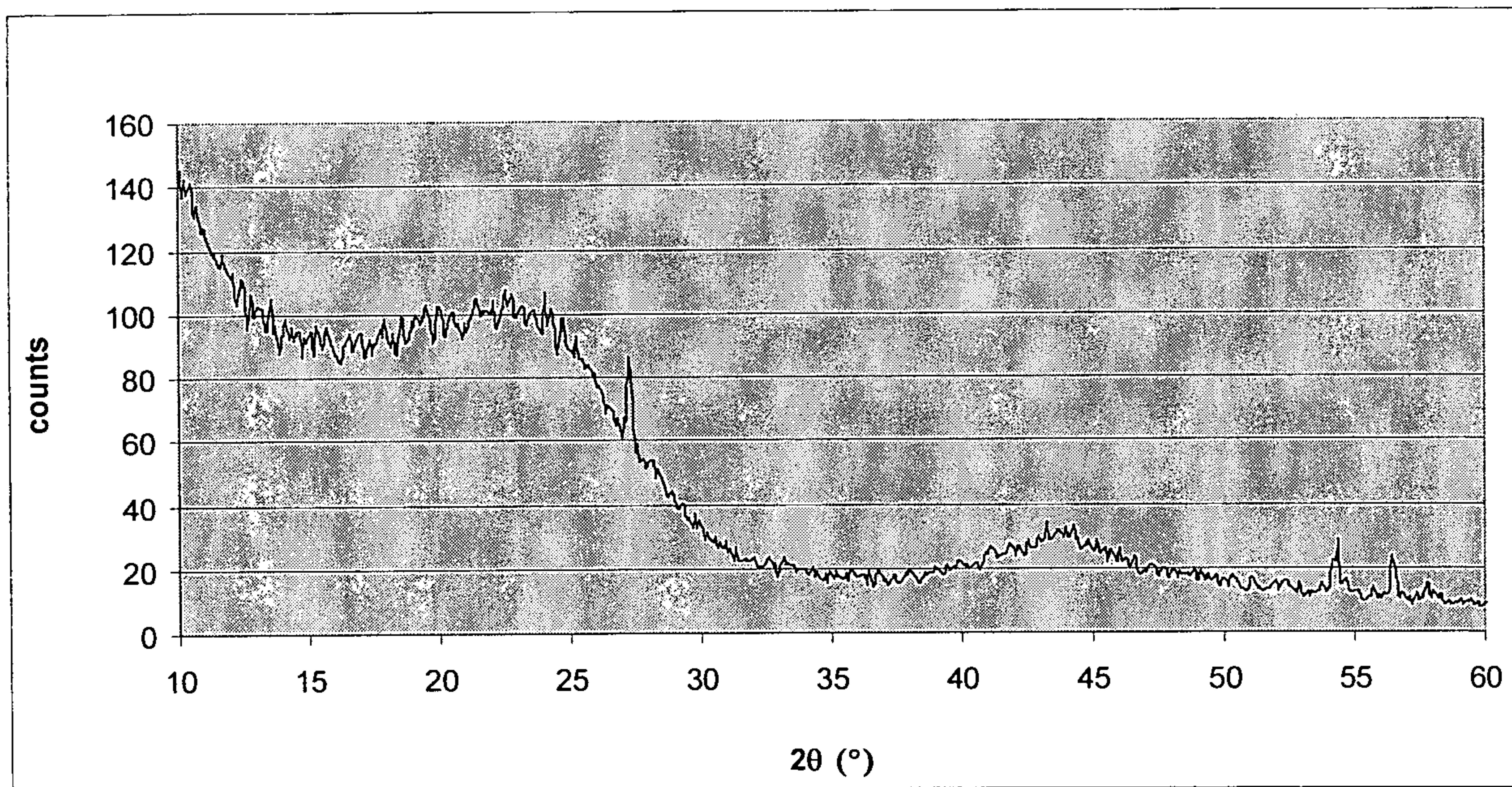


Figure 1B

