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

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2951376 A1 2015/12/17

(21) 2 951 376

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2015/06/10
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/12/17
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/12/05
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** IB 2015/054372
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/189776
(30) **Priorité/Priority:** 2014/06/11 (FR1455293)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** ***C08L 71/10*** (2006.01),
C01B 32/00 (2017.01), ***C04B 35/524*** (2006.01),
C08J 3/075 (2006.01), ***H01G 11/34*** (2013.01)

(71) **Demandeur/Applicant:**
HUTCHINSON, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**
DORIE, HUGO, FR;
AYME-PERROT, DAVID, FR;
DUFOUR, BRUNO, FR;
SONNTAG, PHILIPPE, FR

(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : COMPOSITION POLYMERIQUE AQUEUSE GELIFIEE, COMPOSITION CARBONEE PYROLYSEE QUI EN EST ISSUE POUR ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION**

(54) **Title: GELLED AQUEOUS POLYMER COMPOSITION, PYROLYSED CARBONATED COMPOSITION PRODUCED THEREFROM FOR A SUPERCAPACITOR ELECTRODE, AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF**

(57) **Abrégé/Abstract:**
L'invention concerne une composition polymérique aqueuse gélifiée apte à former par séchage puis pyrolyse un carbone poreux monolithique, une composition carbonée pyrolysée obtenue par séchage puis pyrolyse de cette composition gélifiée, une électrode de carbone poreux pour superGondensateur comprenant cette composition pyrolysée et des procédés de préparation de ces compositions respectivement gélifiée et pyrolysée, Une composition gélifiée selon l'invention, issue d'une polycondensation de polyhydroxybenzène(s) et d'hexaméthylène tétramine, est telle qu'elle comprend l'hexaméthylène tétramine selon une fraction massique inclusivement comprise entre 7 % et 15 %. Cette composition gélifiée est préparée par; a) une polycondensation dans un solvant aqueux de{s) polyhydroxybenzène(s) et de l'hexaméthylène tétramine, puis b) une gélification par chauffage dudit polycondensat.

(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
17 décembre 2015 (17.12.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/189776 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 31/02 (2006.01) *H01G 11/32* (2013.01)
C08G 8/22 (2006.01) *H01G 11/44* (2013.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/IB2015/054372

(22) Date de dépôt international :
10 juin 2015 (10.06.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1455293 11 juin 2014 (11.06.2014) FR

(71) Déposant : **HUTCHINSON** [FR/FR]; 2, rue Balzac, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs : **DORIE, Hugo**; 66 avenue du Général de Gaulle, F-45200 Montargis (FR). **AYME-PERROT, David**; 30 Rue des Etangs, F-68330 Huningue (FR). **DUFOUR, Bruno**; 7 rue Graille, F-77430 Champigny Sur Seine (FR). **SONNTAG, Philippe**; 4 ter rue des Basses Loges, F-77210 Avon (FR).

(74) Mandataires : **BOLINCHES, Michel** et al.; Cabinet ORES, 36 rue de St Pétersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

(54) Title : GELLED AQUEOUS POLYMER COMPOSITION, PYROLYSED CARBONATED COMPOSITION PRODUCED THEREFROM FOR A SUPERCAPACITOR ELECTRODE, AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Titre : COMPOSITION POLYMERIQUE AQUEUSE GELIFIEE, COMPOSITION CARBONEE PYROLYSEE QUI EN EST ISSUE POUR ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION

