



- (51) Classification internationale des brevets :
H01G 9/058 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/050837
- (22) Date de dépôt international :
17 avril 2012 (17.04.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1155048 9 juin 2011 (09.06.2011) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : **BATS-CAP** [FR/FR]; Odet, F-29500 Ergue-Gaberic (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). **UNIVERSITE FRANÇOIS-RABELAIS** [FR/FR]; 3 rue des Tanneurs, BP 4103, F-37041 Tours (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **ANOUTI, Mériem** [FR/FR]; 57 rue du Dr Boivin, F-37550 Saint Avertin (FR). **LEMORDANT, Daniel** [FR/FR]; 3 route de

Monnaie, F-37210 Vouvray (FR). **LOTA, Grzegorz** [PL/PL]; ul Keplera 6B/61, PL-60-158 Poznan (PL). **DE-CAUX-MOUEZA, Céline** [FR/FR]; 29bis rue Eugène Faugouin, F-45000 Orléans (FR). **RAYMUNDO-PINE-RO, Encarnacion** [ES/FR]; 109 rue Guy de Maupassant, F-45 100 Orléans (FR). **BEGUIN, François** [FR/FR]; 230 rue Lorette, F-45 160 Olivet (FR). **AZAIS, Philippe** [FR/FR]; 12 avenue de l'Europe, F-38120 Saint-Egreve (FR).

(74) Mandataires : **GOULARD, Sophie** et al; Cabinet Sueur & L'Helgoualch, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, F-92340 Bourg-la-Reine (FR).

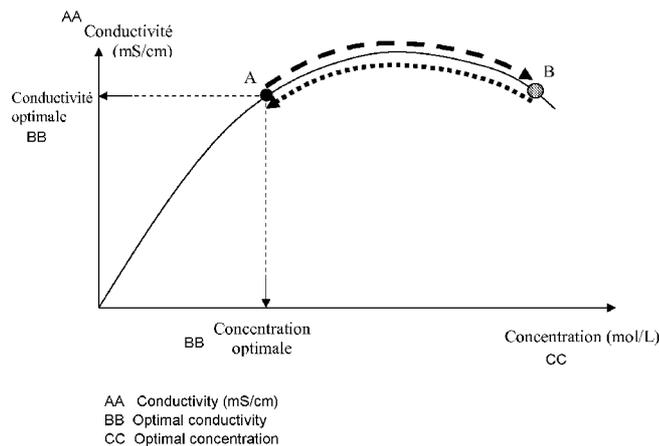
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR ASSEMBLING A HYBRID LITHIUM SUPERCAPACITOR

(54) Titre : PROCEDE D'ASSEMBLAGE D'UN SUPERCONDENSATEUR HYBRIDE AU LITHIUM

FIGURE 1



(57) Abstract : The invention relates to a method for developing a hybrid supercapacitor, said method including: at least a step of assembling together a négative élektrode, made of at least one non-porous carbon material, and a positive élektrode, made of at least one porous carbon material, said élektrodes being separated from each other by means of at least one separator impregnated with a liquid élektrolyte containing at least one lithium salt dissolved in at least one solvent; and then at least one first charging step, wherein said method is characterized in that: a) the lithium-ion concentration in the liquid élektrolyte, before the first charging step, is greater than or equal to 1.6 mol/L; b) at least 50 wt % of the lithium salt of the liquid élektrolyte contains a salt selected from among LiTFSI and the derivatives thereof; c) at least 80 vol % of the solvent of the liquid élektrolyte contains a solvent selected from among cyclic alkyl carbonates, acyclic alkyl carbonates, lactones, esters, oxalanes, and the mixtures thereof, it being understood that at least 20 vol % of said solvent contains ethylene carbonate; d) the porous carbon material of the positive élektrode is selected from among materials, the mean size of the pores of which is greater than 0.7 nm and which has a specific surface area of more than 700 m²/g; e) the non-porous carbon material of the négative élektrode is selected from among materials capable of inserting

[Suite sur la page suivante]



(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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

lithium ions and having a specific surface area of no more than 150 m²/g; and f) after the assembly step, the charging of said supercapacitor is carried out in a plurality of consecutive charging steps up to a maximum voltage (U_{max}) of between 4 and 5 volts, the current density varying from 10 mA/g to 400 mA/g. Each charging step is separated from the following charging step by an intermediate step of self-discharge or discharge at a current lower than 5 mA/g.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé d'élaboration d'un supercondensateur hybride, ledit procédé comprenant au moins une étape d'assemblage d'une électrode négative à base d'au moins un matériau carboné non poreux et d'une électrode positive à base d'au moins un matériau carboné poreux, lesdites électrodes étant séparées l'une de l'autre au moyen d'un séparateur imprégné d'un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium en solution dans au moins un solvant, puis au moins une première étape de charge, ledit procédé étant caractérisé en ce que : · a) la concentration en lithium ionique au sein de l'électrolyte liquide avant la première étape de charge est supérieure ou égale à 1,6 mol/L, · b) le sel de lithium de l'électrolyte liquide comprend au moins 50% en masse d'un sel choisi parmi le LiTFSI et ses dérivés; · c) le solvant de l'électrolyte liquide comprend au moins 80% en volume d'un solvant choisi parmi les alkylcarbonates cycliques, les alkylcarbonates acycliques, les lactones, les esters, les oxalanes et leurs mélanges; étant entendu que ledit solvant comprend au moins 20 % en volume d'éthylène carbonate; · d) le matériau carboné poreux de l'électrode positive est choisi parmi les matériaux dans lesquels la dimension moyenne des pores est supérieure à 0,7 nm et ayant une surface spécifique supérieure à 700 m²/g; · e) le matériau carboné non poreux de l'électrode négative est choisi parmi les matériaux aptes à intercaler/insérer les ions lithium et ayant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m²/g; · f) après l'étape d'assemblage, la charge dudit supercondensateur est réalisée en plusieurs étapes de charge successives jusqu'à une tension maximale (U_{max}) comprise entre 4 et 5 Volts et à une densité de courant variant de 10 mA/g à 400 mA/g; chaque étape de charge étant séparée de l'étape de charge suivante par une étape intermédiaire d'auto décharge ou de décharge à un courant inférieur à 5 mA/g.

PROCEDE D'ASSEMBLAGE D'UN SYSTEME ELECTROCHIMIQUE HYBRIDE

La présente invention est relative à un procédé d'assemblage d'un système électrochimique hybride.

5 II est connu, dans l'art antérieur, qu'un supercondensateur hybride, combinant les principes de stockage d'une batterie secondaire lithium-ion et d'un condensateur à double couche électrochimique (EDLC) possède une densité d'énergie plus élevée, généralement de l'ordre de 7 Wh.kg^{-1} , qu'un EDLC standard. Une cellule symétrique d'un EDLC standard est composée de deux électrodes
10 capacitives identiques. La différence de potentiel d'une telle cellule non chargée est de 0 V, et elle augmente linéairement avec le temps au cours de la charge galvanostatique de la cellule. Lors de la charge, le potentiel de l'électrode positive augmente linéairement et le potentiel de l'électrode négative diminue linéairement. Au cours de la décharge, la tension de cellule diminue linéairement. Les EDLC
15 symétriques industriels fonctionnant en milieu organique ont habituellement une tension nominale de l'ordre de 2,7 V. *A contrario*, l'électrode de type batterie au lithium est caractérisée par un potentiel quasiment constant au cours de la charge et de la décharge du système. Afin d'accroître la tension de fonctionnement d'un supercondensateur, il est possible de remplacer l'électrode négative d'un EDLC par
20 une électrode carbonée de type « batterie lithium ».

Les problèmes principaux à résoudre dans ce type de supercondensateur hybride sont la formation de la couche de passivation et l'intercalation/insertion du lithium dans l'électrode négative. Dans un premier temps, la passivation de
25 l'électrode négative permet la formation, sur cette électrode, d'une couche intermédiaire au cours d'un premier cycle de charge particulier. En présence de cette couche de passivation, les ions lithium sont désolvatés avant de s'intercaler/insérer dans l'électrode négative. La présence d'une couche de passivation bien formée permet d'éviter l'exfoliation de l'électrode négative en carbone au cours du cyclage du système. Le lithium est intercalé/inséré dans
30 l'électrode négative jusqu'à atteindre une composition $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$. Ainsi, le potentiel de l'électrode négative reste relativement stable au cours des charges/décharges successives du supercondensateur hybride.

Dans l'état de la technique, différentes solutions sont habituellement retenues pour réaliser la couche de passivation et intercaler/insérer une quantité
35 suffisante d'ions lithium dans l'électrode négative :

i) utiliser une source de lithium métallique pour éviter d'appauvrir l'électrolyte comme décrit par exemple dans la demande de brevet EP-A1-1 400 996 ;

5 ii) réaliser l'intercalation/insertion *ex-situ* du lithium dans le matériau actif d'électrode par exemple par broyage réactif ;

10 iii) saturer les fonctions de surface de l'électrode positive en carbone activé au moyen d'une solution électrolytique contenant des ions lithium, par exemple au moyen d'une solution aqueuse de LiOH comme proposé dans la demande de brevet JP 2008-177263. Le lithium contenu dans l'électrode positive permet ensuite de réaliser l'intercalation/insertion dans l'électrode négative sans appauvrissement de l'électrolyte.

15 L'inconvénient de l'utilisation de lithium métallique est qu'elle est particulièrement onéreuse et contraignante industriellement. De plus, en présence de solvant organique, le lithium métallique peut donner naissance à un emballement thermique, et donc poser des problèmes de sécurité.

La réalisation *ex-situ* d'un composé d'intercalation/insertion du lithium est également problématique : le matériau doit ensuite pouvoir être manipulé en vue de la fabrication du système de stockage d'énergie. Or, il est connu que ces matériaux sont particulièrement réactifs vis-à-vis de l'oxygène, de l'eau et de l'azote.

20 Ces trois solutions ne sont donc pas économiquement et/ou techniquement satisfaisantes.

25 On connaît également de la publication « High-energy density graphite/AC capacitor in organic electrolyte » (V. Khomenko, E. Raymundo-Pinero et F. Béguin), parue dans le Journal of Power Sources 177 (2008) 643-651, un procédé d'assemblage d'un supercondensateur hybride, c'est-à-dire d'un système électrochimique de stockage d'énergie comportant d'une part une électrode négative à base de carbone non poreux ou peu poreux (graphite, par exemple), ladite électrode étant une électrode classiquement utilisée comme anode dans les batteries au lithium, et d'autre part une électrode positive typiquement utilisée dans
30 les condensateurs à double couche électrochimique, c'est-à-dire à base de carbone nanoporeux, dans laquelle l'intercalation/insertion du lithium à l'électrode négative est réalisée à l'aide du sel de lithium se trouvant dans l'électrolyte. Toutefois, les cellules utilisées sont des cellules de laboratoire offrant un réservoir d'électrolyte suffisamment important pour que lors de l'intercalation/insertion du lithium dans
35 l'électrode négative, la conductivité et la composition de l'électrolyte restent inchangées. Dans le cas de systèmes plus compacts, le volume d'électrolyte est

limité et l'intercalation/insertion du lithium dans l'électrode négative appauvrit l'électrolyte, ce qui engendre une baisse des performances du système.

