

(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
15 octobre 2015 (15.10.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/155419 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C01B 31/00 (2006.01) H01G 9/04 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050827

(22) Date de dépôt international :
7 avril 2014 (07.04.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

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

(72) Inventeurs : DUFOUR, Bruno; 7 rue de Gravelle, F-77340 Champagne sur Seine (FR). JACQUEMOND, Jérémie; 3 rue de Vaublanc, F-45200 Montargis (FR). DO-RIE, Hugo; 66 avenue du Général de Gaulle, F-45200 Montargis (FR). BUREAU, Yannick; 41 rue Marchais Sillon, F-45120 Ferrières en Gatinais (FR). SONNTAG, Philippe; 4ter rue des Basses Loges, F-77210 Avon (FR).

(74) Mandataires : BOLINCHES, Michel et al.; Cabinet Orès, 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, CROSSLINKED AND NON-DRIED AQUEOUS POLYMERIC COMPOSITION, AEROGEL AND POROUS CARBON FOR SUPERCAPACITOR ELECTRODE AND PROCESSES FOR PREPARING SAME

(54) Titre : COMPOSITION POLYMERIQUE AQUEUSE GELIFIÉE, RÉTICULÉE ET NON SÉCHÉE, AÉROGEL ET CARBONE POREUX POUR ÉLECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR ET LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION

(57) Abstract : The invention relates to a gelled, crosslinked and non-dried aqueous polymeric composition capable of forming a non-monolithic organic aerogel by drying, to this aerogel, to a non-monolithic porous carbon resulting from a pyrolysis of this aerogel, to an electrode based on this porous carbon, and to a process for preparing this composition and this aerogel. The invention applies in particular to supercapacitors. A gelled, crosslinked and non-dried composition according to the invention, which is based on a resin resulting at least partly from a polycondensation of polyhydroxybenzene(s) R and formaldehyde(s) F and which comprises at least one water-soluble cationic polyelectrolyte P, is such that the composition is formed from an aqueous dispersion of microparticles of a shear-thinning physical gel that is crosslinked in an aqueous medium. The composition not yet crosslinked is in particular prepared by dilution of a prepolymer that forms this gel in an aqueous solvent in order to form the aqueous dispersion of microparticles of said gel.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée apte à former un aérogel organique non monolithique par séchage, cet aérogel, un carbone poreux non monolithique issu d'une pyrolyse de cet aérogel, une électrode à base de ce carbone poreux, et un procédé de préparation de cette composition et de cet aérogel. L'invention s'applique notamment à des supercondensateurs. Une composition gélifiée, réticulée et non séchée selon l'invention, qui est à base d'une résine issue au moins en partie d'une polycondensation de polyhydroxybenzène(s) R et de formaldéhyde(s) F et qui comprend au moins un polyélectrolyte cationique hydrosoluble P, est telle que la composition est formée d'une dispersion aqueuse de microparticules d'un gel physique rhéofluidifiant réticulé en milieu aqueux. La composition non encore réticulée est notamment préparée par dilution d'un pré-polymère formant ce gel dans un solvant aqueux pour former la dispersion aqueuse de microparticules dudit gel.

WO 2015/155419 A1

**COMPOSITION POLYMERIQUE AQUEUSE GELIFIEE, RETICULEE ET
NON SECHEE, AEROGEL ET CARBONE POREUX POUR ELECTRODE
DE SUPERCONDENSATEUR ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION.**

5 La présente invention concerne une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée apte à former un aérogel organique non monolithique par séchage, cet aérogel, un carbone poreux non monolithique issu d'une pyrolyse de cet aérogel, une électrode à base de ce carbone poreux, et un procédé de préparation de cette composition et de cet
10 aérogel. L'invention s'applique notamment à des supercondensateurs par exemple adaptés pour équiper des véhicules électriques.

Les aérogels organiques sont très prometteurs pour une utilisation comme isolants thermiques, du fait qu'ils présentent des
15 conductivités thermiques pouvant être de seulement $0,012 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$, i.e. proches de celles obtenues avec les aérogels de silice ($0,010 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$). En effet, ils sont fortement poreux (étant à la fois microporeux et mésoporeux) et présentent une surface spécifique et un volume poreux élevés.

Les aérogels organiques de haute surface spécifique sont
20 typiquement préparés à partir d'une résine résorcinol-formaldéhyde (RF en abrégé). Ces résines sont particulièrement intéressantes pour obtenir ces aérogels, car elles sont peu coûteuses, peuvent être mises en œuvre dans de l'eau et permettent d'obtenir différentes porosités et densités en fonction des conditions de préparation (ratios entre réactifs, choix du catalyseur, etc.). Par
25 contre, le gel formé par une telle résine est usuellement un gel chimique irréversible, obtenu par polycondensation des précurseurs et qui ne peut plus être mis en œuvre. De plus, à forte conversion, ce gel devient hydrophobe et précipite, ce qui induit des contraintes mécaniques dans le matériau et donc une plus grande fragilité. Ainsi, pour une faible densité de matériau, il est
30 nécessaire d'utiliser une méthode de séchage de l'eau suffisamment douce pour éviter une fracturation ou une contraction de la structure du gel, et une perte de surface spécifique. Il s'agit typiquement d'un échange de solvant par

un alcool puis d'un séchage par un fluide supercritique tel que du CO₂, tel que décrit dans le document US-A-4 997 804, ou d'une lyophilisation. Ces techniques sont complexes et coûteuses, et il est donc désirable de développer des aérogels organiques de haute surface spécifique pouvant être obtenus par une méthode de séchage plus simple.

Les aérogels organiques résorcinol-formaldéhyde peuvent être pyrolysés à des températures supérieures à 600° C sous atmosphère inerte pour obtenir des aérogels de carbone (i.e. des carbones poreux). Ces aérogels de carbone sont intéressants non seulement comme isolants thermiques stables à haute température, mais encore comme matière active d'électrodes pour supercondensateurs.

Rappelons que 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.

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 maximisée 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 électrique sur une grande surface, et chimiquement inertes pour éviter toute réaction parasite consommatrice d'énergie.