(57) Abstract : The invention relates to a gelled aqueous polymer composition for forming, by means of drying then pyrolysis, a monolithic porous carbon, to a pyrolysed carbonated composition produced by the drying, followed by the pyrolysis, of said gelled composition, to a porous carbon electrode for a supercapacitor comprising said pyrolysed composition, and to methods for producing said respectively gelled and pyrolysed compositions. A gelled composition according to the invention, produced from the polycondensation of polyhydroxybenzene(s) and hexymethylenetetramine, is such that the hexymethylenetetramine comprised therein represents a mass fraction of between 7% and 15% inclusive. Said gelled composition is produced by a) polycondensation in an aqueous solvent of the polyhydroxybenzene(s) and hexymethylenetetramine, followed by b) gelling by heating of said polycondensate.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition polymérique aqueuse gélifiée apte à former par séchage puis pyrolyse un carbone poreux monolithique, une composition carbonée pyrolysée obtenue par séchage puis pyrolyse de cette composition gélifiée, une électrode de carbone poreux pour superGondensateur comprenant cette composition pyrolysée et des procédés de préparation de ces compositions respectivement gélifiée et pyrolysée, Une composition gélifiée selon l'invention, issue d'une polycondensation de polyhydroxybenzène(s) et d'hexaméthylène tétramine, est telle qu'elle comprend l'hexaméthylène tétramine selon une fraction massique inclusivement comprise entre 7 % et 15 %. Cette composition gélifiée est préparée par; a) une polycondensation dans un solvant aqueux de{s) polyhydroxybenzène(s) et de l'hexaméthylène tétramine, puis b) une gélification par chauffage dudit polycondensat.

WO 2015/189776 A1

COMPOSITION POLYMERIQUE AQUEUSE GELIFIEE, COMPOSITION CARBONEE PYROLYSEE QUI EN EST ISSUE POUR ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION.

La présente invention concerne une composition polymérique aqueuse gélifiée apte à former par séchage puis pyrolyse un carbone poreux monolithique, une composition carbonée pyrolysée obtenue par séchage puis pyrolyse de cette composition gélifiée, une électrode de carbone poreux comprenant cette composition pyrolysée et des procédés de préparation de ces compositions respectivement gélifiée et pyrolysée. L'invention s'applique notamment à des électrodes de supercondensateurs par exemple adaptés pour équiper des véhicules électriques.

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage d'énergie électrique particulièrement intéressants pour les applications nécessitant de véhiculer de l'énergie électrique à forte puissance. Leur aptitude à des charges et décharges rapides, leur durée de vie accrue par rapport à une batterie à puissance élevée en font des candidats prometteurs pour nombre d'applications. Les supercondensateurs consistent généralement en l'association de deux électrodes poreuses conductrices à haute surface spécifique, immergées dans un électrolyte ionique et séparées par une membrane isolante appelé « séparateur », lequel permet la conductivité ionique et évite le contact électrique entre les électrodes. Chaque électrode est en contact avec un collecteur métallique permettant l'échange du courant électrique avec un système extérieur. Sous l'influence d'une différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes, les ions présents au sein de l'électrolyte sont attirés par la surface d'électrode présentant une charge opposée, formant ainsi une double couche électrochimique à l'interface de chaque électrode. L'énergie électrique est ainsi stockée de manière électrostatique par séparation des charges. L'expression de la capacité C d'un supercondensateur est identique à celle d'un condensateur classique, soit :

$C = \varepsilon.S/e$, où ε désigne la permittivité du milieu, S la surface occupée par la double couche, et e l'épaisseur de la double couche.

Les capacités atteignables au sein de supercondensateurs sont beaucoup plus élevées que celles atteintes par des condensateurs classiques, du fait de l'utilisation d'électrodes carbonées à surface spécifique très élevée et de l'extrême finesse de la double couche électrochimique (typiquement de quelques nm d'épaisseur). Ces électrodes carbonées doivent être conductrices afin d'assurer le transport des charges électriques, poreuses afin d'assurer le transport des charges ioniques et la formation de la double couche électrochimique sur une grande surface, et chimiquement inertes pour éviter toute réaction parasite consommatrice d'énergie.

L'énergie stockée E au sein d'un supercondensateur est définie selon l'expression classique des condensateurs, soit:

$E = 1/2. C.V^2$, où V est le potentiel du supercondensateur.

La capacité et le potentiel sont donc deux paramètres essentiels qu'il est nécessaire d'optimiser pour favoriser les performances énergétiques. La capacité dépend de la texture poreuse réellement accessible par l'électrolyte. Or, pour des applications dans le transport et notamment pour un véhicule électrique, il est nécessaire de disposer d'une densité d'énergie élevée pour limiter la masse embarquée du supercondensateur, ce qui impose d'avoir une capacité massique élevée. Le potentiel d'un supercondensateur dépend principalement de la nature de l'électrolyte utilisé et notamment de sa stabilité électrochimique, étant précisé qu'il existe deux grandes familles d'électrolytes qui sont les électrolytes organiques et aqueux.