Les inventeurs ont mis au point un supercondensateur hybride permettant de surmonter les inconvénients de l'état de la technique.

5 En particulier, les inconvénients des solutions proposées dans l'art antérieur sont surmontés, selon le procédé conforme à la présente invention, en utilisant comme dans la dernière publication citée le sel de lithium de l'électrolyte pour réaliser l'intercalation/insertion du lithium à l'électrode négative mais en accroissant fortement la concentration en ions lithium de l'électrolyte pour ensuite
10 accepter un appauvrissement. L'appauvrissement en ions ayant un impact sur la conductivité, la quantité et la concentration d'électrolyte sont choisies pour permettre d'accepter cet appauvrissement tout en conservant une conductivité de l'électrolyte compatible avec un système puissant de stockage de l'énergie. Une partie des ions Li^+ contenus dans l'électrolyte est utilisée pour former la couche de
15 passivation et le composé d'intercalation/insertion $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$ à l'électrode négative

Cette invention n'a pas été envisagée auparavant par l'homme du métier, qui n'a jamais été incité à s'engager dans cette voie, notamment car il n'est pas évident d'obtenir une concentration suffisamment forte en ions Li^+ avec un électrolyte classique (par exemple avec le composé ionique classique LiPF_6 , les solvants
20 d'électrolytes classiques sont saturés dans des conditions normales à environ 1,5 mol/L, ce qui est une concentration trop faible pour que l'appauvrissement de la solution soit acceptable en termes de conductivité et de quantité d'ions présents dans la solution.

La présente invention a donc pour objet un procédé d'élaboration d'un
25 supercondensateur hybride, ledit procédé comprenant au moins une étape d'assemblage d'une électrode négative à base d'au moins un matériau carboné non poreux et d'une électrode positive à base d'au moins un matériau carboné poreux, lesdites électrodes étant séparées l'une de l'autre au moyen d'un séparateur imprégné d'un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium en
30 solution dans au moins un solvant, puis au moins une première étape de charge, ledit procédé étant caractérisé en ce que :

a) la concentration en lithium ionique au sein de l'électrolyte liquide avant la première étape de charge est supérieure ou égale à 1,6 mol/L,

b) le sel de lithium de l'électrolyte liquide comprend au moins 50% en
35 masse d'un sel choisi parmi le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium

(LiTFSI) et ses dérivés tels que le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI) et le bis(pentafluorométhylsulfonyl)imide de lithium (LiBETI) ;

c) le solvant de l'électrolyte liquide comprend au moins 80% en volume d'un solvant choisi parmi les alkylcarbonates cycliques notamment choisis parmi l'éthylènegarbonate (EC) et le propylènegarbonate (PC), les alkylcarbonates acycliques notamment choisis parmi le diméthylcarbonate (DMC), le diéthylcarbonate (DEC) et le méthyl-isopropyl carbonate (MiPC), les lactones (telles que les beta- et gamma-lactones et les caprolactones), les esters comme l'acétate d'éthyle et l'éthylbutyrate (EB), les oxalanes comme le diméthoxyéthane (DME), et leurs mélanges ; étant entendu que ledit solvant comprend au moins 20 % en volume d'éthylènegarbonate ;

d) le matériau carboné poreux de l'électrode positive est choisi parmi les matériaux dans lesquels la dimension moyenne des pores est supérieure à 0,7 nm et ayant une surface spécifique supérieure à 700 m²/g, notamment variant de 700 à 2000 m²/g environ (méthode B.E.T) ;

e) le matériau carboné non poreux de l'électrode négative est choisi parmi les matériaux aptes à intercaler/insérer les ions lithium et ayant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m²/g ; notamment 80 m²/g ;

f) après l'étape d'assemblage, la charge dudit supercondensateur est réalisée en plusieurs étapes de charge successives jusqu'à une tension maximale (U_{max}) comprise entre 4 et 5 Volts et à une densité de courant variant de 10 mA/g à 400 mA/g ; chaque étape de charge étant séparée de l'étape de charge suivante par une étape intermédiaire d'autodécharge ou de décharge à un courant inférieur à 5 mA/g.

Dans un mode de réalisation préférentiel, les étapes de charge successives sont d'ailleurs séparées par des étapes d'autodécharge.

Selon l'invention, l'ensemble des étapes de charge successives et des étapes d'autodécharge ou de décharge à faible courant (également appelées étapes de relaxation) de l'étape f) est appelé cycle de formation. Selon le procédé conforme à la présente invention, le cycle de formation conduit à la formation de la couche de passivation et à l'intercalation/insertion des ions lithium dans l'électrode négative. Les étapes de charges successives conduisent à la consommation des ions lithium contenus dans l'électrolyte et à une diminution de sa concentration.

On choisit d'effectuer plusieurs étapes successives de décharge à très faible courant ou en autodécharge de manière à pouvoir atteindre un temps total de charge permettant l'intercalation/insertion du lithium dans l'électrode négative. Dans le

cas particulier du graphite, l'intercalation du lithium conduit à la formation du composé d'intercalation $\text{Li}_{\sim 0.5}\text{C}_6$. Ainsi, lorsque le supercondensateur est en fonctionnement, le potentiel de l'électrode négative reste relativement stable.

La figure 1 annexée représente l'évolution de la conductivité (mS/cm) en fonction de la concentration (mol/L) d'un électrolyte liquide renfermant du LiTFSI dans un mélange EC/DMC (1/1, v/v) au cours du processus de stockage d'énergie dans un supercondensateur conforme à l'invention. Cette figure montre que la concentration en ions lithium de l'électrolyte est choisie comme très élevée (point B) par rapport à la concentration optimale (point A). Les cycles de charge/relaxation de l'étape f) permettent la formation de la couche de passivation et d'intercaler/insérer les ions lithium dans l'électrode négative. Ces cycles entraînent une diminution de la concentration de l'électrolyte jusqu'au point A (optimal). On peut ainsi, grâce au procédé conforme à l'invention, obtenir un supercondensateur qui fonctionne correctement et dont les performances ne se dégradent pas, tout en supportant une différence de potentiel importante, notamment supérieure à 4 V. Ainsi, à la fin de l'étape de formation, la quantité d'ions lithium intercalée dans l'électrode négative est suffisante pour permettre que le potentiel du système reste relativement constant au cours de son fonctionnement. Le procédé conforme à l'invention permet d'accéder à des supercondensateurs ayant une densité d'énergie bien plus importante que les supercondensateurs à double couche électrochimique de l'état de la technique.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la concentration en lithium ionique au sein de l'électrolyte liquide avant la première étape de charge est supérieure ou égale à 2,0 mol/L environ.

Egalement selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'électrolyte liquide est choisi parmi les couples sel de lithium/solvant(s) suivants :

- i) LiTFSI / mélange EC/DMC (1/1 ; v/v) ;
- ii) LiFSI / mélange EC/DMC (1/1 ; v/v);
- iii) LiBETI / mélange EC/DMC (1/1 ; v/v);
- iv) LiTFSI / mélange EC/EB/DMC (1/1/3 ; v/v/v),
- v) LiTFSI / mélange EC/MiPC/DMC (2/1/3/ ; v/v/v) ;
- vi) LITFSL mélange EC/DME (1/2 ; v/v).

De façon classique, le composé ionique lithié (composé qui dans un solvant se dissocie pour former des ions Li^+), et le solvant sont choisis de sorte que l'électrolyte ait un produit de Walden le plus élevé possible à la température de

mise en présence (notamment 20°C à 25°C). Le produit de Walden $\Lambda\eta$ est le produit de la viscosité (η en mPa.s) par la conductivité molaire du composé ($A=G/C$ en $\text{mS.cm}^{-1} \cdot \text{mol.L}^{-1}$). Le tableau 1 ci-après présente le produit de Walden pour différents électrolytes liquides à base de LiTFSI utilisables selon le procédé de l'invention, comparativement à celui d'un électrolyte liquide à base de LiPF_6 seul dans un mélange de solvants déjà connu :

TABLEAU 1

Sel : LiTFSI	Conductivité à 20°C	Viscosité à 25°C	$\Lambda\eta$
EC/DMC	9,3	3,52	32,7
EC/EB/3DMC	9,08	3,58	32,5
2EC/MiPC/3DMC	9,83	3,46	34,0
EC/2DME	18,1	3,0	54,3
EC/DEC	6,8	3,25	22,1
EC/PC/3DMC	8	3,56	28,5
Sel : LiPF_6	Conductivité à 20°C	Viscosité à 25°C	$\Lambda\eta$
EC/DMC	11,20	3,50	39,2
EC/PC/3DMC	10,58	3,56	37,6

N.B. : Dans ce tableau, les proportions des solvants utilisés en mélange sont données en volume, par exemple EC/DMC signifie que le solvant est constitué d'un mélange à volumes égaux d'EC et de DMC.

Comme on le voit dans ce tableau, les valeurs des couples choisis sont de même ordre de grandeur que les électrolytes usuels, ce qui confirme leur intérêt pour l'application.

En plus des sels de lithium mentionnés ci-dessus au point b) lors de la présentation de l'invention (sels de lithium principaux), l'électrolyte liquide utilisable selon le procédé conforme à l'invention peut en outre renfermer du LiPF_6 à titre de sel de lithium additionnel.

Lorsque l'électrolyte liquide renferme du LiPF_6 à titre de sel de lithium additionnel, celui-ci est présent dans l'électrolyte en une quantité massique inférieure à celle des sels de lithium définis ci-dessus au point b), cette quantité représentant au maximum le quart de la quantité molaire de sels de lithium mentionnés au point b), et de préférence de 1 à 10 % en masse par rapport par

rapport à la masse de sels de lithium mentionnés au point b) ci-dessus. La présence de ce sel de lithium additionnel est avantageuse dans la mesure où il permet de passiver le collecteur en aluminium de l'électrode positive.

5 Le matériau carboné poreux de l'électrode positive est de préférence choisi parmi le carbone dérivé de carbure (CDC), les nanotubes de carbone poreux, les noirs de carbones poreux, les fibres de carbone poreuses, les oignons de carbone, les carbones issus de coke (dont la porosité est accrue par charge). Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la surface spécifique du matériau carboné poreux de l'électrode positive varie de 1200 à 1800 m²/g environ (méthode B.E.T).