2/3

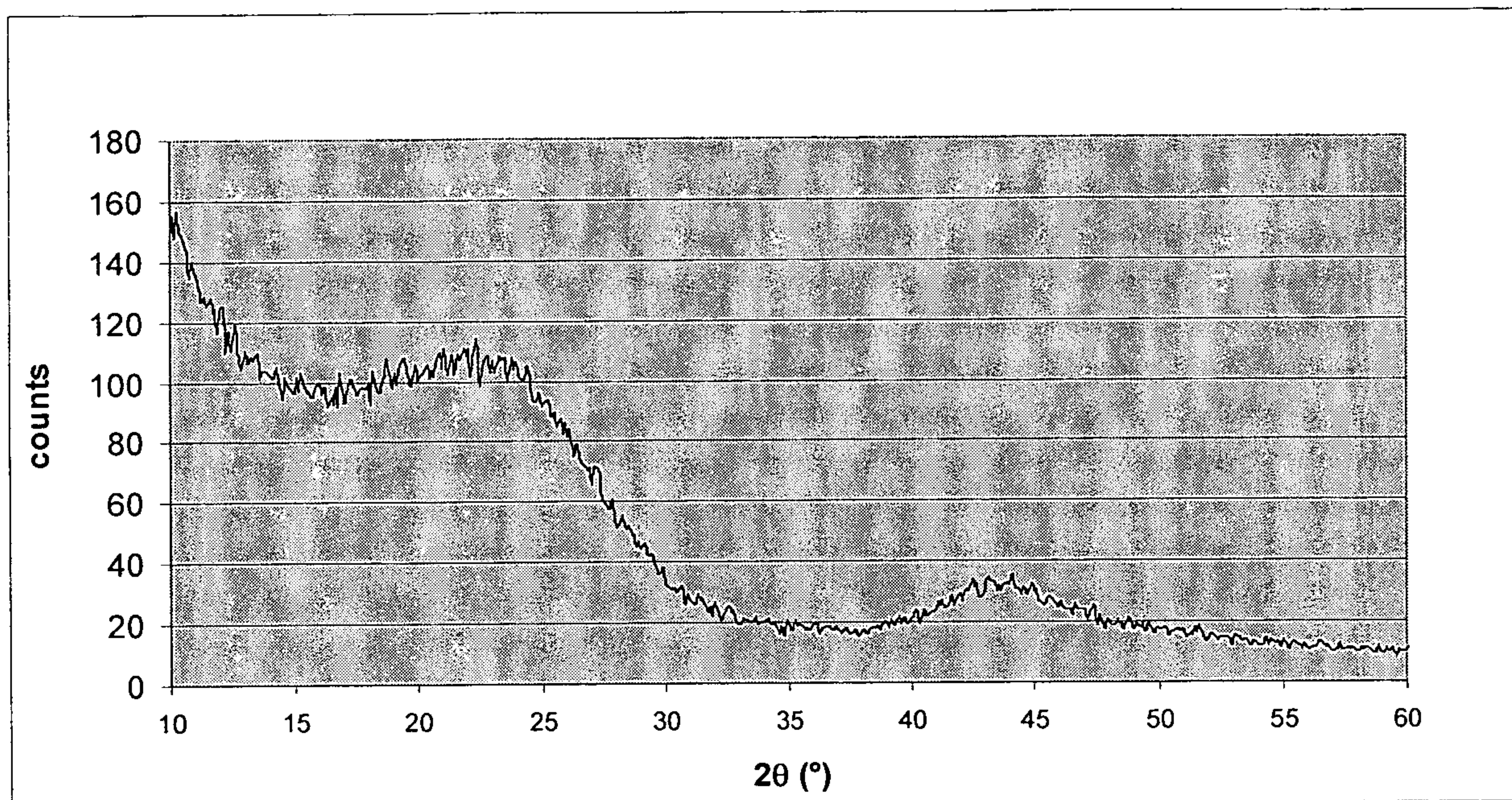


Figure 2A