On peut citer, à titre d'art antérieur pour la préparation d'électrodes de supercondensateurs, l'article « A novel way to maintain resorcinol-formaldehyde porosity during drying: Stabilization of the sol-gel nanostructure using a cationic polyelectrolyte, Mariano M. Bruno et al., 2010 ». Cet article divulgue un carbone monolithique mésoporeux issu d'un gel chimique aqueux de RF comprenant, en plus d'un catalyseur basique C à base de carbonate de sodium, un polyélectrolyte cationique P constitué de poly(chlorure de diallyldiméthyl ammonium) qui permet de conserver la porosité du gel suite à son séchage à l'air (i.e. sans échange de solvant, ni séchage par un fluide supercritique). Le gel monolithique est préparé avec les ratios molaires $R : F : C : P = 1 : 2,5 : 9.10^{-3} : 1,6.10^{-2}$ et les concentrations correspondantes $[4M] : [10M] : [0,036M] : [0,064]$, en polymérisant d'emblée R et F en présence de C et P à 70° C pendant 24 heures. Cet article ajoute par ailleurs en page 30 (colonne de gauche, premier alinéa) qu'à titre d'exemple « témoin » a été préparé un gel sous forme de poudre avec un ratio molaire P/R dix fois supérieur à celui utilisé pour le gel monolithique. Compte tenu de la masse moléculaire moyenne en nombre de P égale à 4763 g/mol, on en déduit que les ratios massiques P/R utilisés pour la préparation des gels monolithique et en poudre sont respectivement de 0,69 et de 6,91.

Les gels chimiques irréversibles monolithiques présentés dans cet article présentent comme inconvénients majeurs de présenter une très faible viscosité qui les rend totalement inaptes à être enduits avec une épaisseur inférieure à 2 mm et, notamment pour des volumes élevés de gels qui sont difficiles à sécher efficacement, de nécessiter une étape intermédiaire de transformation de l'aérogel organique monolithique en poudre d'aérogel (à agglomérer avec ou sans liant pour obtenir l'électrode finale). En partant d'un monolithe, il est donc nécessaire de passer par une étape de broyage qui est coûteuse et peu contrôlée.

Quant aux gels chimiques sous forme de poudre présentés à titre de comparaison dans cet article, ils présentent comme inconvénients d'être obtenus avec un rendement très faible et avec une surface spécifique de carbone poreux très faible (de l'ordre de 4 m²/g seulement).

La Demande de Brevet déposée par la Demanderesse sous PCT/IB2013/059206 présente un aérogel organique et son pyrolysats sous forme de carbone poreux monolithique pour électrode de supercondensateur, qui est typiquement obtenu par les étapes suivantes :

- 5 - dissolution dans de l'eau des précurseurs résorcinol-formaldéhyde en présence d'un polyélectrolyte cationique similaire à celui de l'article précité et d'un catalyseur, pour l'obtention d'une solution aqueuse,
- pré-polymérisation jusqu'à précipitation de cette solution pour l'obtention d'un pré-polymère formant un gel physique rhéofluidifiant,
- 10 - enduction ou moulage de ce pré-polymère précipité formant ce gel avec une épaisseur inférieure à 2 mm,
- réticulation et séchage en étuve humide de ce gel enduit ou moulé pour l'obtention d'un xérogel poreux, et
- pyrolyse du xérogel pour l'obtention du carbone poreux.

15 De manière connue, il est par ailleurs favorable pour augmenter la densité d'énergie d'un supercondensateur d'utiliser une configuration enroulée, dans laquelle la ou chaque cellule du supercondensateur se présente sous la forme d'un cylindre constitué de couches de collecteurs métalliques revêtus d'électrodes à base de la matière

20 active et du séparateur enroulés autour d'un axe. L'utilisation d'électrodes monolithiques est impossible dans cette configuration cylindrique du fait de la rigidité de la matière active carbonée qui ne peut être conformée ou courbée. De plus, pour un fonctionnement à forte puissance, il est nécessaire d'utiliser une couche de matière active d'épaisseur inférieure à 200 μm , et les carbones

25 poreux monolithiques sont généralement trop fragiles à cette faible épaisseur.

Pour incorporer un carbone poreux à une électrode de supercondensateur, il est notamment connu des documents US-B2-6 356 432, US-A1-2007/0146967 et US-B2-7 811 337 de le disperser sous forme de microparticules dans un liant organique non actif et dans un solvant, puis

30 d'enduire la pâte obtenue sur un collecteur de courant. On peut alors obtenir une épaisseur déposée de moins de 200 μm et enrouler les électrodes

correspondantes pour former un supercondensateur cylindrique, du fait que l'on dispose du carbone poreux sous forme de microparticules.

Pour obtenir ces carbones poreux à l'état de microparticules, on a usuellement recours au broyage des monolithes de carbones décrits précédemment, ce qui présente de nombreux inconvénients. En effet, lors de la synthèse des monolithes, le mélange de précurseurs R et F est typiquement placé dans un moule fermé, pour former un gel après réaction. Or, pour limiter l'adhésion du mélange au moule, il est nécessaire de pourvoir le moule d'un revêtement non adhérent typiquement fluoré, qui génère un coût élevé. De plus, la gélification et le séchage de monolithes épais est extrêmement long, de l'ordre d'un à plusieurs jours, le broyage des monolithes engendre également un surcoût élevé, et il peut s'avérer difficile de contrôler le diamètre des microparticules obtenues.

On a donc cherché par le passé à mettre au point des méthodes directes de synthèse d'une poudre d'aérogel organique sous forme de microparticules, comme décrit dans le document US-A-5 508 341 qui présente une telle méthode de synthèse comprenant les étapes suivantes :

- dispersion d'une phase organique aqueuse de précurseurs tels que résorcinol-formaldéhyde dans une huile minérale ou dans un solvant organique non miscible avec l'eau,
- chauffage de la dispersion obtenue,
- séparation pour éliminer la phase organique non aqueuse,
- échange de l'eau par un solvant organique (e.g. acétone),
- séchage par fluide supercritique pour obtenir l'aérogel organique, et éventuellement
- pyrolyse pour obtenir un carbone poreux.

Cette méthode permet d'obtenir des microsphères d'aérogels de diamètres variant de 1 μm à 3 mm et de surfaces spécifiques relativement élevées. Néanmoins, elle présente comme inconvénient de requérir l'utilisation d'une huile minérale ou de solvants organiques qui est coûteuse, tout comme l'étape de séchage par un fluide supercritique.

Le document US-A1-2012/0286217 décrit également une méthode de synthèse de nanosphères de carbone poreux, qui comprend successivement un ajout d'eau à un mélange de précurseurs tels que résorcinol-formaldéhyde, un échange de l'eau par un solvant organique, un séchage pour extraire ce solvant et une carbonisation de l'aérogel obtenu.