10 La densité du matériau carboné poreux de l'électrode positive varie de préférence de 0,5 à 0,8 g/cm³.

Le taux d'oxygène dans le matériau carboné poreux de l'électrode positive est de préférence inférieur à 2 % en masse.

15 L'électrode positive a de préférence une épaisseur variant de 70 à 120 µm environ.

Le matériau carboné non poreux de l'électrode négative est choisi parmi les matériaux permettant l'intercalation/insertion du lithium. Le matériau carboné non poreux de l'électrode négative est de préférence choisi parmi le graphite, les carbones basse température (durs ou tendres), le noir de carbone, les nanotubes de carbone non poreux et les fibres de carbone non poreuses.

20 La densité du matériau carboné non poreux de l'électrode négative varie de préférence de 1,0 à 1,9 g/cm³. La surface spécifique (méthode B.E.T) du matériau carboné non poreux de l'électrode négative est de préférence inférieure à 50 m²/g environ.

25 L'électrode négative a de préférence une épaisseur variant de 40 à 70 µm environ.

30 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le rapport entre la masse de l'électrode positive et celle de l'électrode négative est supérieur ou égal à 1. Ce rapport M_{E+}/M_{E-} varie de préférence de 1 à 5 inclusivement. Selon une forme de réalisation tout particulièrement préférée de l'invention le rapport M_{E+}/M_{E-} est égal à 1 Ce rapport est de préférence optimisé de façon à avoir le même nombre de charge au niveau des électrodes positives et négatives.

Outre le matériau carboné (poreux de l'électrode positive et non poreux de l'électrode négative), les électrodes positive et/ou négative comprennent

généralement au moins un liant et éventuellement au moins un agent conférant une conductivité électronique.

Le liant peut être choisi parmi les liants organiques classiquement connus de l'homme de l'art et électrochimiquement stables jusqu'à un potentiel de 5 V vs Li.

5 Parmi de tels liants, on peut notamment citer :

- les homopolymères et les copolymères de fluorure de vinylidène, tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF),
- les copolymères d'éthylène, de propylène et d'un diène,
- les homopolymères et les copolymères de tétrafluoroéthylène,
- 10 - les homopolymères et les copolymères de N-vinylpyrrolidone,
- les homopolymères et les copolymères d'acrylonitrile
- les homopolymères et les copolymères de méthacrylonitrile,
- etc.

15 Lorsqu'il est présent, le liant représente de préférence de 5 à 15% en masse environ par rapport à la masse totale de l'électrode.

L'agent conférant des propriétés de conduction électronique peut être du carbone, de préférence choisi parmi les noirs de carbone tels que le noir d'acétylène, les noirs de carbone à haute surface spécifique tels que les produits vendus sous la dénomination Ketjenblack® EC-600JD par la société AKZO
20 NOBEL, des nanotubes de carbone, du graphite, ou des mélanges de ces matériaux. Il peut également s'agir d'une dispersion aqueuse de noir de carbone ou de graphite tel que le produit vendu sous la dénomination commerciale Electrodag® EB-012 par la société ACHESON. D'autres produits peuvent également être utilisés.

25 Selon l'invention, le matériau conférant des propriétés de conduction électronique représente de préférence de 1 à 10 % en masse environ par rapport à la masse totale de l'électrode.

Selon l'invention, le matériau composite constituant les électrodes est de préférence déposé sur un collecteur de courant, tel qu'un collecteur de courant en cuivre pour l'électrode négative et en aluminium pour l'électrode positive.

30 La température de mise en œuvre du procédé conforme à l'invention peut être la température ambiante mais peut également être une température plus élevée que la température ambiante (par exemple comprise entre 25°C et 70°C) pour augmenter la solubilité du composé lithié dans le solvant utilisé. Selon une variante, le procédé conforme à l'invention est mis en œuvre à une température
35 supérieure ou égale à 35°C. Ainsi, les cycles de charge/relaxation pour former la couche de passivation et intercaler/insérer le lithium dans l'électrode négative sont

réalisés à une température supérieure ou égale à 35°C. Cela permet d'accélérer la formation de la couche de passivation.

L'électrolyte liquide utilisable selon le procédé conforme à l'invention peut en outre renfermer un ou plusieurs co-solvants destinés à augmenter la conductivité ionique et étendre la température d'utilisation, de tels co-solvants étant choisis
5 parmi des esters d'alkyle tels que l'acétate d'éthyle, le propanoate de méthyle, le propanoate d'éthyle, le butyrate d'éthyle, le butyrate de méthyle, etc ..., et leurs mélanges. Lorsqu'ils sont utilisés, le ou les co-solvants représentent de préférence de 20 à 80 % en volume par rapport à la masse totale de l'électrolyte liquide. Ces
10 co-solvants permettent notamment d'améliorer les performances à froid du supercondensateur.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la durée des étapes de relaxation entre chacune des étapes de charges successives de l'étape f) varie de 1 à 3 heures environ.

15 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, l'étape f) comprend les sous-étapes suivantes :

1) une sous-étape 1 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 1}$ comprise entre 4,0 V et 5 V inclusivement, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum. ;

20 2) une sous-étape 2 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 2} > U_{\max 1}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum ;

25 3) une sous-étape 3 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 3} > U_{\max 2}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum ;

4) une sous-étape 4 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 4} > U_{\max 3}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum ;

30 5) une sous-étape 5 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 5} > U_{\max 4}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum.

La sous-étape 5) du cycle de formation peut être répétée jusqu'à obtention d'un potentiel stable proche de 0 V à l'électrode négative dans le cas d'une cellule à 3-électrodes où le potentiel de chaque électrode du système peut être suivi. Dans
35 le cas d'une cellule à 2-électrodes, le cycle de formation est arrêté soit en fonction

des résultats obtenus en cellule 3-électrodes, soit lorsque la tension en fin de période de relaxation est la même d'une sous-étape à l'autre, indiquant une stabilisation du potentiel de l'électrode négative.

Dans le cas particulier du graphite, la sous-étape 5) peut être répétée jusqu'à
5 obtention d'un potentiel stable de l'électrode négative proche de 0,1V vs. Li⁺/Li. La réalisation de l'étape f) du procédé conforme à l'invention permet alors de former le composé d'intercalation Li_{~0.5}C₆ à l'électrode négative.

Les cycles de charge/relaxation peuvent également comprendre plus ou moins d'étapes que ce qui a été décrit ici, les tensions de charge pouvant également
10 varier.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

On notera que le produit issu du procédé selon l'invention comprend des électrodes telles que décrites aux points d) et e) de la revendication 1, un électrolyte
15 comprenant un sel de lithium et un solvant tels que décrits aux points b) et c) de la revendication 1. En revanche, la concentration en lithium dans l'électrolyte du produit final peut être inférieure au seuil défini dans la revendication.

On notera également que l'électrode négative du produit final est une électrode en graphite et que le composé d'intercalation formé est de préférence
20 proche du stade II d'intercalation soit Li_{~0.5}C₆.

Exemple 1

Un supercondensateur hybride a été réalisé selon le procédé suivant, conformément à l'invention :

- Electrode positive : 80 % en masse de carbone activé poreux (Surface spécifique (S_{BET}) = 1670 m²/g) ; 10 % en masse de PVDF, 10 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur un collecteur de courant en aluminium ayant une épaisseur de 30 μm. Epaisseur de l'enduit (après séchage et calandrage) : 100 μm.
- Electrode négative : 91 % en masse de graphite vendu sous la dénomination commerciale SLP30 par la société TIMCAL, 8 % en masse de PVDF, 1 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur collecteur en cuivre. Epaisseur de l'enduit : 50 μm.

- Electrolyte utilisé: LiTFSI 2 mol/L dans un mélange EC/DMC 1:1 (v/v)
- Une électrode de référence Li^+/Li a été ajoutée pour suivre l'évolution des potentiels des électrodes positive et négative. On notera que cette électrode n'a été intégrée à l'assemblage que dans le but d'effectuer des mesures et ne fait pas partie intégrante de l'invention.

Après assemblage, le système a été chargé selon le cycle de formation conforme à l'invention comprenant des étapes de charge par chronopotentiométrie suivies de période de relaxation de 2 heures comme décrit dans la figure 2 annexée sur laquelle la tension et les potentiels d'électrodes (en volt) sont fonction du temps (en sec). Il s'agit de cycles de charge (à 37,2mA/g)/autodécharge. La tension du système à la fin des cycles était de 4,2V.

Les caractéristiques de l'électrode négative ont été choisies de sorte que son potentiel était de l'ordre de 0,1V vs Li^+/Li après la fin des cycles de charge/autodécharge, correspondant approximativement au stade II d'intercalation du lithium dans le graphite.

Ensuite, des cycles galvanostatiques à $\pm 0,65\text{A/g}$ ont été réalisés sur le système entre $U_{\text{max}}=4,2\text{V}$ et $U_{\text{min}}=1,5\text{V}$ à température ambiante. Un cycle galvanostatique correspond à une charge et une décharge du système.

Le résultat de ce cyclage est montré à la figure 3 annexée sur laquelle la capacité gravimétrique (en F.g^{-1}) est exprimée en fonction du nombre de cycles. La figure 4 annexée montre l'évolution des potentiels (en V) des deux électrodes et de la tension (en V) en fonction du temps (en sec.) au cours du premier cycle et au bout de 500 cycles.

L'autodécharge du système à deux électrodes a également été mesurée après 500 cycles. La tension est alors maintenue à 4,2 V pendant 30 min et ensuite l'autodécharge est enregistrée (figure 5 annexée sur laquelle la tension (en V) est fonction du temps (en heures)).

Les performances après les cycles de formation du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

Exemple comparatif 1 :

Un supercondensateur symétrique non conforme à l'invention a été réalisé selon le mode suivant :

- Electrode positive : 80 % en masse de carbone activé poreux (Surface spécifique (S_{BET}) = $1670 \text{ m}^2/\text{g}$) ; 10 % en masse de PVDF, 10 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur un

collecteur de courant en aluminium ayant une épaisseur de 30 μm . Epaisseur de l'enduit : 100 μm .

- Electrode négative : elle est identique à l'électrode positive : 80 % en masse de carbone activé poreux (Surface spécifique (S_{BET}) = 1670 m^2/g) ; 10 % en masse de PVDF, 10 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur un collecteur de courant en aluminium ayant une épaisseur de 30 μm . Epaisseur de l'enduit : 100 μm .