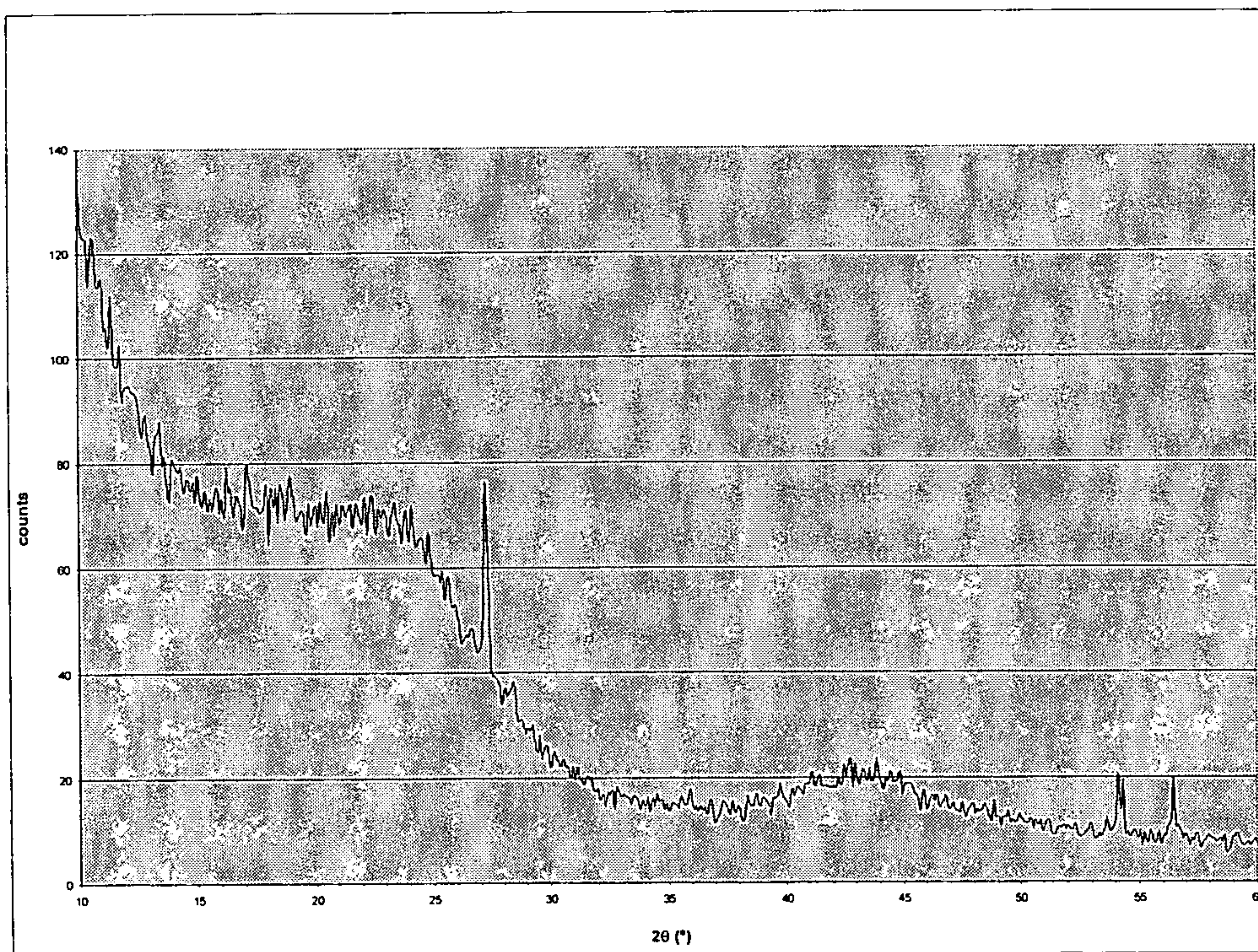


Figure 2B