Cette dernière méthode présente l'inconvénient de nécessiter un solvant organique avant l'étape de séchage. De plus, les aérogels sont obtenus sous forme de nanoparticules qui peuvent poser des problèmes de toxicité. Enfin, la porosité du matériau est indéterminée.

Un but de la présente invention est de proposer une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée apte à former un aérogel organique non monolithique directement sous forme de microparticules, qui remédie aux inconvénients précités en étant obtenu par une méthode simple et peu coûteuse et avec un séchage rapide ne nécessitant pas d'utiliser un solvant organique ni un séchage supercritique.

Ce but est atteint en ce que la Demanderesse vient de découvrir d'une manière surprenante qu'une dissolution préalable en phase aqueuse des précurseurs RF et d'un polyélectrolyte cationique hydrosoluble P, suivie d'une précipitation d'un pré-polymère obtenu à partir de cette dissolution puis d'une dilution dans de l'eau de la solution du pré-polymère, permet d'obtenir une dispersion aqueuse de microparticules d'un gel physique rhéofluidifiant conduisant avec un rendement élevé, par réticulation puis simple séchage en étuve, à un aérogel en poudre et à son pyrolysateur de carbone poreux avec une porosité et une surface spécifique toutes deux très élevées en dépit de cette dispersion et majoritairement microporeuses.

Une composition aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée selon l'invention qui est à base d'une résine issue au moins en partie d'une polycondensation de polyhydroxybenzène(s) R et de formaldéhyde(s) F et qui comprend au moins un polyélectrolyte cationique hydrosoluble P, est ainsi telle que la composition est formée d'une dispersion aqueuse de microparticules d'un gel physique rhéofluidifiant réticulé en milieu aqueux.

On notera que cette composition gélifiée selon l'invention sous forme de dispersion de microparticules gélifiées permet d'éviter l'étape de broyage du gel qui était requise pour un séchage satisfaisant des gels monolithiques de l'art antérieur, en conduisant directement à un aérogel pulvérulent par simple étuvage.

On notera également que cette dispersion aqueuse permet avantageusement d'obtenir les compositions gélifiées selon l'invention en un temps réduit par rapport aux procédés de gélification de l'art antérieur précité mis en œuvre dans un moule fermé.

Par « 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 premiers devant leur structure à une réaction chimique et étant par définition irréversibles alors que pour les seconds l'agrégation entre les chaînes macromoléculaires est réversible.

Il convient également de rappeler que l'on entend par « gel rhéofluidifiant » un gel au comportement rhéologique non newtonien et indépendant du temps, que l'on qualifie parfois aussi de pseudoplastique et qui est caractérisé par le fait que sa viscosité diminue lorsque le gradient de vitesse de cisaillement augmente.

Par « polymère hydrosoluble », on entend un polymère qui peut être solubilisé dans l'eau sans adjonction d'additifs (de tensioactifs notamment), à la différence d'un polymère hydrodispersable qui est susceptible de former une dispersion lorsqu'il est mélangé à de l'eau.

On notera également que la composition selon l'invention présente comme avantage, grâce au gel réversible rhéofluidifiant, de pouvoir être mise en œuvre sous forme de couche mince et de posséder des propriétés mécaniques améliorées. En comparaison, les résines RF non modifiées de l'art antérieur formaient directement à partir de leurs précurseurs un gel chimique irréversible qui ne pouvait pas être enduit sous forme de couche mince et qui se déformait à faible épaisseur lors de la pyrolyse du gel.

La Demanderesse a en effet découvert que ledit polyélectrolyte cationique P a un effet coagulant et permet de neutraliser la charge des phénolates du polyhydroxybenzène R et donc de limiter la répulsion entre colloïdes de pré-polymère, favorisant la formation et
5 l'agglomération de nanoparticules polymériques à faible conversion de la réaction de polycondensation. De plus, la précipitation ayant lieu avant la réticulation de la composition selon l'invention, les contraintes mécaniques sont plus faibles à forte conversion lorsque le gel se forme.

Il en résulte que la composition gélifiée de l'invention peut être
10 séchée plus facilement et rapidement - par simple étuvage - que les gels aqueux de l'art antérieur. Ce séchage en étuve est en effet bien plus simple à mettre en œuvre et pénalise moins le coût de production du gel que le séchage réalisé par échange de solvant et par CO₂ supercritique.

On notera en outre que ledit au moins un polyélectrolyte P
15 permet de conserver la forte porosité du gel suite à ce séchage en étuve et de lui conférer une faible densité alliée à une surface spécifique et un volume poreux élevés, étant précisé que ce gel selon l'invention est principalement microporeux ce qui permet avantageusement de disposer d'une énergie spécifique et d'une capacité élevées pour une électrode de
20 supercondensateur constituée de ce gel pyrolysé.

Selon une autre caractéristique de l'invention, lesdites microparticules peuvent présenter une granulométrie médiane en volume, mesurée par un granulomètre à diffraction laser en milieu liquide, qui est comprise entre 1 µm et 100 µm.

25 On notera que ces microparticules se distinguent des nanoparticules potentiellement toxiques formant l'aérogel obtenu dans le document US-A1-2012/0286217 précité.

Avantageusement, la fraction massique dudit gel dans ladite dispersion aqueuse qui caractérise la dilution de la solution dudit prépolymère
30 peut être comprise entre 10 % et 40 % et de préférence entre 15 % et 30 %.

Egalement avantageusement, le ratio massique P/R peut être inférieur à 0,5 et est de préférence compris entre 0,01 et 0,1.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ledit gel peut être un pré-polymère précipité qui est le produit d'une réaction de pré-polymérisation et de précipitation d'une solution aqueuse de(s) polyhydroxybenzène(s) R, de(s) formaldéhyde(s) F, dudit au moins un
5 polyélectrolyte cationique P et d'un catalyseur C acide ou basique dans un solvant aqueux W, la composition étant dépourvue de tout solvant organique.

Avantageusement, ce produit de la réaction de pré-polymérisation et de précipitation peut comprendre :

- ledit au moins un polyélectrolyte cationique P selon une
10 fraction massique comprise entre 0,2 % et 3 %, et/ou
- le(s)dit(s) polyhydroxybenzène(s) R et ledit solvant aqueux W selon un ratio massique R/W compris entre 0,01 et 2 et de préférence compris entre 0,04 et 1,3.

Ledit au moins un polyélectrolyte P utilisable dans une
15 composition selon l'invention peut être tout polyélectrolyte cationique totalement soluble dans l'eau et de force ionique faible.