De manière connue, les matériaux carbonés, sous forme de poudre ou de monolithe, se révèlent les mieux adaptés pour de telles applications. En effet, ils présentent une haute surface spécifique (pouvant classiquement varier de 500 à 2000 m^2/g) et une porosité capable de former les doubles couches électrochimiques nécessaires au stockage d'énergie.

Le document au nom de la Demanderesse WO-A1-2014/060904 présente un carbone poreux monolithique majoritairement microporeux pour électrode de supercondensateur issu de la pyrolyse d'un gel obtenu par polycondensation d'un polyhydroxybenzène tel que du résorcinol, de formaldéhyde et d'un polyélectrolyte cationique hydrosoluble.

Bien que les carbones poreux obtenus dans ce document donnent entière satisfaction, ils présentent comme inconvénient d'être obtenus à partir d'un précurseur formaldéhyde pouvant poser des problèmes de toxicité du fait qu'il est classé comme produit cancérigène pour l'homme.

L'article « Simple hydrothermal synthesis of ordered mesoporous carbons from resorcinol and hexamine » de Dan Liu et al., Carbon 49 (2011) 2113-2119 enseigne, pour le stockage d'énergie, de préparer en milieu aqueux des gels carbonés et leurs pyrolysats RF-350 et RF-900 sous forme de poudre d'un carbone essentiellement mésoporeux et ordonné (ces pyrolysats sont en effet minoritairement microporeux en volume, voir tableau 1 montrant un taux maximum de volume microporeux de 32 % seulement pour le carbone RF-900, avec un volume poreux élevé qui est supérieur à 0,50 cm^3/g et même proche de 1 cm^3/g pour RF-900). Ces gels sont préparés à partir de précurseurs résorcinol R et hexaméthylène tétramine (HMT) avec une fraction massique de HMT dans le gel de 1,74 % et en présence d'un copolymère amphiphile « Pluronic F127 » (oxyde d'éthylène/ oxyde de propylène/ oxyde d'éthylène) réagissant avec un agent hydrophobe triméthylbenzène (TMB). On obtient ainsi autour de l'agent hydrophobe des micelles formées du copolymère amphiphile et conduisant à la structure mésoporeuse recherchée, dont la taille des pores est définie par les micelles.

L'article "One-pot aqueous route to synthesize highly ordered cubic and hexagonal mesoporous carbons from resorcinol and hexamine" de Dan Liu et al., Carbon 50 (2012) 476-487 présente un procédé similaire en milieu aqueux pour obtenir des gels et leurs pyrolysats RF-1 et RF-2 sous forme de poudre d'un carbone majoritairement mésoporeux en volume, au moyen des mêmes précurseurs R et HMT (avec une fraction massique de HMT dans le gel de l'ordre de 1,20 %) et des mêmes additifs « Pluronic F127 » et TMB, à une température de mélangeage de 80° C.

Les procédés présentés dans ces articles présentent notamment comme inconvénients majeurs de requérir une grande quantité de copolymère amphiphile qui est coûteux, et de conduire à des carbones

majoritairement mésoporeux en volume, ce qui pénalise la capacité des électrodes de supercondensateurs à base de ces carbones poreux.

Un but de la présente invention est de proposer une composition polymérique aqueuse gélifiée apte à former par séchage puis pyrolyse un carbone poreux monolithique, la composition comprenant le produit d'une réaction de polycondensation dans un solvant aqueux W de polyhydroxybenzène(s) R et d'hexaméthylène tétramine H selon une fraction massique H/ (R+H+W) utilisée pour ladite réaction, qui remédie à ces inconvénients en présentant en outre une surface spécifique microporeuse très élevée alliée à un faible volume poreux.

Ce but est atteint en ce que la Demanderesse vient de découvrir d'une manière surprenante qu'une polycondensation dans un solvant aqueux W de ces précurseurs R et H avec une fraction massique de H allant de 7 % à 15 % environ, permet d'obtenir un polycondensat qui, après gélification, séchage puis pyrolyse, forme un carbone poreux avantageusement monolithique et très majoritairement microporeux, i.e. avec une surface spécifique microporeuse à au moins 80 % et un volume poreux qui est inférieur à 0,50 cm^3/g et qui est microporeux à plus de 50 %.