On notera que les deux électrodes sont ici identiques à l'électrode positive de l'exemple 1.

- Electrolyte utilisé: LiTFSI 2 mol/L dans un mélange EC/DMC 1:1 (v/v)
- Une électrode de référence Li^+/Li a été ajoutée pour suivre l'évolution des potentiels des électrodes positive et négative.

Après assemblage, des cycles galvanostatiques ont été réalisés sur le système à $\pm 0,65 \text{ A/g}$ entre $U_{\text{max}}=4,2\text{V}$ et $U_{\text{min}}=1,5\text{V}$ à température ambiante. Le cyclage galvanostatique ($0,65 \text{ A/g}$) n'a pas été réalisable en raison de la forte dégradation de l'électrolyte à l'électrode positive. Le potentiel de l'électrode positive atteint plus de 5 V vs Li^+/Li comme montré à la figure 6 annexée sur laquelle la tension et les potentiels d'électrode (en volts) sont fonction du temps (en sec).

Les performances du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

Exemple comparatif 2 :

Un supercondensateur symétrique non conforme à l'invention a été réalisé selon le mode suivant, conforme à celui décrit dans l'exemple comparatif 1 :

- Electrode positive : 80 % en masse de carbone activé poreux (Surface spécifique (S_{BET}) = 1670 m^2/g) ; 10 % en masse de PVDF, 10 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur un collecteur de courant en aluminium ayant une épaisseur de 30 μm . Epaisseur de l'enduit : 100 μm .
- Electrode négative : identique à l'électrode positive : 80 % en masse de carbone activé poreux (Surface spécifique (S_{BET}) = 1670 m^2/g) ; 10 % en masse de PVDF, 10 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur un collecteur de courant en aluminium ayant une épaisseur de 30 μm . Epaisseur de l'enduit : 100 μm .
- Electrolyte utilisé: LiTFSI 2 mol/L dans un mélange EC/DMC 1:1 (v/v).

- Une électrode de référence Li^+/Li a été ajoutée pour suivre l'évolution des potentiels des électrodes positive et négative.

Après assemblage, des cycles galvanostatiques ont été réalisés à $\pm 0,65\text{A/g}$ sur le système entre $U_{\text{max}}=2,5\text{V}$ et $U_{\text{min}}=0\text{V}$ à température ambiante. Les résultats
5 sont présentés à la figure 7 annexée sur laquelle la capacité gravimétrique (en F/g) est portée en fonction du nombre de cycles (courbe la plus haute).

Les performances du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

Exemple comparatif 3 :

Dans cet exemple, un supercondensateur symétrique non conforme à
10 l'invention et identique à celui de l'exemple comparatif 2 a été préparé, mais l'électrolyte a été remplacé par 1,6 mol/L de ($\text{LiTFSI} + 1\%$ molaire de LiPF_6) dans un mélange EC/DMC 1:1 (v/v). La tension a été limitée à 2,5 V également. Le cyclage galvanostatique à $\pm 0,65\text{A/g}$ a été réalisé sur le système à température ambiante. Les résultats sont présentés à la figure 7 (courbe intermédiaire).

15 Les performances du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

Exemple comparatif 4 :

Dans cet exemple, un supercondensateur symétrique non conforme à
l'invention et identique à celui de l'exemple comparatif 2 a été préparé mais
20 l'électrolyte a été remplacé par 2 mol/L de ($\text{LiTFSI} + 1\%$ molaire de LiPF_6) dans un mélange EC/DMC 1:1. La tension a également été limitée à 2,5 V. Le cyclage galvanostatique à $\pm 0,65\text{A/g}$ a été réalisé sur le système à température ambiante. Les résultats sont présentés à la figure 7 annexée (courbe la plus basse).

Les performances du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

Exemple comparatif 5 :

25 Dans cet exemple, un supercondensateur symétrique non conforme à l'invention et identique à celui de l'exemple comparatif 2 a été préparé, mais l'électrolyte a été remplacé par TEABF_4 1 mol/L dans l'acétonitrile.

Après assemblage, le système a été chargé en limitant la tension à 2,5 volts.
Le cyclage galvanostatique à $\pm 0,65\text{A/g}$ a été réalisé sur le système à température
30 ambiante.

Les performances du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

Exemple comparatif 6 :

Un supercondensateur hybride non conforme à l'invention a été réalisé selon le mode suivant :

- 5 - Electrode positive : 80 % en masse de carbone activé poreux (Surface spécifique (S_{BET}) = 1670 m²/g) ; 10 % en masse de PVDF, 10 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur un collecteur de courant en aluminium ayant une épaisseur de 30 μm. Epaisseur de l'enduit : 100 μm.
- 10 - Electrode négative : 91 % en masse de graphite vendu sous la dénomination commerciale SLP30 par la société TIMCAL, 8 % en masse de PVDF, 1 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur collecteur en cuivre. Epaisseur de l'enduit : 50 μm.

On notera que les électrodes positive et négative sont identiques à celles de l'exemple 1.

- 15 - Electrolyte utilisé: LiTFSI 2 mol/L + 1% LiPF₆ dans un mélange EC/DMC 1:1 (v/v)
- Une électrode de référence Li⁺/Li a été ajoutée pour suivre l'évolution des potentiels des électrodes positive et négative.

20 Après assemblage, le cycle de formation, non conforme à l'invention, a consisté en une charge directe jusqu'à 4,4 V suivie d'une période d'autodécharge de 2 heures. L'évolution de la tension et des potentiels d'électrodes (en V) en fonction du temps (en sec.) au cours du cycle de formation est montrée sur la figure 8 annexée.

25 Des cycles galvanostatiques ont été réalisés sur le système à ±0,65A/g entre $U_{\text{max}}=4,4\text{V}$ et $U_{\text{min}}=1,5\text{V}$ à température ambiante. Le résultat du cyclage galvanostatique est montré sur la figure 9 annexée sur laquelle la capacité gravimétrique (en F.g⁻¹) est exprimée en fonction du nombre de cycles.

Les performances après le cycle de formation du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

30 Exemple 2 conforme à l'invention

Un supercondensateur hybride conforme à l'invention a été réalisé selon le mode suivant:

- Electrode positive : 80 % en masse de carbone activé poreux (Surface spécifique (S_{BET}) = 1670 m²/g) ; 10 % en masse de PVDF, 10 % en masse de

noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur un collecteur de courant en aluminium ayant une épaisseur de 30 μm . Epaisseur de l'enduit : 100 μm .

- 5 - Electrode négative : 91 % en masse de graphite vendu sous la dénomination commerciale SLP30 par la société TIMCAL, 8 % en masse de PVDF, 1 % en masse de noir de carbone. Ce matériau composite d'électrode a été enduit sur collecteur en cuivre. Epaisseur de l'enduit : 50 μm .

10 On notera que les électrodes positive et négative sont identiques à celles de l'exemple 1 et que contrairement à l'exemple 1 aucune électrode de référence en lithium métallique n'est présente dans le système.

- Electrolyte utilisé: 2 mol/L LiTFSI + 1% molaire LiPF_6 dans un mélange EC/DMC 1:1 (v/v)

15 Après assemblage, le système a été chargé selon les cycles de formation conformes à l'invention comprenant des étapes de charge par chronopotentiométrie suivies de périodes de relaxation de 2 heures, comme décrit dans la figure 2 annexée sur laquelle la tension (en volt) est fonction du temps (en sec). Il s'agit de cycles de charge (à 37,2mA/g)/autodécharge. La tension maximale du système était de 4,4V.

20 La figure 10 annexée montre l'évolution de la tension (en V) en fonction du temps (en sec.) au cours des cycles de formation.

Des cycles galvanostatiques ont été réalisés sur le système à $\pm 0,65\text{A/g}$ entre $U_{\text{max}}=4,4\text{V}$ et $U_{\text{min}}=1,5\text{V}$ à température ambiante. Le résultat de ce cyclage est montré à la figure 11 annexée sur laquelle la capacité gravimétrique (en F.g^{-1}) est exprimée en fonction du nombre de cycles.

25 Les performances après les cycles de formation du système sont présentées dans le tableau 2 ci-après.

Les performances des différents systèmes préparés dans les exemples ci-dessus sont présentées dans le tableau 2 suivant :

TABLEAU 2

Exemple	Système	Electrolyte	Capacité gravimétrique (F/g) pour 1 électrode	Plage de fonctionnement U _{min} -U _{max} (V)	Densité d'énergie max (Wh/kg)	E- /E+ (V vs Li) après charge à U _{max}
Ex. 1	Hybride (carbone activé / graphite)	2M LiTFSI EC/DMC	156 (stable)	1,5-4.2	83	0,105/ 4,305
Ex. comparatif 1	Symétrique (carbone activé/ carbone activé)	2M LiTFSI EC/DMC	Pas calculé - ne fonctionne pas	0-4,2V	Pas calculé - ne fonctionne pas	1,0/ 5,2
Ex. comparatif 2	Symétrique (carbone activé/ carbone activé)	2M LiTFSI EC/DMC	En diminution : 99 puis 95 au bout de 500 cycles	0-2.5-V	18	1,88/ 4,31-
Ex. comparatif 3	Symétrique (carbone activé/ carbone activé)	1,6M LiTFSI + 1%M LiPF ₆ EC/DMC	En diminution : 98 puis 94 au bout de 500 cycles	0-2.5V	18	-
Ex. comparatif 4	Symétrique (carbone activé/ carbone activé)	2M LiTFSI + 1%M LiPF ₆ EC/DMC	En diminution : 95 puis 89 au bout de 500 cycles	0-2.5V	17	
Ex. comparatif 5	Symétrique (carbone activé/ carbone activé)	1M TEABF ₄ ACN	98 puis 95 au bout de 500 cycles	0-2.5V	21	
Ex. comparatif 6	Hybride (carbone activé / graphite)	2M LiTFSI +1% LiPF ₆ EC/DMC	80-160 : instable. Après 500 cycles, environ 95	1.5-4,4	Non mesurable de façon fiable (instabilité capacité)	
Ex. 2	Hybride (carbone activé / graphite)	2M LiTFSI +1% LiPF ₆ EC/DMC	197 puis augmente après qq cycles. Après 500 cycles, 210	1,5-4,2	140	-

L'ensemble de ces résultats montrent tout d'abord que les supercondensateurs selon l'invention permettent d'obtenir une capacité gravimétrique plus élevée que les autres (en comparant les exemples 1 et 2 avec les exemples comparatifs 1 à 5). De plus, ils peuvent fonctionner à une tension plus élevée (4,2 V). Ces deux facteurs permettent d'augmenter considérablement (d'un

facteur 5 à 10) la densité d'énergie de ces supercondensateurs. Ces derniers permettent donc, à encombrement égal, de délivrer une plus grande puissance et sont de ce fait particulièrement avantageux.