De préférence, ledit au moins un polyélectrolyte cationique P est un polymère organique choisi dans le groupe constitué par les sels d'ammonium quaternaire, le poly(chlorure de vinylpyridinium), la poly(éthylène
20 imine), la poly(vinyl pyridine), le poly(chlorhydrate d'allylamine), le poly(chlorure de triméthylammonium éthylméthacrylate), le poly(acrylamide-co-chlorure de diméthylammonium) et leurs mélanges.

A titre encore plus préférentiel, ledit au moins un polyélectrolyte cationique P est un sel comportant des unités issues d'un
25 ammonium quaternaire choisi parmi les poly(halogénure de diallyldiméthylammonium), et est de préférence le poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) ou le poly(bromure de diallyldiméthylammonium).

Parmi les polymères précurseurs de ladite résine qui sont utilisables dans l'invention, on peut citer ceux résultant de la polycondensation
30 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 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.

5 On peut par exemple utiliser les polyhydroxybenzène(s) R et formaldéhyde(s) F suivant un rapport molaire R/F compris entre 0,3 et 0,7.

Egalement avantageusement, ledit pré-polymère formant ledit gel physique rhéofluidifiant de la composition selon l'invention peut présenter à l'état non réticulé une viscosité mesurée à 25° C par un viscosimètre
10 Brookfield qui, à une vitesse de cisaillement de 50 tours/minute, est supérieure à 100 mPa.s et est de préférence comprise entre 150 mPa.s et 10000 mPa.s, étant précisé qu'à 20 tours/minute, cette viscosité est supérieure à 200 mPa.s et de préférence supérieure à 250 mPa.s.

Un aérogel organique non monolithique selon l'invention est
15 issu d'un séchage de ladite composition gélifiée, réticulée et non séchée décrite ci-dessus en référence à l'invention, et cet aérogel est tel qu'il est formé d'une poudre desdites microparticules séchées par un chauffage en étuve, lesdites microparticules séchées présentant une granulométrie médiane en volume, mesurée par un granulomètre à diffraction laser en milieu
20 liquide, qui est comprise entre 10 µm et 80 µm.

On notera que cette granulométrie des microparticules de l'aérogel est particulièrement bien adaptée pour l'obtention de propriétés optimisées d'électrodes de supercondensateurs incorporant un pyrolysate de cet aérogel, comme indiqué ci-dessous.

25 Avantageusement, ledit aérogel peut présenter une surface spécifique et un volume poreux qui sont tous deux majoritairement microporeux, de préférence à plus de 60 %.

On notera que cette structure essentiellement microporeuse est par définition caractérisée par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm,
30 contrairement aux structures mésoporeuses telles que celles obtenues dans l'article précité de Mariano M. Bruno et al. qui sont par définition caractérisées par des diamètres de pores inclusivement compris entre 2 nm et 50 nm.

Egalement avantageusement, ledit aérogel peut présenter une conductivité thermique inférieure ou égale à $40 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (également contrairement à l'article précité), appartenant ainsi à la famille des matériaux super-isolants.

5 Un carbone poreux non monolithique selon l'invention est issu d'une pyrolyse dudit aérogel organique mise en œuvre à une température typiquement supérieure à 600°C , et ce carbone poreux est tel qu'il est formé d'une poudre de microsphères présentant une granulométrie médiane en volume, mesurée par un granulomètre à diffraction laser en milieu liquide,
10 comprise entre $10 \mu\text{m}$ et $80 \mu\text{m}$ et de préférence entre $10 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$.

Avantageusement, ledit carbone poreux peut présenter :

- une surface spécifique totale égale ou supérieure à $500 \text{ m}^2/\text{g}$, dont une surface spécifique microporeuse supérieure à $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et une surface spécifique mésoporeuse inférieure à $200 \text{ m}^2/\text{g}$ (contrairement à
15 l'article précité pour l'essai conduisant à un gel sous forme de poudre), et/ou
- un volume poreux égal ou supérieur à $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, dont un volume microporeux supérieur à $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Une électrode selon l'invention est utilisable pour équiper une cellule de supercondensateur en étant immergée dans un électrolyte ionique aqueux, l'électrode recouvrant un collecteur de courant métallique, et cette
20 électrode comprend ledit carbone poreux non monolithique à titre de matière active et présente une épaisseur inférieure à $200 \mu\text{m}$. De préférence, cette électrode présente une géométrie enroulée autour d'un axe par exemple sensiblement cylindrique.

25 Pour obtenir les électrodes selon l'invention, on incorpore directement les microsphères de carbone poreux selon l'invention dans des encres, et on les enduit sur un collecteur métallique avant de les sécher.

On notera qu'une paire de telles électrodes très fines et de préférence enroulées en cylindre permet de conférer une densité d'énergie
30 très élevée au supercondensateur.

Un procédé de préparation de ladite composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée comprend successivement :

- a) une dissolution dans un solvant aqueux W desdits polyhydroxybenzène(s) R et formaldéhyde(s) F, en présence dudit au moins un polyélectrolyte cationique P et d'un catalyseur C acide ou basique, pour l'obtention d'une solution aqueuse,
- b) une pré-polymérisation jusqu'à précipitation de la solution obtenue en a) pour l'obtention d'un pré-polymère précipité formant ledit gel physique rhéofluidifiant, de préférence dans un bain d'huile à une température supérieure à 40° C et par exemple comprise entre 45° C et 70° C,
- c) un refroidissement dudit pré-polymère, de préférence à une température inférieure à 20° C,
- d) une dilution dudit pré-polymère dans ledit solvant aqueux pour former ladite dispersion aqueuse de microparticules dudit gel, et
- e) une réticulation dudit prépolymère en dispersion aqueuse par un chauffage de ladite dispersion.

De préférence, on utilise à l'étape a) ledit au moins un polyélectrolyte cationique P et le(s)dit(s) polyhydroxybenzène(s) R selon un ratio massique P/R inférieur à 0,5 et de préférence compris entre 0,01 et 0,1.

De préférence, on utilise à l'étape a) :

- ledit au moins un polyélectrolyte cationique P selon une fraction massique comprise entre 0,2 % et 3 % ; et/ou
- le(s)dit(s) polyhydroxybenzène(s) R et ledit solvant aqueux W selon un ratio massique R/W compris entre 0,01 et 2 et de préférence entre 0,04 et 1,3.