Une composition polymérique aqueuse gélifiée selon l'invention est ainsi telle que ladite fraction massique H/ (R+H+W) est inclusivement comprise entre 7 % et 15 %.

Par « composition gélifiée » ou « gel », on entend de manière connue 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. Rappelons que l'on distingue les gels chimiques et les gels physiques, les gels chimiques devant leur structure à une réaction chimique et étant par définition irréversibles, comme cela est le cas dans la présente invention, alors que pour les gels physiques l'agrégation entre les chaînes macromoléculaires est réversible.

On notera que cette utilisation de l'hexaméthylène tétramine (donneur de méthylène de type polyalcène polyamine également appelé hexamine, méthénamine ou HMT dans la littérature) présente l'avantage

d'une synthèse des gels irréversibles selon l'invention mise en œuvre sans produit toxique, tel que le formaldéhyde qui est cancérigène pour l'homme.

De préférence, ladite fraction massique H/ (R+H+W) est inclusivement comprise entre 10 % et 14 % pour ladite réaction.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le(s) polyhydroxybenzène(s) R et l'hexaméthylène tétramine H sont utilisés pour ladite réaction selon un rapport molaire R/H inclusivement compris entre 2 et 4, et de préférence entre 2,5 et 3,5.

Selon encore une autre caractéristique de l'invention, le(s) polyhydroxybenzène(s) R et ledit solvant aqueux W sont utilisés pour ladite réaction selon un rapport massique R/W inclusivement compris entre 0,07 et 1, et de préférence entre 0,4 et 0,7.

Selon un autre aspect de l'invention, la composition peut être avantageusement dépourvue de tout polymère amphiphile, de tout polyélectrolyte et/ou de tout composé hydrophobe. Ainsi, ladite composition gélifiée peut être notamment dépourvue de copolymère amphiphile à blocs oxyde d'éthylène-oxyde de propylène-oxyde d'éthylène et de composé hydrophobe de type triméthylnezène (TMB), la composition étant de ce fait dépourvue de micelles.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit solvant aqueux W peut être de l'eau, et avantageusement l'on n'utilise pas de formaldéhyde pour ladite réaction.

Parmi les polymères précurseurs utilisables dans l'invention, on peut ainsi citer ceux résultant de la polycondensation d'au moins un monomère du type polyhydroxybenzène et de l'hexaméthylène tétramine. Cette réaction de polymérisation peut impliquer plus de deux monomères distincts, les monomères additionnels étant du type polyhydroxybenzène ou non. Les polyhydroxybenzènes utilisables 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.

Une composition carbonée pyrolysée selon l'invention est obtenue par séchage puis pyrolyse de ladite composition gélifiée et forme un carbone poreux monolithique de surface spécifique supérieure à 550 m^2/g et de volume poreux inférieur à 0,50 cm^3/g, et cette composition pyrolysée est telle que ledit volume poreux est microporeux (avec par définition des diamètres de pores inférieurs à 2 nm) selon une fraction volumique supérieure à 50 % et que ladite surface spécifique est microporeuse (avec par définition des diamètres de pores également inférieurs à 2 nm) selon une fraction surfacique égale ou supérieure à 80 % et de préférence égale ou supérieure à 90 %, voire à 95 %, ledit volume poreux et ladite surface spécifique étant mesurés par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K.

Avantageusement, ladite surface spécifique peut être égale ou supérieure à 580 m^2/g, et ledit volume poreux peut être inférieur ou égal à 0,40 cm^3/g.

Egalement avantageusement, ledit volume poreux peut être microporeux selon une fraction volumique supérieure à 55 %, ledit carbone poreux présentant de préférence un volume microporeux compris entre 0,15 cm^3/g et 0,25 cm^3/g.

Encore plus avantageusement, ledit volume poreux peut être microporeux selon une fraction volumique égale ou supérieure à 70 %.

On notera que cette structure essentiellement microporeuse des carbones poreux de l'invention est par définition caractérisée par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm, contrairement aux structures mésoporeuses qui sont par définition caractérisées par des diamètres de pores inclusivement compris entre 2 nm et 50 nm.