5 En outre, ces supercondensateurs hybrides vieillissent bien puisque leur capacité gravimétrique (et donc leur densité d'énergie) restent relativement constante pendant au moins 500 cycles, ce qui n'est pas le cas pour les supercondensateurs symétriques dans le même électrolyte.

10 La capacité initiale est plus élevée dans l'exemple 2 que dans l'exemple 1, car la tension maximale est également plus élevée. En revanche, on note que la diminution de capacité est plus importante dans le cas de l'exemple 2 au cours du cyclage, à cause probablement de la corrosion de l'aluminium, ceci malgré un faible ajout de LiPF_6 dans l'électrolyte.

15 On remarque en outre que le cycle de formation décrit à l'étape f) permet d'assurer la stabilité du supercondensateur dans le temps (au contraire d'autres procédés de charge, comme on le remarque au vu de l'exemple comparatif 6) et d'obtenir à la fois un supercondensateur ayant une densité d'énergie élevée et également fiable.

20 De plus, le choix des électrolytes permettant un bon fonctionnement des supercondensateur hybrides n'est pas un choix évident pour l'homme du métier. En effet, on voit bien que ces électrolytes ne sont pas optimaux pour des supercondensateurs symétriques. Les capacités gravimétriques et les densités d'énergie des exemples comparatifs 2 à 4 sont inférieures à celles obtenues dans un électrolyte classique type 1 mol/L TEABF_4 dans l'acétonitrile (exemple comparatif 5).

25 Ainsi, l'invention permet d'obtenir un supercondensateur hybride qui permet d'augmenter la tension de travail et donc de délivrer une plus grande densité d'énergie que les supercondensateurs symétriques de l'état de l'art.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration d'un supercondensateur hybride, ledit procédé comprenant au moins une étape d'assemblage d'une électrode négative à base d'au moins un matériau carboné non poreux et d'une électrode positive à base d'au moins un matériau carboné poreux, lesdites électrodes étant séparées l'une de l'autre au moyen d'un séparateur imprégné d'un électrolyte liquide comprenant au moins un sel de lithium en solution dans au moins un solvant, puis au moins une première étape de charge, ledit procédé étant caractérisé en ce que :
- 5
- a) la concentration en lithium ionique au sein de l'électrolyte liquide avant la première étape de charge est supérieure ou égale à 1,6 mol/L,
- 10
- b) le sel de lithium de l'électrolyte liquide comprend au moins 50% en masse d'un sel de lithium choisi parmi le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) et ses dérivés tels que le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI) et le bis(pentafluorométhylsulfonyl)imide de lithium (LiBETI) ;
- 15
- c) le solvant de l'électrolyte liquide comprend au moins 80% en volume d'un solvant choisi parmi les alkylcarbonates cycliques choisis parmi l'éthylènegarbonate (EC) et le propylènegarbonate (PC), les alkylcarbonates acycliques choisis parmi le diméthylcarbonate (DMC), le diéthylcarbonate (DEC) et le méthyl-isopropyl carbonate (MiPC), les lactones, les esters, les oxalanes, et leurs mélanges ; étant entendu que ledit solvant comprend au moins 20 % en volume d'éthylènegarbonate ;
- 20
- d) le matériau carboné poreux de l'électrode positive est choisi parmi les matériaux dans lesquels la dimension moyenne des pores est supérieure à 0,7 nm et ayant une surface spécifique supérieure à 700 m²/g environ (méthode B.E.T) ;
- 25
- e) le matériau carboné non poreux de l'électrode négative est choisi parmi les matériaux aptes à insérer les ions lithium et ayant une surface spécifique inférieure ou égale à 150 m²/g ;
- f) après l'étape d'assemblage, la charge du dit supercondensateur est réalisée en plusieurs étapes de charge successives jusqu'à une tension maximale (U_{\max}) comprise entre 4 et 5 Volts et à une densité de courant variant de 10 mA/g à 400 mA/g ; chaque étape de charge étant séparée de l'étape de charge suivante par une étape intermédiaire d'autodécharge ou de décharge à une densité de courant inférieure à 5 mA/g.
- 30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la concentration en lithium ionique au sein de l'électrolyte liquide avant le cycle de formation est supérieure ou égale à 2,0 mol/L.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'électrolyte liquide est choisi parmi les couples sel de lithium/solvant(s) suivants :

- i) LiTFSI / mélange EC/DMC (1/1 ; v/v) ;
- ii) LiFSI / mélange EC/DMC (1/1 ; v/v);
- iii) LiBETI / mélange EC/DMC (1/1 ; v/v);
- iv) LiTFSI / mélange EC/EB/DMC (1/1/3 ; v/v/v),
- 10 v) LiTFSI / mélange EC/MiPC/DMC (2/1/3/ ; v/v/v),
- vi) LiTFSI / mélange EC/DME (1/2 ; v/v)

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrolyte liquide renferme en outre du LiPF_6 à titre de sel de lithium additionnel.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le LiPF_6 est présent dans l'électrolyte en une quantité molaire représentant au maximum le quart de la quantité molaire de sels de lithium définis au point b) de la revendication 1.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau carboné poreux de l'électrode positive est choisi parmi le carbone dérivé de carbure (CDC), les nanotubes de carbone poreux, les noirs de carbones poreux, les fibres de carbone poreuses, les oignons de carbone et les carbones issus de coke.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface spécifique du matériau carboné poreux de l'électrode positive varie de 1200 à 1800 m^2/g environ (méthode B.E.T).

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la densité du matériau carboné poreux de l'électrode positive varie de préférence de 0,5 à 0,8 g/cm^3 .

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le taux d'oxygène dans le matériau carboné poreux de l'électrode positive est inférieur à 2 % en masse.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrode positive a une épaisseur variant de 70 à 120 μm .

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau carboné non poreux de l'électrode négative est
5 choisi parmi le graphite, le carbone basse température, le noir de carbone, les nanotubes de carbone non poreux et les fibres de carbone non poreuses.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la densité du matériau carboné non poreux de l'électrode négative varie de 1,0 à 1,9 g/cm^3 .

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface spécifique du matériau carboné non poreux de l'électrode négative est inférieure à 50 m^2/g .

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'électrode négative a une épaisseur variant de 40 à 70 μm .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport M_{E+}/M_{E-} est de préférence supérieure ou égale à 1.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le rapport M_{E+}/M_{E-} varie de 1 à 5 inclusivement.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le matériau des électrodes positive et/ou négative comprend
20 en outre au moins un liant et éventuellement au moins un agent conférant une conductivité électronique.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre à température ambiante ou à une
25 température comprise entre 25°C et 70°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la durée des étapes de relaxation entre chacune des étapes de charges successives de l'étape f) varie de 1 à 3 heures.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les étapes de relaxation intermédiaires décrites dans l'étape f) sont des autodécharges.

21. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape f) comprend les sous-étapes suivantes :

1) une sous-étape 1 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 1}$ comprise entre 4,0 V et 5 V inclusivement, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum. ;

5 2) une sous-étape 2 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 2} > U_{\max 1}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum ;

3) une sous-étape 3 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 3} > U_{\max 2}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum ;

10 4) une sous-étape 4 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 4} > U_{\max 3}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum ;

15 5) une sous-étape 5 de charge à une densité de courant comprise entre 10 et 400 mA/g jusqu'à une tension $U_{\max 5} > U_{\max 4}$ et ≤ 5 V, suivie d'une période de relaxation d'une durée d'1 heure minimum.