A titre de catalyseur utilisable à l'étape a), on peut par exemple citer des catalyseurs acides tels que des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique, sulfurique, nitrique, acétique, phosphorique, trifluoroacétique, trifluorométhanesulfonique, perchlorique, oxalique, toluènesulfonique, dichloroacétique, formique, ou bien des catalyseurs basiques tels que le carbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de sodium, le carbonate de

potassium, le carbonate d'ammonium, le carbonate de lithium, l'ammoniaque, l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de sodium.

Egalement à titre préférentiel, on met en œuvre l'étape d) à
5 une température comprise entre 10° C et 30° C et selon une fraction
massique dudit pré-polymère dans ladite dispersion aqueuse comprise entre
10 % et 40 % et de préférence comprise entre 15 % et 30 %.

Avantageusement, l'on met en œuvre le chauffage de l'étape
e) à reflux, pendant au moins 1 heure sous agitation et à une température
10 comprise entre 80° C et 110° C, pour polymériser complètement ledit gel.

Egalement avantageusement, ce procédé peut comprendre
après l'étape e) une étape f) de séparation appliquée à ladite dispersion
aqueuse dudit pré-polymère réticulé comprenant une sédimentation et une
élimination de l'eau surnageante de la dispersion, ou bien une filtration de
15 ladite dispersion.

Selon une autre caractéristique de l'invention, ce procédé
peut être avantageusement dépourvu de toute utilisation d'un solvant
organique et de toute étape d'obtention puis de broyage d'un gel
monolithique.

20 Un procédé de préparation selon l'invention dudit aérogel
organique non monolithique est tel que l'on sèche ladite composition gélifiée,
réticulée et non séchée par un chauffage en étuve sans échange de solvant ni
séchage par un fluide supercritique.

On notera que l'on se dispense ainsi d'utiliser les appareils et
25 outillages coûteux de l'art antérieur en particulier relatifs à des étapes de
broyage et de séchage complexes.

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

Exemples de préparation selon l'invention de compositions gélifiées et réticulées, d'aérogels et de carbones poreux qui en sont issus, en comparaison d'un exemple « témoin » :

5 Les exemples qui suivent illustrent la préparation de trois compositions gélifiées, réticulées et non séchées G1 à G3 selon l'invention, de trois aérogels AG1 à AG3 selon l'invention sous forme de poudre qui en sont respectivement issus par séchage et de trois carbones poreux C1 à C3 selon l'invention respectivement obtenus par pyrolyse des aérogels AG1 à
10 AG3, en comparaison d'une composition gélifiée et réticulée « témoin » G0, d'un aérogel AG0 également sous forme de poudre et d'un carbone poreux C0 qui en sont issus.

La Demanderesse a préparé le gel G0, l'aérogel AG0 et le carbone poreux C0 dans les conditions exposées audit exemple « témoin »
15 figurant en page 30 de l'article précité de Mariano M. Bruno et al., qui mentionnait à titre d'essai comparatif la préparation d'un gel non monolithique.

Pour obtenir les gels organiques G0 à G3, on a utilisé les réactifs suivants pour la polycondensation du résorcinol R avec le formaldéhyde F en présence du catalyseur C et du polyélectrolyte P :

- 20
- du résorcinol (R) de chez Acros Organics, pur à 98 %,
 - du formaldéhyde (F) de chez Acros Organics, pur à 37 %,
 - un catalyseur (C) constitué de carbonate de sodium ou d'acide chlorhydrique, et
 - du poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) (P), pur à
25 35 % (en solution dans l'eau W).

On a utilisé ces réactifs selon des quantités et proportions recensées au tableau 1 ci-après, avec:

- 30
- R/W : rapport massique entre résorcinol et eau,
 - R/F : rapport molaire entre résorcinol et formaldéhyde,
 - R/C : rapport molaire entre résorcinol et catalyseur, et
 - P/R : rapport massique entre polyélectrolyte et résorcinol.

1) Préparation de la composition gélifiée et réticulée G1, de l'aérogel AG1 et du carbone poreux C1 :

5 a) Pour préparer le gel G1, on a dans un premier temps d'abord solubilisé le résorcinol dans le formaldéhyde. On y a ensuite ajouté la solution de carbonate de calcium et l'additif constitué d'une solution de poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) à 35 % en les agitant pendant 15 minutes. Le pH du mélange obtenu se situait autour de 6,5.

10 Dans un second temps, on a pré-polymérisé le mélange non visqueux dans un réacteur plongé dans un bain d'huile à 70° C pendant 30 minutes. On a ensuite refroidi le pré-polymère formé à 15° C, puis on l'a dilué à 25 % dans l'eau à 25° C. On a chauffé à reflux le mélange obtenu pour permettre une polymérisation complète (réticulation) du gel RF. On a alors obtenu une dispersion aqueuse de microparticules du gel G1 réticulé. Les
15 conditions de dilution et de chauffage à reflux figurent au tableau 2 ci-après.

b) Pour préparer l'aérogel AG1, on a laissé la dispersion au repos pour permettre une sédimentation des particules du gel G1. On a éliminé le dispersant surnageant et l'on a placé la poudre humide obtenue dans une étuve à 70° C pendant 2 heures pour sécher ces microparticules.

20 c) Pour préparer le carbone poreux C1, on a pyrolysé sous azote à 800° C l'aérogel AG1 pour obtenir des microsphères.

2) Préparation de la composition gélifiée et réticulée G2, de l'aérogel AG2 et du carbone poreux C2 :

25

a) Pour préparer le gel G2, on a dans un premier temps d'abord solubilisé le résorcinol dans le formaldéhyde. On y a ensuite ajouté la solution de carbonate de calcium et l'additif constitué d'une solution de poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) à 35 % en les agitant pendant 15
30 minutes. Le pH du mélange obtenu était de 6,5.

Dans un deuxième temps, on a pré-polymérisé le mélange non visqueux dans un réacteur plongé dans un bain d'huile à 45° C pendant

45 minutes. On a ensuite placé le mélange formé dans un réfrigérateur à 4° C pendant 24 heures. Puis on a dilué dans de l'eau le pré-polymère formé. On a ensuite chauffé à reflux le mélange obtenu pour permettre une polymérisation complète (réticulation) du gel RF. On a alors obtenu une dispersion aqueuse de microparticules du gel G2 réticulé. Les conditions de dilution et de chauffage à reflux sont répertoriées au tableau 2.

b) Pour préparer l'aérogel AG2, on a laissé la dispersion au repos pour permettre une sédimentation des particules du gel G2. On a éliminé le dispersant surnageant et l'on a placé la poudre humide obtenue dans une étuve à 90° C pendant 12 heures pour sécher ces microparticules.

c) Pour préparer le carbone poreux C2, on a pyrolysé sous azote à 800° C l'aérogel AG2 pour obtenir des microsphères.