Une électrode de carbone poreux selon l'invention est utilisable pour équiper une cellule de supercondensateur, et est telle que l'électrode comprend à titre de matière active ladite composition pyrolysée.

On notera que la microporosité joue un rôle important pour la formation de la double couche électrochimique dans une telle cellule, et que les carbones poreux majoritairement microporeux de l'invention permettent

avantageusement de disposer d'une énergie spécifique et d'une capacité élevées pour ces électrodes de supercondensateur.

Un procédé de préparation selon l'invention de ladite composition gélifiée comprend :

a) une réaction de polycondensation dans un solvant aqueux W tel que de l'eau, de(s) polyhydroxybenzène(s) R et de l'hexaméthylène tétramine H de préférence sans utiliser du formaldéhyde, pour l'obtention d'un polycondensat en milieu aqueux, puis

b) une gélification par chauffage dudit polycondensat, pour l'obtention de la composition gélifiée.

On notera que ce procédé de l'invention n'utilise avantageusement pas de catalyseur pour la mise en œuvre de l'étape a).

Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, l'étape a) comprend :

a1) une dissolution du ou des polyhydroxybenzène(s) R dans une première partie dudit solvant aqueux W, pour l'obtention d'une première solution aqueuse,

a2) une dissolution par chauffage de l'hexaméthylène tétramine H dans une seconde partie dudit solvant aqueux, pour l'obtention d'une seconde solution aqueuse, et

a3) une mise en contact de la première solution aqueuse avec la seconde solution aqueuse, jusqu'à l'obtention d'une troisième solution aqueuse homogène comprenant ledit polycondensat.

Un procédé de préparation selon l'invention de ladite composition carbonée pyrolysée comprend :

a) une réaction de polycondensation dans un solvant aqueux W tel que de l'eau, de(s) polyhydroxybenzène(s) R et de l'hexaméthylène tétramine H de préférence sans utiliser de précurseur aldéhyde, pour l'obtention d'un polycondensat en milieu aqueux,

b) une gélification par chauffage dudit polycondensat pour l'obtention de la composition gélifiée,

c) un séchage de ladite composition gélifiée, puis

d) une pyrolyse de la composition gélifiée et séchée obtenue en c) typiquement à plus de 600° C, pour l'obtention dudit carbone poreux.

Avantageusement, ce procédé peut comprendre en outre, suite à l'étape d), une étape e) d'activation dudit carbone poreux comprenant une imprégnation dudit carbone poreux par un acide fort soufré, de préférence par un acide qui se présente sous la forme d'une solution de pH inférieur à 1 et qui est choisi parmi l'acide sulfurique, l'oléum, l'acide chlorosulfonique et l'acide fluorosulfonique, comme décrit dans le document EP-B1-2 455 356 au nom de la Demanderesse avec par exemple utilisation d'acide sulfurique (H_2SO_4 18 M) pour ce procédé de l'invention.

D'autres caractéristiques, avantages et détails de la présente invention ressortiront à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemples de préparation selon l'invention de compositions gélifiées et pyrolysées, en comparaison d'un exemple « témoin » de telles compositions:

On a préparé deux compositions polymériques aqueuses gélifiées G1 et G2 selon l'invention correspondant aux exemples 1 et 2 ci-après, toutes deux issues de la polycondensation de résorcinol R (de chez Acros Organics, pur à 98 %) et d'hexaméthylène tétramine H (fournie par Sigma-Aldrich), et une composition polymérique aqueuse gélifiée « témoin » G0 issue de la polycondensation du même résorcinol R mais avec du formaldéhyde F (de chez Acros Organics, pur à 37 %) à la place de l'hexaméthylène tétramine.

Le tableau 1 ci-après détaille les formulations utilisées pour ces trois compositions G1, G2 et G0, avec :

- R/H : rapport molaire résorcinol/hexaméthylène tétramine,
- R/W : rapport massique résorcinol/eau, et
- % H : fraction massique d'hexaméthylène tétramine dans chaque composition gélifiée G1, G2.