FIGURE 1

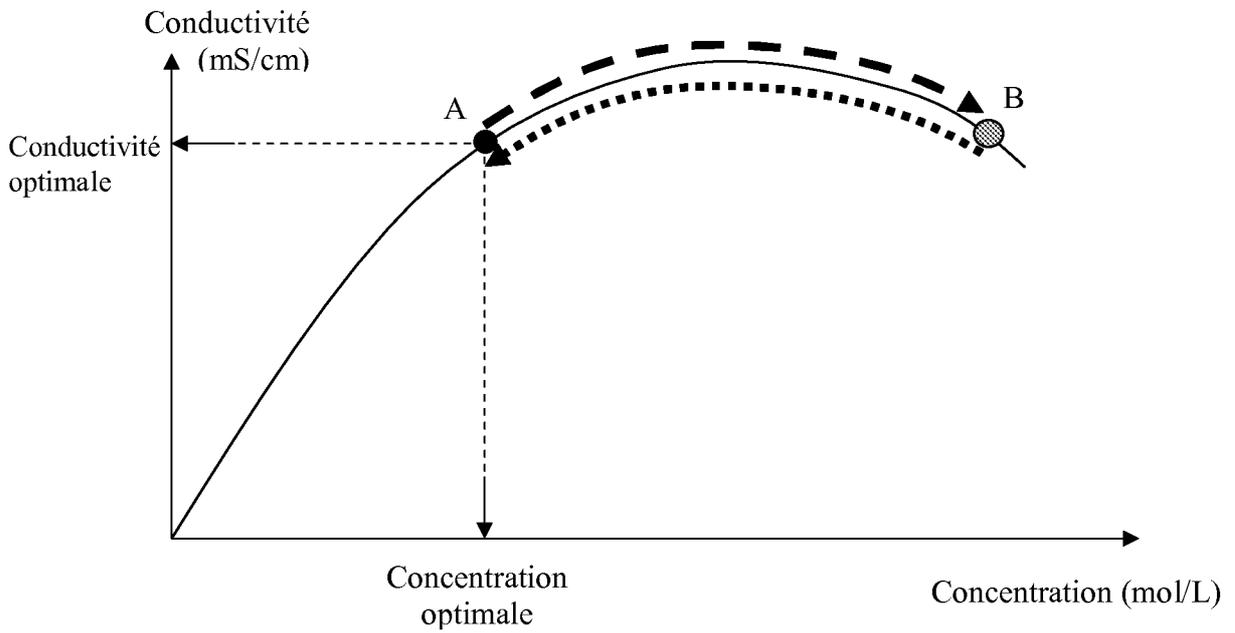


FIGURE 2

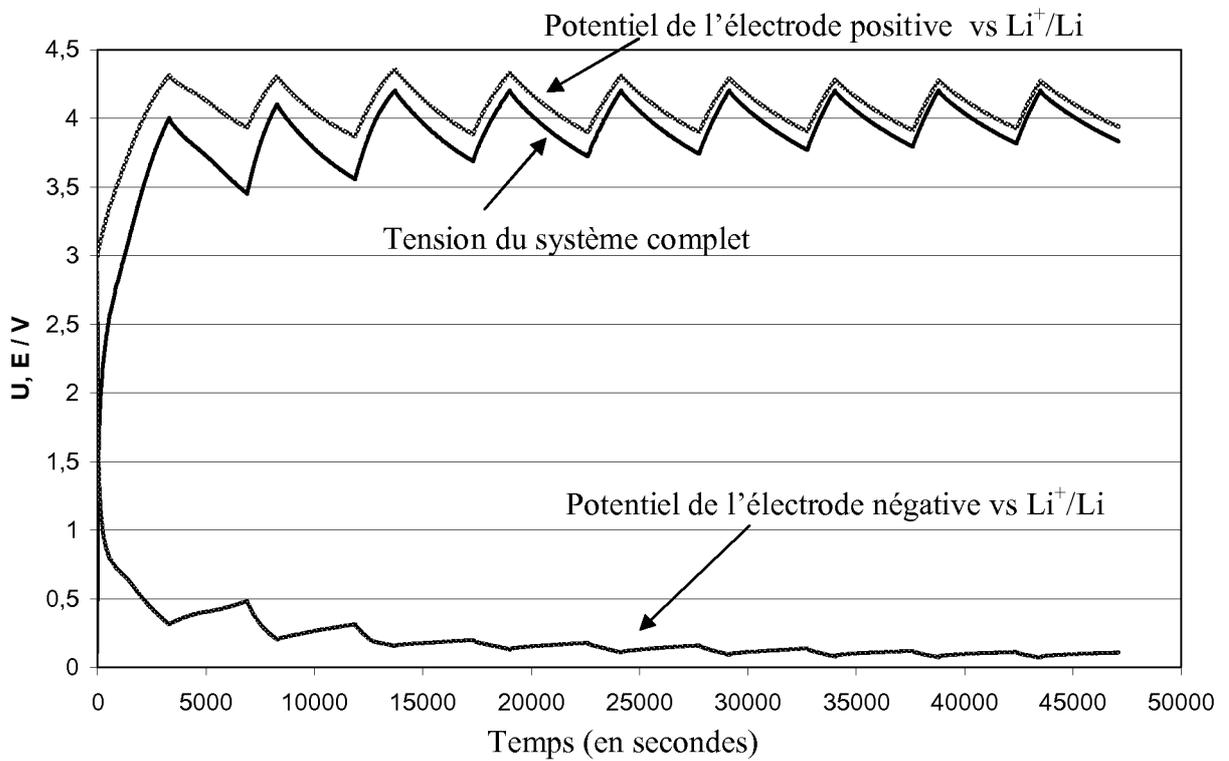


FIGURE 3

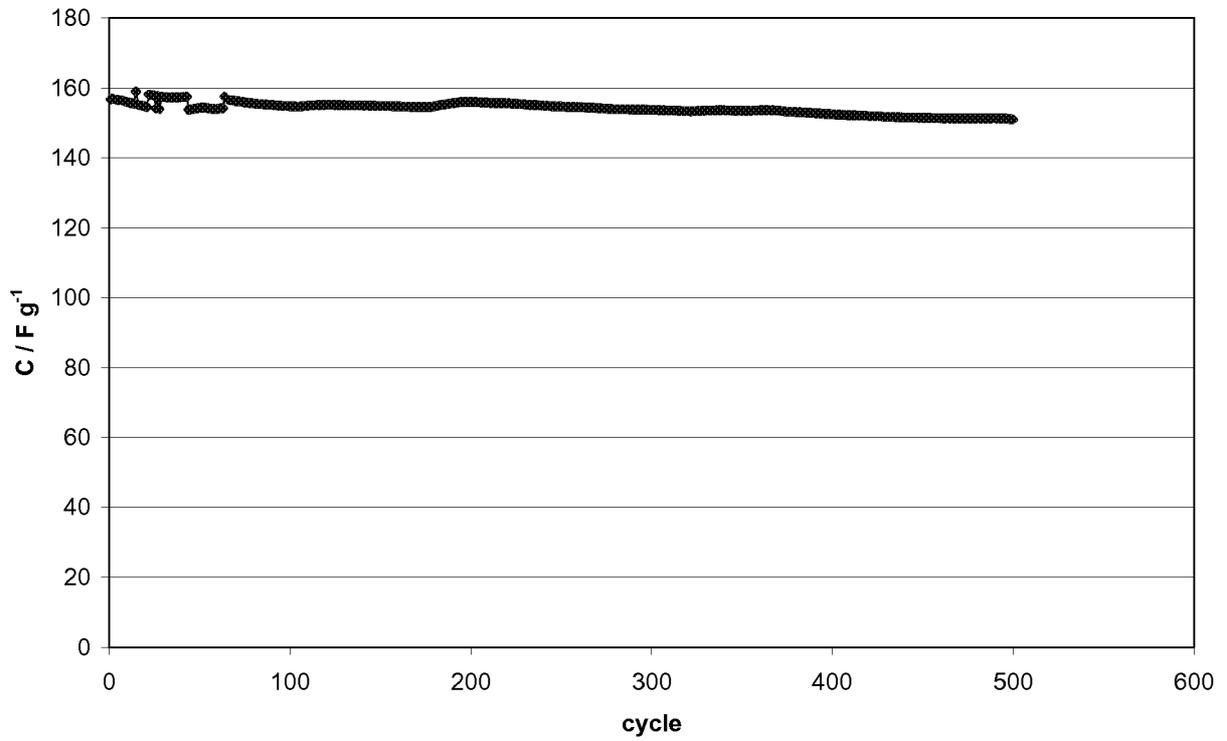


FIGURE 4

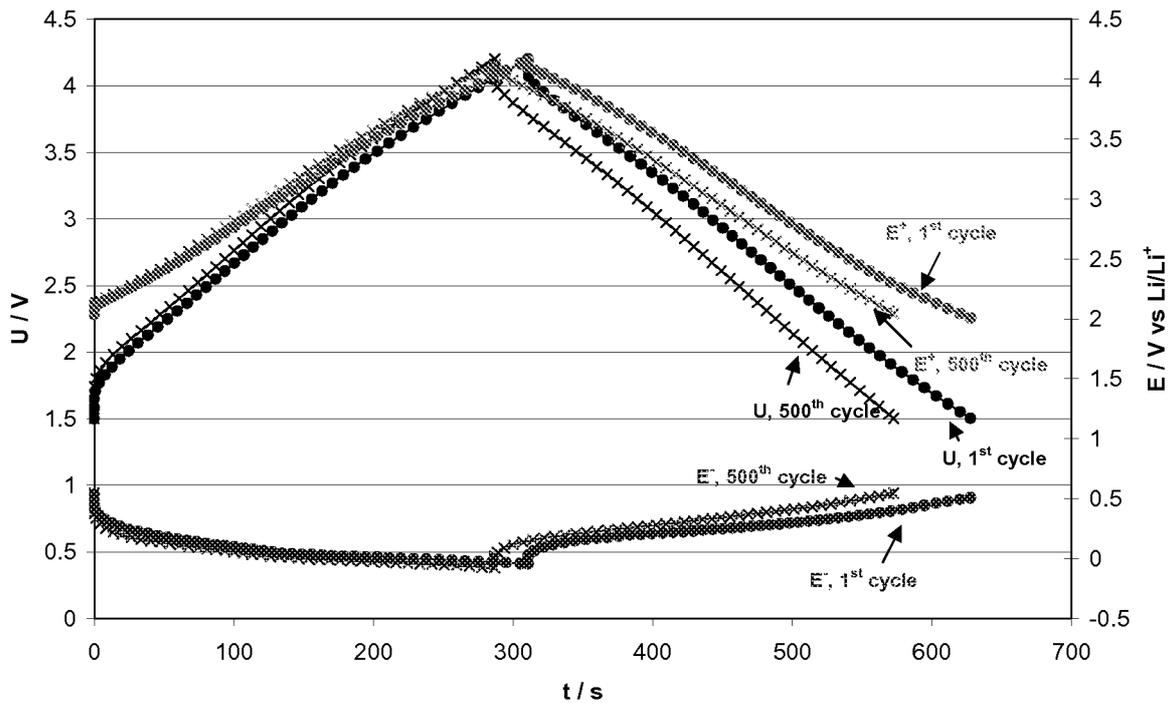


FIGURE 5

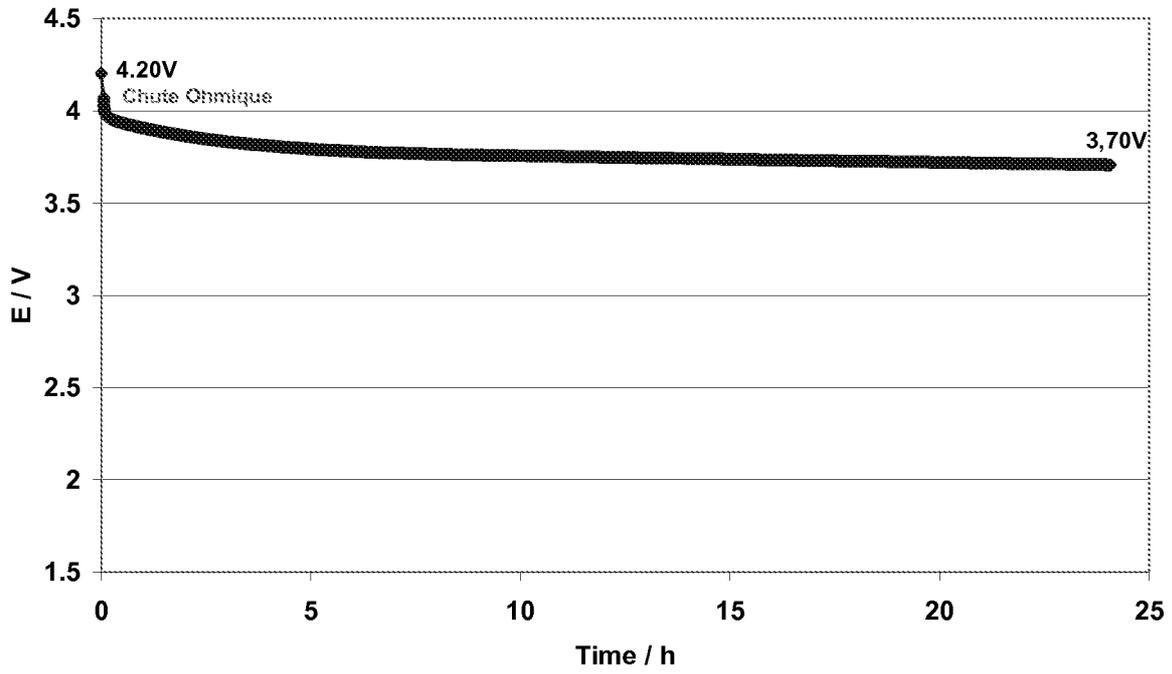


FIGURE 6

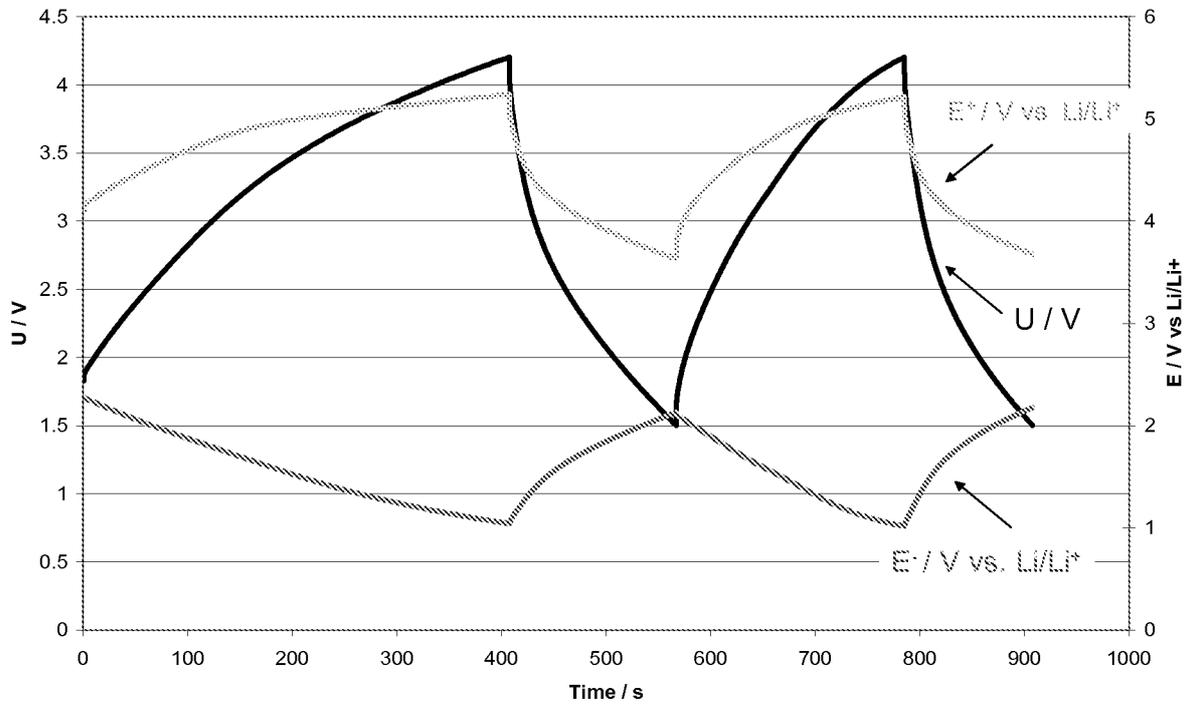


FIGURE 7

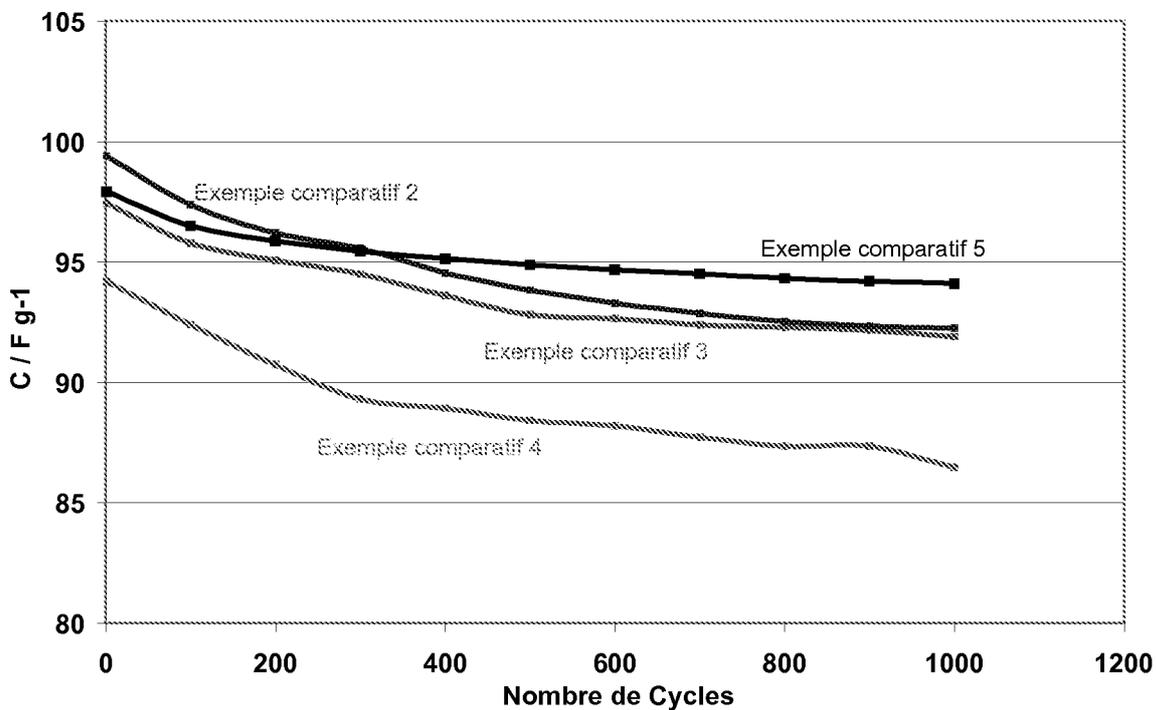


FIGURE 8

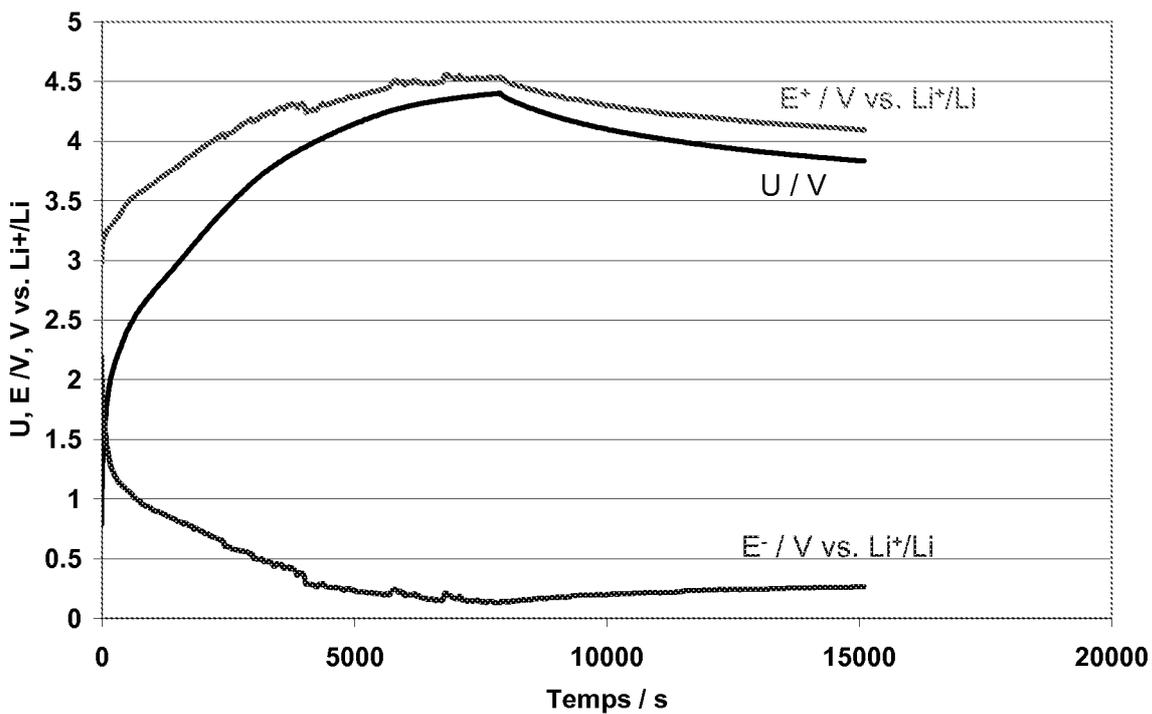


FIGURE 9

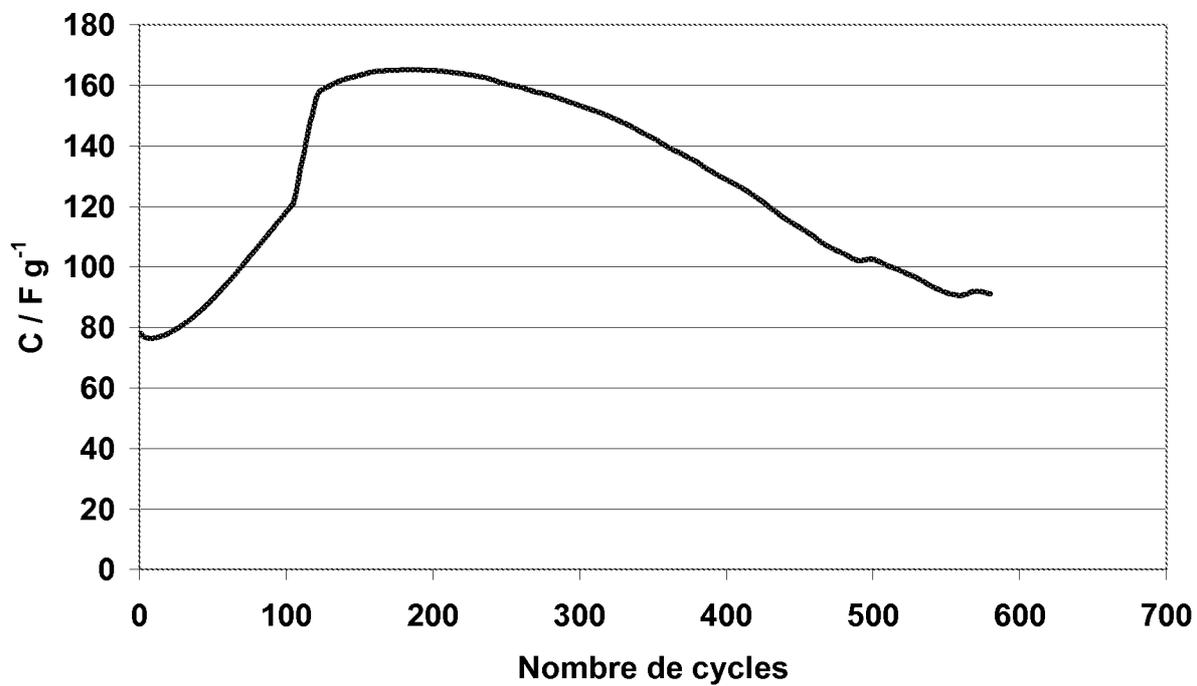


FIGURE 10

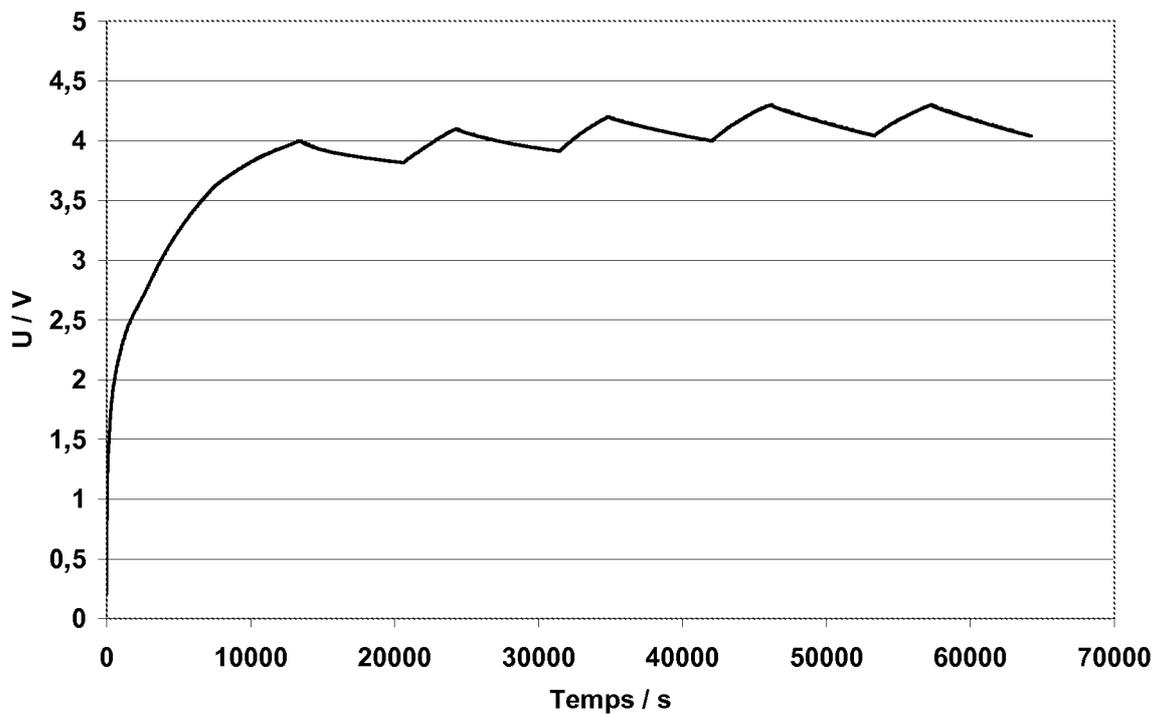
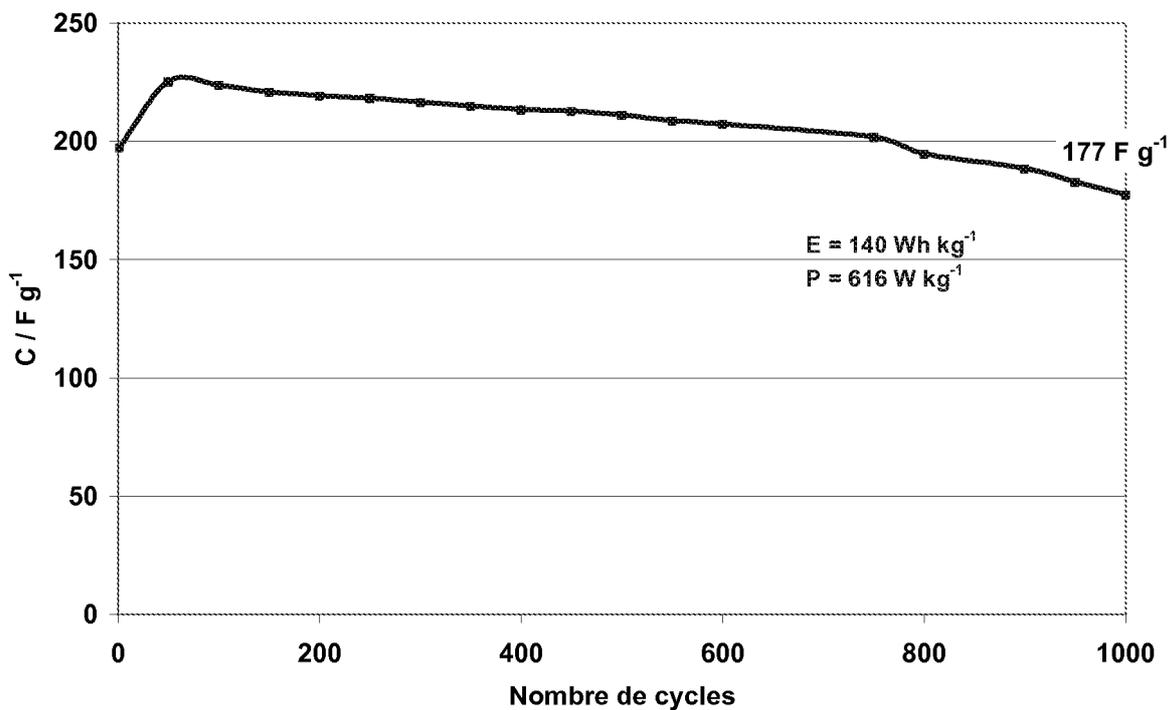


FIGURE 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2012/050837
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01G9/058
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**)
H01M H01G

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>Wo 2010/023185 AI (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ; GI ROU) 4 March 2010 (2010-03-04) the whole document pages 2,4,6,8, - pages 11, 14, 18 pages 19,20,33 - page 36; claims 1, 10, 11, 12, 13, 14, 18</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-21
Y	<p>US 2009/176164 AI (MATSUI T00RU [JP] ET AL) 9 July 2009 (2009-07-09) paragraphs [0003] , [0004] , [0006] , [0027] , [0028] , [0030] , [0033] - paragraphs [0042] , [0043] , [0056] , [0084] ; claims 1,2,8,9 the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/- .</p>	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

<p>"A" document defining the général state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other spécial reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 13 September 2012	Date of mailing of the international search report 24/09/2012
---	---

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 <p style="text-align: center;">Dessaux, Christophe</p>
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/050837

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>AZAIS ET AL: "Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte" , JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol . 171 , no. 2 , 8 September 2007 (2007-09-08) , pages 1046-1053 , XP022238122 , ISSN : 0378-7753 , DOI : 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.07.001 the whole document -----</p>	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/FR2012/050837