3) Préparation de la composition gélifiée et réticulée G3, de l'aérogel AG3 et du carbone poreux C3 :

a) Pour préparer le gel G3, on a dans un premier temps d'abord solubilisé le résorcinol dans l'eau. On y a ensuite ajouté l'additif constitué d'une solution de poly(chlorure de diallyldiméthylammonium) à 35 % puis le formaldéhyde et enfin le catalyseur HCl. On a ensuite agité le mélange pendant 15 minutes. Le pH du mélange obtenu était de 1,8.

Dans un deuxième temps, on a pré-polymérisé le mélange non visqueux dans un réacteur plongé dans un bain d'huile à 70° C pendant 45 minutes. On a ensuite placé le mélange formé dans un réfrigérateur à 4° C pendant 24 heures. Puis on a dilué dans de l'eau le pré-polymère formé. On a ensuite chauffé à reflux le mélange obtenu pour permettre une polymérisation complète (réticulation) du gel RF. On a alors obtenu une dispersion aqueuse de microparticules du gel G3 réticulé. Les conditions de dilution et de chauffage à reflux sont répertoriées au tableau 2.

b) Pour préparer l'aérogel AG3, on a laissé la dispersion au repos pour permettre une sédimentation des microparticules du gel G3. On a

éliminé le dispersant surnageant et l'on a placé la poudre humide obtenue dans une étuve à 90° C pendant 12 heures pour sécher ces microparticules.

c) Pour préparer le carbone poreux C3, on a pyrolysé sous azote à 800° C l'aérogel AG3 pour obtenir des microsphères.

5

Tableau 1 :

	G1	G2	G3	G0
Résorcinol R	188,7 g	188,7 g	96 g	10 g
Eau W	-	-	1920 g	-
Formaldéhyde F à 37 % dans l'eau	281,6 g	281,6 g	141,54 g	18,43 g
Catalyseur C (Na ₂ CO ₃)	10,9 g	10,9 g	-	0,91 g
Catalyseur C (HCl)	-	-	27 g	-
Polyélectrolyte P (à 35 % en poids dans l'eau)	29,6 g	29,6	15 g	197,43 g
R/W (g/g)	1,13	1,13	0,048	0,072
R/F (mol/mol)	0,5	0,5	0,5	0,4
R/C (mol/mol)	174	174	33	111
P/R (g/g)	0,055	0,055	0,055	6,91

Tableau 2 :

10

	G1	G2	G3
Concentration massique du gel (%)	25	20	20
Température du gel lors de la dilution (° C)	15	15	15
Température de l'eau lors de la dilution (° C)	25	25	25
pH de l'eau	7	7	7
Température du reflux (° C)	90	100	100
durée du reflux (h)	2	1	1
Vitesse d'agitation (tours / min.)	500	500	500

Pour chaque gel G0-G3, aérogel AG0-AG3 et carbone poreux C0-C3 obtenus, on a mesuré les granulométries médianes en volume par un granulomètre à diffraction laser par voie liquide de dénomination MasterSizer 3000. Le tableau 3 suivant donne les valeurs de ces granulométries ainsi mesurées.

Tableau 3 :

	G1 AG1 C1	G2 AG2 C2	G3 AG3 C3	G0 AG0 C0
Granulométrie médiane en volume du pré-polymère dispersé dont est issu chaque gel (μm)	12	13	0,35	N/A
Granulométrie médiane en volume de chaque aérogel (μm)	64	-	57	N/A
Granulométrie médiane en volume de chaque carbone poreux (μm)	50	68	-	30

Ces mesures montrent notamment que les aérogels AG1 et AG3 et les carbones poreux C1 et C2 selon l'invention sont sous la forme de microparticules de taille moyenne en volume comprise entre 50 μm et 70 μm .

On a en outre caractérisé chaque aérogel organique AG0-AG3 et chaque carbone poreux C0-C3 obtenu par la technique de manométrie d'adsorption d'azote à 77 K au moyen d'appareils TRISTAR 3020 et ASAP 2020 de la société Micromeritics. Les résultats de surfaces spécifiques (respectivement totale, microporeuse et mésoporeuse) et de volumes poreux (respectivement total et microporeux) sont présentés dans le tableau 4 ci-après.

Tableau 4 :

	C1	C2	C3	C0
Surface spécifique totale (m ² /g)	532	620	620	4
Surface spécifique microporeuse (m ² /g)	470	570	520	N/A
Surface spécifique mésoporeuse (m ² /g)	62	50	100	N/A
Volume poreux (cm ³ /g)	0,27	0,25	0,30	0,0009
Volume microporeux (cm ³ /g)	0,18	0,22	0,20	N/A

5 Ces résultats montrent que les aérogels organiques AG1-AG3 et les carbones poreux C1-C3 selon l'invention présentent chacun, en dépit de la dispersion aqueuse utilisée, une surface spécifique (supérieure à 500, voire à 600 m²/g) et un volume poreux suffisamment élevés pour être incorporés à des électrodes de supercondensateur, avec une fraction microporeuse
10 supérieure à 80 %, voire à 90 % pour cette surface spécifique et supérieure à 60 %, voire à 80 % pour ce volume poreux. Contrairement à cela, la Demanderesse a vérifié que le carbone poreux C0 selon l'essai « témoin » dudit article présente une surface spécifique beaucoup trop faible pour être utilisable comme matière active d'une électrode de supercondensateur.

15

On par ailleurs réalisé des électrodes de carbone E1, E2, E3 respectivement à partir des carbones poreux C1, C2, C3. Pour cela, on a mélangé avec de l'eau des liants, des charges conductrices, différents additifs et ces microsphères de chaque carbone poreux selon la méthode décrite à
20 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 de l'électrode 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
5 contenant l'électrolyte aqueux (LiNO_3 , 5M) et pilotée par un potentiostat/galvanostat « Bio-Logic VMP3 » via une interface à trois électrodes. La première électrode correspond à l'électrode de travail, la seconde forme la contre-électrode et l'électrode de référence est au calomel.

On a mesuré cette capacité en soumettant le système à des
10 cycles de charge-décharge à un courant constant I de 1 A/g. Le potentiel évoluant de façon linéaire avec la charge véhiculée, on a déduit la capacité du système supercapacitif des pentes p à la charge et à la décharge. La capacité spécifique de l'électrode E2 ainsi mesurée était de 90 F/g.