3/3

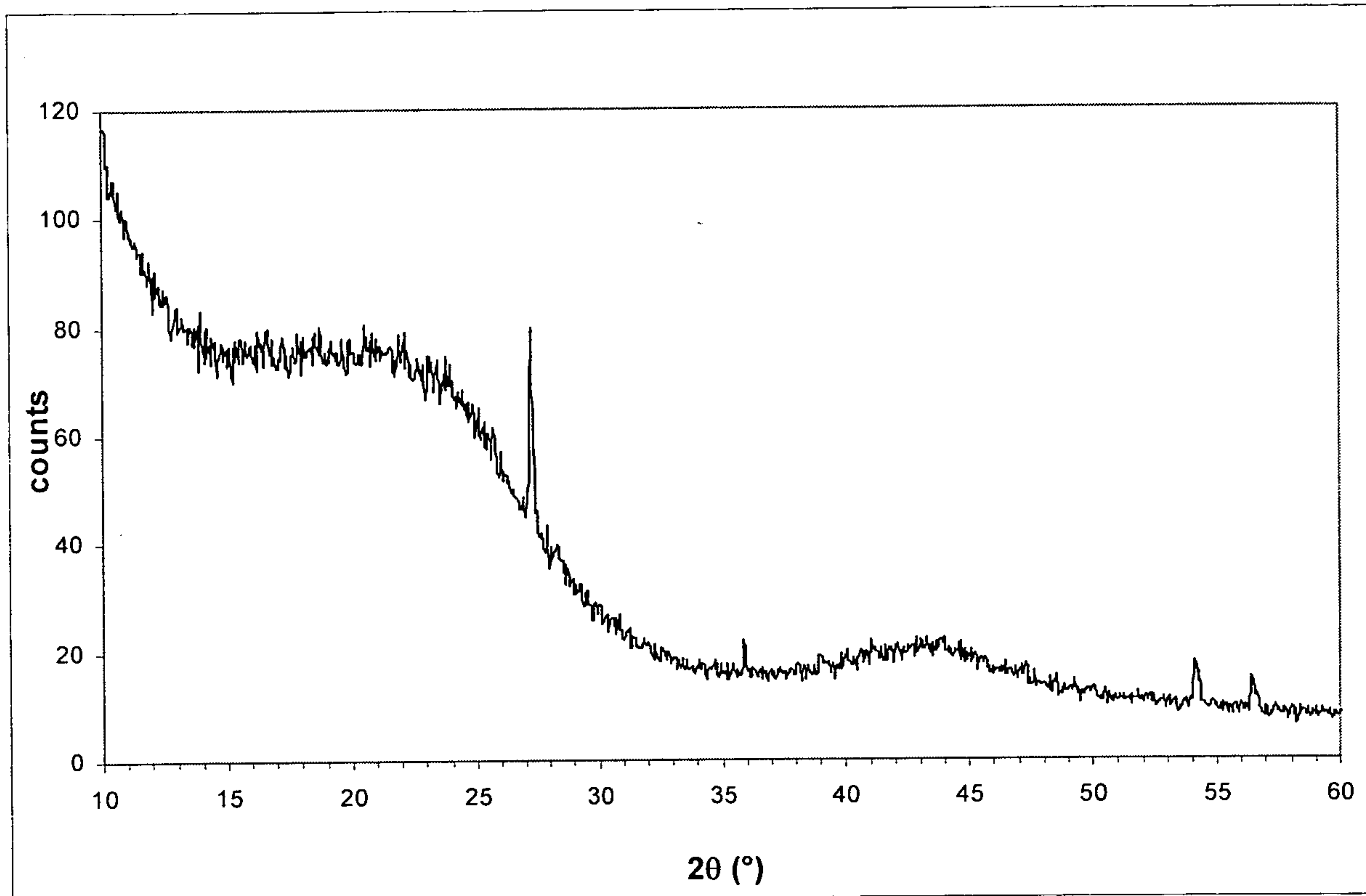


Figure 2C