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
Wo 2010023185 AI	04-03-2010	CN 102138235 A	27-07-2011
		EP 2321866 AI	18-05-2011
		FR 2935547 AI	05-03-2010
		JP 2012501060 A	12-01-2012
		US 2011206979 AI	25-08-2011
		Wo 2010023185 AI	04-03-2010

US 2009176164 AI	09-07-2009	CN 101385183 A	11-03-2009
		JP 2007299569 A	15-11-2007
		KR 20090004841 A	12-01-2009
		US 2009176164 AI	09-07-2009
		Wo 2007125682 AI	08-11-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050837

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01G9/058 ADD.</p> <p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>											
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p> <p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M H01G</p> <p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p> <p>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</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Catégorie*</th> <th>Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents</th> <th>no. des revendications visées</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td> WO 2010/023185 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ; GIROU) 4 mars 2010 (2010-03-04) le document en entier pages 2,4,6,8, - pages 11,14,18 pages 19,20,33 - page 36; revendications 1,10,11,12,13,14,18 ----- </td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td> US 2009/176164 A1 (MATSUI TORU [JP] ET AL) 9 juillet 2009 (2009-07-09) alinéas [0003], [0004], [0006], [0027], [0028], [0030], [0033] - alinéas [0042], [0043], [0056], [0084]; revendications 1,2,8,9 le document en entier ----- -/- . </td> <td>1-21</td> </tr> </tbody> </table>			Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées	Y	WO 2010/023185 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ; GIROU) 4 mars 2010 (2010-03-04) le document en entier pages 2,4,6,8, - pages 11,14,18 pages 19,20,33 - page 36; revendications 1,10,11,12,13,14,18 -----	1-21	Y	US 2009/176164 A1 (MATSUI TORU [JP] ET AL) 9 juillet 2009 (2009-07-09) alinéas [0003], [0004], [0006], [0027], [0028], [0030], [0033] - alinéas [0042], [0043], [0056], [0084]; revendications 1,2,8,9 le document en entier ----- -/- .	1-21