15 On a enfin mesuré la conductivité thermique de l'aérogel pulvérulent AG3 obtenu selon l'invention à 22° C avec un conductivimètre de Neotim selon la technique du fil chaud, et cette conductivité ainsi mesurée était de $30 \text{ mW.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

REVENDEICATIONS

- 1) Composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée apte à former un aérogel organique non monolithique par séchage, la composition étant à base d'une résine issue au moins en partie d'une polycondensation de polyhydroxybenzène(s) R et de formaldéhyde(s) F et comprenant au moins un polyélectrolyte cationique hydrosoluble P, caractérisée en ce que la composition est formée d'une dispersion aqueuse de microparticules d'un gel physique rhéofluidifiant réticulé en milieu aqueux.
- 2) Composition gélifiée, réticulée et non séchée selon la revendication 1, caractérisée en ce que lesdites microparticules présentent une granulométrie médiane en volume, mesurée par un granulomètre à diffraction laser en milieu liquide, qui est comprise entre 1 μm et 100 μm .
- 3) Composition gélifiée, réticulée et non séchée selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la fraction massique dudit gel dans ladite dispersion aqueuse est comprise entre 10 % et 40 %.
- 4) Composition gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le ratio massique P/R est inférieur à 0,5 et est de préférence compris entre 0,01 et 0,1.
- 5) Composition gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit gel est un pré-polymère précipité qui est le produit d'une réaction de pré-polymérisation et de précipitation d'une solution aqueuse de(s) polyhydroxybenzène(s) R, de(s) formaldéhyde(s) F, dudit au moins un polyélectrolyte cationique P et d'un catalyseur C acide ou basique dans un solvant aqueux W, la composition étant dépourvue de tout solvant organique.

6) Composition gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ledit au moins un polyélectrolyte cationique hydrosoluble P est un polymère organique choisi dans le groupe constitué par les sels d'ammonium quaternaire, le
5 poly(chlorure de vinylpyridinium), la poly(éthylène imine), la poly(vinyl pyridine), le poly(chlorhydrate d'allylamine), le poly(chlorure de triméthylammonium éthylméthacrylate), le poly(acrylamide-co-chlorure de diméthylammonium) et leurs mélanges, et est de préférence un sel
10 comportant des unités issues d'un ammonium quaternaire choisi parmi les poly(halogénure de diallyldiméthylammonium).

7) Aérogel organique non monolithique issu d'un séchage d'une composition gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'aérogel est formé d'une
15 poudre desdites microparticules séchées par un chauffage en étuve, lesdites microparticules séchées présentant une granulométrie médiane en volume, mesurée par un granulomètre à diffraction laser en milieu liquide, qui est comprise entre 10 μm et 80 μm .

20 8) Aérogel organique selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'aérogel présente une surface spécifique et un volume poreux qui sont tous deux majoritairement microporeux, de préférence à plus de 60 %.

9) Aérogel organique selon la revendication 7 ou 8,
25 caractérisé en ce qu'il présente une conductivité thermique inférieure ou égale à 40 $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

10) Carbone poreux non monolithique issu d'une pyrolyse d'un aérogel organique selon une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce
30 que le carbone poreux est formé d'une poudre de microsphères présentant une granulométrie médiane en volume, mesurée par un granulomètre à

diffraction laser en milieu liquide, qui est comprise entre 10 μm et 80 μm et de préférence entre 10 μm et 20 μm .

11) Carbone poreux selon la revendication 10, caractérisé en ce que le carbone poreux présente :

- une surface spécifique totale égale ou supérieure à 500 m^2/g , dont une surface spécifique microporeuse supérieure à 400 m^2/g et une surface spécifique mésoporeuse inférieure à 200 m^2/g , et/ou
- un volume poreux égal ou supérieur à 0,25 cm^3/g , dont un volume microporeux supérieur à 0,15 cm^3/g .

12) Electrode utilisable pour équiper une cellule de supercondensateur en étant immergée dans un électrolyte ionique aqueux, l'électrode recouvrant un collecteur de courant métallique, caractérisée en ce que l'électrode comprend à titre de matière active un carbone poreux non monolithique selon la revendication 10 ou 11 et présente une épaisseur inférieure à 200 μm , et de préférence en ce que l'électrode présente une géométrie enroulée autour d'un axe par exemple sensiblement cylindrique.

13) Procédé de préparation d'une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le procédé comprend successivement :

a) une dissolution dans un solvant aqueux W desdits polyhydroxybenzène(s) R et formaldéhyde(s) F, en présence dudit au moins un polyélectrolyte cationique P et d'un catalyseur C acide ou basique, pour l'obtention d'une solution aqueuse,

b) une pré-polymérisation jusqu'à précipitation de la solution obtenue en a) pour l'obtention d'un pré-polymère précipité formant ledit gel physique rhéofluidifiant, de préférence mise en œuvre dans un bain d'huile à une température supérieure à 40° C et par exemple comprise entre 45° C et 70° C,

c) un refroidissement optionnel dudit pré-polymère, de préférence à une température inférieure à 20° C,

d) une dilution dudit pré-polymère dans ledit solvant aqueux pour former ladite dispersion aqueuse de microparticules dudit gel, et

5 e) une réticulation dudit prépolymère en dispersion aqueuse par un chauffage de ladite dispersion.

14) Procédé de préparation d'une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée selon la revendication 13,
10 caractérisé en ce que l'on utilise à l'étape a) ledit au moins un polyélectrolyte cationique P et le(s)dit(s) polyhydroxybenzène(s) R selon un ratio massique P/R inférieur à 0,5 et de préférence compris entre 0,01 et 0,1.

15) Procédé de préparation d'une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée selon la revendication 13 ou 14,
15 caractérisé en ce que l'on met en œuvre l'étape d) à une température comprise entre 10° C et 30° C et selon une fraction massique dudit pré-polymère dans ladite dispersion aqueuse comprise entre 10 % et 40 % et de préférence comprise entre 15 % et 30 %.

20

16) Procédé de préparation d'une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que l'on met en œuvre le chauffage de l'étape e) à reflux, pendant au moins 1 heure sous agitation et à une température
25 comprise entre 80° C et 110° C, pour polymériser complètement ledit gel.

17) Procédé de préparation d'une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le procédé comprend après l'étape e) une étape f)
30 de séparation appliquée à ladite dispersion aqueuse dudit pré-polymère réticulé comprenant une sédimentation et une élimination de l'eau surnageante de la dispersion, ou bien une filtration de ladite dispersion.