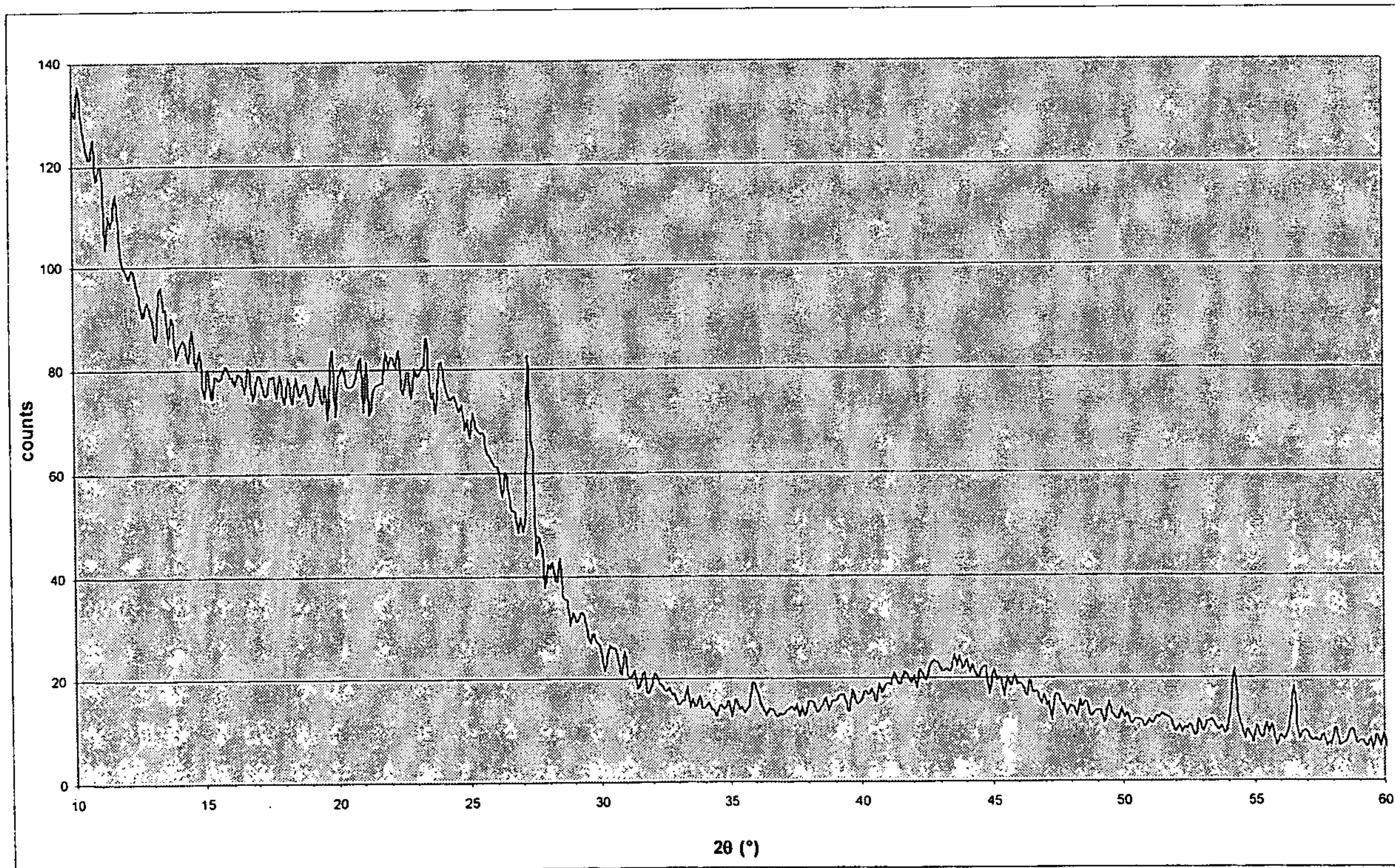


Figure 2D