Tableau 1 :

	G1	G2	G0
Résorcinol R	175,21 g	175,21 g	175,21 g
Hexaméthylène tétramine H	74,36 g	74,36 g	-
Formaldéhyde F	-	-	258,30 g
Eau distillée	350,42 g	292,02 g	311,20 g
R/H	3	3	-
R/W	0,5	0,6	0,4
% H	12,39	13,73	-

Préparation des compositions gélifiées G1, G2, G0 et des compositions pyrolysées C1, C2, C0 qui en sont issues :

Lors d'une première étape, on a d'abord solubilisé le résorcinol dans la moitié de l'eau distillée sous agitation magnétique. En parallèle, on a solubilisé l'hexaméthylène tétramine pour les compositions G1 et G2 dans la moitié d'eau restante à l'aide d'un réacteur plongé dans un bain d'huile entre 40° C et 80° C. Après dissolution complète de l'hexaméthylène tétramine en vue de préparer G1 et G2, on a ajouté le mélange eau-résorcinol jusqu'à l'obtention d'une solution homogène (pour préparer la composition G0, on a utilisé le formaldéhyde F à la place de l'hexaméthylène tétramine H).

Lors d'une seconde étape, on a versé cette solution de polycondensat dans des moules de 2 mm d'épaisseur en acier recouvert de Téflon®, puis on l'a gélifiée pendant 24 heures à 90° C. On a ensuite séché les gels organiques ainsi formés à 85° C et 85 % d'humidité pendant 6 heures. On a ensuite obtenu par pyrolyse à 800° C sous azote les compositions carbonées C1, C2 et C0 respectivement issues de G1, G2 et G0, sous forme de carbones poreux monolithiques. On a usiné les monolithes plans obtenus à épaisseur fixe de 0,7 mm puis on les a caractérisés.

Lors d'une troisième étape optionnelle, on a activé le carbone poreux C1 ainsi obtenu à l'aide d'un traitement à l'acide sulfurique (H_2SO_4, 18M) tel que décrit dans le document EP-B1-2 455 356 précité.

Caractérisation de chaque composition pyrolysée C1, C2, C0 :

On a caractérisé chaque composition C1, C2, C0 préparée en mettant en œuvre ces première et seconde étapes de polycondensation et de gélification, séchage et pyrolyse en mesurant la densité de chaque carbone poreux C1, C2, C0 par le rapport masse/volume du monolithe. On a obtenu les résultats présentés au tableau 2 ci-après par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K sur un appareil ASAP 2020 de chez Micromeritics, à savoir les valeurs ainsi mesurées de surfaces spécifiques respectivement totale, microporeuse et mésoporeuse et de volumes poreux respectivement total et microporeux.

Tableau 2 :

	C1	C2	C0
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	0,89	0,96	0,68
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	600 558 microporeux (soit 93 %) 82 mésoporeux (soit 7 %)	589 498 microporeux (soit 84,6 %) 91 mésoporeux (soit 15,4 %)	800 460 microporeux (soit 57,5 %) 340 mésoporeux (soit 42,5 %)
Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	0,30 0,22 microporeux (soit 73,3 %)	0,35 0,20 microporeux (soit 57,1 %)	1,16 0,20 microporeux (soit 17,2 %)

Les carbones poreux C1 et C2 selon l'invention issus des gels G1 et G2 à base d'hexamétylène tétramine selon une fraction massique relativement élevée (dans ces exemples comprise entre 10 et 14 %), présentent donc des surfaces spécifiques élevées (de l'ordre de 600 $m^2.g^{-1}$) avec des volumes poreux faibles (inférieurs à 0,40 $cm^3.g^{-1}$), par rapport au volume poreux plus de trois fois supérieur qui caractérise le carbone « témoin » C0 issu du formaldéhyde.

De plus, la contribution microporeuse dans ces deux carbones C1 et C2 de l'invention est très élevée tant pour la surface spécifique (fraction microporeuse supérieure à 80 %, voire à 90 % pour le carbone préférentiel C1) que pour le volume poreux (fraction microporeuse supérieure à 50 %, voire à 70 % pour ce carbone C1), en comparaison de fractions microporeuses pour la surface spécifique et le volume poreux du carbone C0 qui sont respectivement inférieures à 60 % et à 20 %.