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées									
Y	WO 2010/023185 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR] ; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ; GIROU) 4 mars 2010 (2010-03-04) le document en entier pages 2,4,6,8, - pages 11,14,18 pages 19,20,33 - page 36; revendications 1,10,11,12,13,14,18 -----	1-21									
Y	US 2009/176164 A1 (MATSUI TORU [JP] ET AL) 9 juillet 2009 (2009-07-09) alinéas [0003], [0004], [0006], [0027], [0028], [0030], [0033] - alinéas [0042], [0043], [0056], [0084]; revendications 1,2,8,9 le document en entier ----- -/- .	1-21									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</p>											
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>							
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>										
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p>13 septembre 2012</p>		<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>24/09/2012</p>									
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Dessaux, Christophe</p>									

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050837

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>AZAIS ET AL: "Causes of supercapacitors ageing in organic electrolyte" , JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol . 171 , no. 2 , 8 septembre 2007 (2007-09-08) , pages 1046-1053 , XP022238122 , ISSN: 0378-7753 , DOI : 10.1016/J.JPOWSOUR.2007.07.001 le document en entier -----</p>	1-21

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/050837

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
Wo 2010023185 AI 04-03-2010		CN 102138235 A	27-07-2011
		EP 2321866 AI	18-05-2011
		FR 2935547 AI	05-03-2010
		JP 2012501060 A	12-01-2012
		US 2011206979 AI	25-08-2011
		Wo 2010023185 AI	04-03-2010

US 2009176164 AI 09-07-2009		CN 101385183 A	11-03-2009
		JP 2007299569 A	15-11-2007
		KR 20090004841 A	12-01-2009
		US 2009176164 AI	09-07-2009
		Wo 2007125682 AI	08-11-2007