18) Procédé de préparation d'une composition polymérique aqueuse gélifiée, réticulée et non séchée selon une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le procédé est dépourvu de toute utilisation d'un
5 solvant organique, de toute étape d'obtention d'un gel monolithique et de toute étape de broyage d'un gel monolithique.

19) Procédé de préparation d'un aérogel organique non monolithique selon une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'on
10 sèche ladite composition gélifiée, réticulée et non séchée par un chauffage en étuve sans échange de solvant ni séchage par un fluide supercritique.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B31/00 C01B31/02 H01G9/04 C08J3/075
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B H01G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	T Yamamoto ET AL: "P reparation and characterization of carbon cryogel microspheres", Carbon, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 1345-1351, XP055155428, Retrieved from the Internet: URL:http://ac.els-cdn.com/S000862230100294 9/1-s2.0-S0008622301002949-main.pdf?_tid=4 51e0356-76e6-11e4-981a-00000aacb361&acdnat =1417169390_56f9e382d3f3ffc6f5a935bea88427 2d [retrieved on 2014-11-27]	7-12
Y	column II, line 22 - column X, line 7; figure 1(a); table 2 ----- -/--	1-6, 13-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2014

Date of mailing of the international search report

15/12/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050827

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZULAMITA ZAPATA-BENABITHE ET AL: "Carbon Xerogel Microspheres and Monoliths from Resorcinol-Formaldehyde Mixtures with Varying Dilution Ratios: Preparation, Surface Characteristics, and Electrochemical Double-Layer Capacitances", LANGMUIR, vol. 29, no. 20, 21 May 2013 (2013-05-21), pages 6166-6173, XP055154936, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la4007422	10-12
A	column III, lines 14-59	1-9, 13-19
Y	----- BRUNO M M ET AL: "A novel way to maintain resorcinol-formaldehyde porosity during drying: Stabilization of the sol-gel nanostructure using a cationic polyelectrolyte", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 362, no. 1-3, 5 June 2010 (2010-06-05), pages 28-32, XP027046589, ISSN: 0927-7757 [retrieved on 2010-05-12]	1-6, 13-19
A	column III, lines 10-28	7-12
A	----- JUAN BALACH ET AL: "Electrostatic self-assembly of hierarchical porous carbon microparticles", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 199, 9 October 2011 (2011-10-09), pages 386-394, XP028117041, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.10.029 [retrieved on 2011-10-14] column III, lines 5-27	1-19
A	----- JUAN BALACH ET AL: "Facile preparation of hierarchical porous carbons with tailored pore size obtained using a cationic polyelectrolyte as a soft template", COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, vol. 415, 1 December 2012 (2012-12-01), pages 343-348, XP055155237, ISSN: 0927-7757, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.10.016 column III, line 64 - column VI, line 36; table 1 ----- -/--	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/050827

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WU D ET AL: "Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 351, no. 10-11, 15 April 2005 (2005-04-15), pages 915-921, XP027660751, ISSN: 0022-3093 [retrieved on 2005-04-15] column III, line 30 - column IV, line 15 -----	1-19
A	BRUNO M M ET AL: "Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 358, no. 1-3, 5 April 2010 (2010-04-05), pages 13-20, XP026917493, ISSN: 0927-7757, DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2010.01.017 [retrieved on 2010-01-15] column III, line 45 - column IV, line 40 -----	1-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050827

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B31/00 C01B31/02 H01G9/04 C08J3/075 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B H01G C08J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	T Yamamoto ET AL: "P reparation and characterization of carbon cryogel microspheres", Carbon, 1 janvier 2002 (2002-01-01), pages 1345-1351, XP055155428, Extrait de l'Internet: URL:http://ac.els-cdn.com/S000862230100294 9/1-s2.0-S0008622301002949-main.pdf?_tid=4 51e0356-76e6-11e4-981a-00000aacb361&acdnat =1417169390_56f9e382d3f3ffc6f5a935bea88427 2d [extrait le 2014-11-27]	7-12
Y	colonne II, ligne 22 - colonne X, ligne 7; figure 1(a); tableau 2 ----- -/--	1-6, 13-19
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 28 novembre 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 15/12/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Lecerf, Nicolas

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ZULAMITA ZAPATA-BENABITHE ET AL: "Carbon Xerogel Microspheres and Monoliths from Resorcinol-Formaldehyde Mixtures with Varying Dilution Ratios: Preparation, Surface Characteristics, and Electrochemical Double-Layer Capacitances", LANGMUIR, vol. 29, no. 20, 21 mai 2013 (2013-05-21), pages 6166-6173, XP055154936, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la4007422	10-12
A	colonne III, ligne 14-59	1-9, 13-19
Y	----- BRUNO M M ET AL: "A novel way to maintain resorcinol-formaldehyde porosity during drying: Stabilization of the sol-gel nanostructure using a cationic polyelectrolyte", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 362, no. 1-3, 5 juin 2010 (2010-06-05), pages 28-32, XP027046589, ISSN: 0927-7757 [extrait le 2010-05-12]	1-6, 13-19
A	colonne III, ligne 10-28	7-12
A	----- JUAN BALACH ET AL: "Electrostatic self-assembly of hierarchical porous carbon microparticles", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 199, 9 octobre 2011 (2011-10-09), pages 386-394, XP028117041, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2011.10.029 [extrait le 2011-10-14]	1-19
A	----- JUAN BALACH ET AL: "Facile preparation of hierarchical porous carbons with tailored pore size obtained using a cationic polyelectrolyte as a soft template", COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, vol. 415, 1 décembre 2012 (2012-12-01), pages 343-348, XP055155237, ISSN: 0927-7757, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.10.016 colonne III, ligne 64 - colonne VI, ligne 36; tableau 1 ----- -/--	1-19

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WU D ET AL: "Low-density organic and carbon aerogels from the sol-gel polymerization of phenol with formaldehyde", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 351, no. 10-11, 15 avril 2005 (2005-04-15), pages 915-921, XP027660751, ISSN: 0022-3093 [extrait le 2005-04-15] colonne III, ligne 30 - colonne IV, ligne 15 -----	1-19
A	BRUNO M M ET AL: "Characterization of monolithic porous carbon prepared from resorcinol/formaldehyde gels with cationic surfactant", COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 358, no. 1-3, 5 avril 2010 (2010-04-05), pages 13-20, XP026917493, ISSN: 0927-7757, DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2010.01.017 [extrait le 2010-01-15] colonne III, ligne 45 - colonne IV, ligne 40 -----	1-19