On notera que le carbone C0 présente une surface spécifique plus élevée que celles des carbones C1 et C2 mais un volume poreux beaucoup plus élevé, ce qui implique que la quantité d'électrolyte pour remplir ce carbone C0 est plus grande que pour les carbones C1 et C2 de l'invention.

<u>Tests électrochimiques avec les carbones poreux C1 et C2 :</u>

On a réalisé des électrodes E1 et E2 respectivement à partir des carbones poreux C1 et C2. Pour cela, on a mélangé avec de l'eau des liants, des charges conductrices, différents additifs et chaque carbone poreux selon la méthode décrite à l'exemple 1 du document FR-A1-2 985 598 au nom de la Demanderesse. On a enduit puis réticulé la formulation obtenue sur un collecteur métallique. On a mesuré la capacité des électrodes E1 et E2 par voie électrochimique en utilisant le dispositif et les tests suivants.

On a monté en série deux électrodes identiques isolées par un séparateur au sein d'une cellule de mesure de supercondensateur contenant un électrolyte aqueux (H_2SO_4, 1 M dans une première série d'essais, et $LiNO_3$, 5M dans une seconde série d'essais) et pilotée par un

potentiostat/galvanostat « Bio-Logic VMP3 » via une interface à trois électrodes. La première électrode de carbone correspond à l'électrode de travail, la seconde constitue la contre-électrode et l'électrode de référence utilisée est au calomel.

On a mesuré les capacités des électrodes en soumettant le système à des cycles de charge-décharge à un courant constant I de 0,125 A/g pour l'électrode de travail (électrode positive). Le potentiel évoluant de façon linéaire avec la charge véhiculée, on a déduit la capacité de chaque électrode supercapacitive à partir des pentes p à la charge et à la décharge (C = I/p). Les capacités spécifiques moyennes ainsi mesurées de chaque électrode E1, E2 sont visibles :

- au tableau 3, qui donne les performances de ces électrodes pour un supercondensateur dans un électrolyte à base de H_2SO_4 1 M, et
- au tableau 4, pour les performances des électrodes d'un supercondensateur à électrolyte à base de $LiNO_3$ 5M, avant et après le post-traitement d'activation du carbone C1 lors de la troisième étape précitée.

Tableau 3 :

Electrolyte H_2SO_4 1 M	E1	E2
Capacité spécifique électrode positive (F/g)	170	175
Capacité spécifique électrode négative (F/g)	250	270

Tableau 4 :

Electrolyte $LiNO_3$ 5M	C1 avant post-traitement	C1 après post-traitement
Capacité spécifique électrode positive (F/g)	115	125
Capacité spécifique électrode négative (F/g)	105	150

Ces tableaux 3 et 4 montrent que les carbones poreux C1 et C2 de l'invention confèrent des performances électrochimiques élevées à des électrodes les incorporant au sein d'un supercondensateur à électrolyte aqueux acide ou basique, avec préférentiellement la mise en œuvre d'un post-traitement d'imprégnation acide de ces carbones poreux selon l'invention qui permet d'améliorer encore la performance de ces électrodes les incorporant.

REVENDICATIONS

1) Composition polymérique aqueuse gélifiée apte à former par séchage puis pyrolyse un carbone poreux monolithique, la composition comprenant le produit d'une réaction de polycondensation dans un solvant aqueux W de polyhydroxybenzène(s) R et d'hexaméthylène tétramine H selon une fraction massique H/ (R+H+W) utilisée pour ladite réaction, caractérisée en ce que ladite fraction massique H/ (R+H+W) est inclusivement comprise entre 7 % et 15 %.

2) Composition gélifiée selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite fraction massique H/ (R+H+W) est inclusivement comprise entre 10 % et 14 % pour ladite réaction.

3) Composition gélifiée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le(s) polyhydroxybenzène(s) R et l'hexaméthylène tétramine H sont utilisés pour ladite réaction selon un rapport molaire R/H inclusivement compris entre 2 et 4.

4) Composition gélifiée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le(s) polyhydroxybenzène(s) R et ledit solvant aqueux W sont utilisés pour ladite réaction selon un rapport massique R/W inclusivement compris entre 0,07 et 1.

5) Composition gélifiée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition est dépourvue de tout polymère amphiphile et/ou de tout composé hydrophobe.

6) Composition gélifiée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit solvant aqueux W est de l'eau et en ce que l'on n'utilise pas du formaldéhyde pour ladite réaction.

7) Composition carbonée pyrolysée qui est obtenue par séchage puis pyrolyse d'une composition gélifiée selon une des revendications précédentes et qui forme un carbone poreux monolithique de surface spécifique supérieure à 550 m^2/g et de volume poreux inférieur à 0,50 cm^3/g, caractérisée en ce que ledit volume poreux est microporeux avec des diamètres de pores inférieurs à 2 nm selon une fraction volumique supérieure à 50 % et en ce que ladite surface spécifique est microporeuse avec des diamètres de pores également inférieurs à 2 nm selon une fraction surfacique égale ou supérieure à 80 % et de préférence égale ou supérieure à 90 %, voire à 95 %, ledit volume poreux et ladite surface spécifique étant mesurés par manométrie d'adsorption d'azote à 77 K.

8) Composition pyrolysée selon la revendication 7, caractérisée en ce que ladite surface spécifique est égale ou supérieure à 580 m^2/g, et en ce que ledit volume poreux est inférieur ou égal à 0,40 cm^3/g.

9) Composition pyrolysée selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que ledit volume poreux est microporeux selon une fraction volumique supérieure à 55 %, ledit carbone poreux présentant de préférence un volume microporeux compris entre 0,15 cm^3/g et 0,25 cm^3/g.

10) Composition pyrolysée selon la revendication 9, caractérisée en ce que ledit volume poreux est microporeux selon une fraction volumique égale ou supérieure à 70 %.

11) Electrode de carbone poreux utilisable pour équiper une cellule de supercondensateur, caractérisée en ce que l'électrode comprend à titre de matière active une composition pyrolysée selon une des revendications 7 à 10.

12) Procédé de préparation d'une composition gélifiée selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le procédé comprend :

a) une réaction de polycondensation dans un solvant aqueux W tel que de l'eau, de(s) polyhydroxybenzène(s) R et de l'hexaméthylène tétramine H de préférence sans utiliser du formaldéhyde, pour l'obtention d'un polycondensat en milieu aqueux, puis

b) une gélification par chauffage dudit polycondensat, pour l'obtention de la composition gélifiée.

13) Procédé de préparation d'une composition gélifiée selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape a) comprend :

a1) une dissolution du ou des polyhydroxybenzène(s) R dans une première partie dudit solvant aqueux W, pour l'obtention d'une première solution aqueuse,

a2) une dissolution par chauffage de l'hexaméthylène tétramine H dans une seconde partie dudit solvant aqueux, pour l'obtention d'une seconde solution aqueuse, et

a3) une mise en contact de la première solution aqueuse avec la seconde solution aqueuse, jusqu'à l'obtention d'une troisième solution aqueuse homogène comprenant ledit polycondensat.

14) Procédé de préparation d'une composition carbonée pyrolysée selon une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que le procédé comprend :

a) une réaction de polycondensation dans un solvant aqueux W tel que de l'eau, de(s) polyhydroxybenzène(s) R et de l'hexaméthylène tétramine H de préférence sans utiliser de précurseur aldéhyde, pour l'obtention d'un polycondensat en milieu aqueux,

b) une gélification par chauffage dudit polycondensat pour l'obtention de la composition gélifiée,

c) un séchage de ladite composition gélifiée, puis

d) une pyrolyse de la composition gélifiée et séchée obtenue en c), pour l'obtention dudit carbone poreux.

15) Procédé de préparation d'une composition carbonée pyrolysée selon la revendication 14, caractérisé en ce que le procédé comprend en outre, suite à l'étape d), une étape e) d'activation dudit carbone poreux comprenant une imprégnation dudit carbone poreux par un acide fort soufré, de préférence par un acide qui se présente sous la forme d'une solution de pH inférieur à 1 et qui est choisi parmi l'acide sulfurique, l'oléum, l'acide chlorosulfonique et l'acide fluorosulfonique.