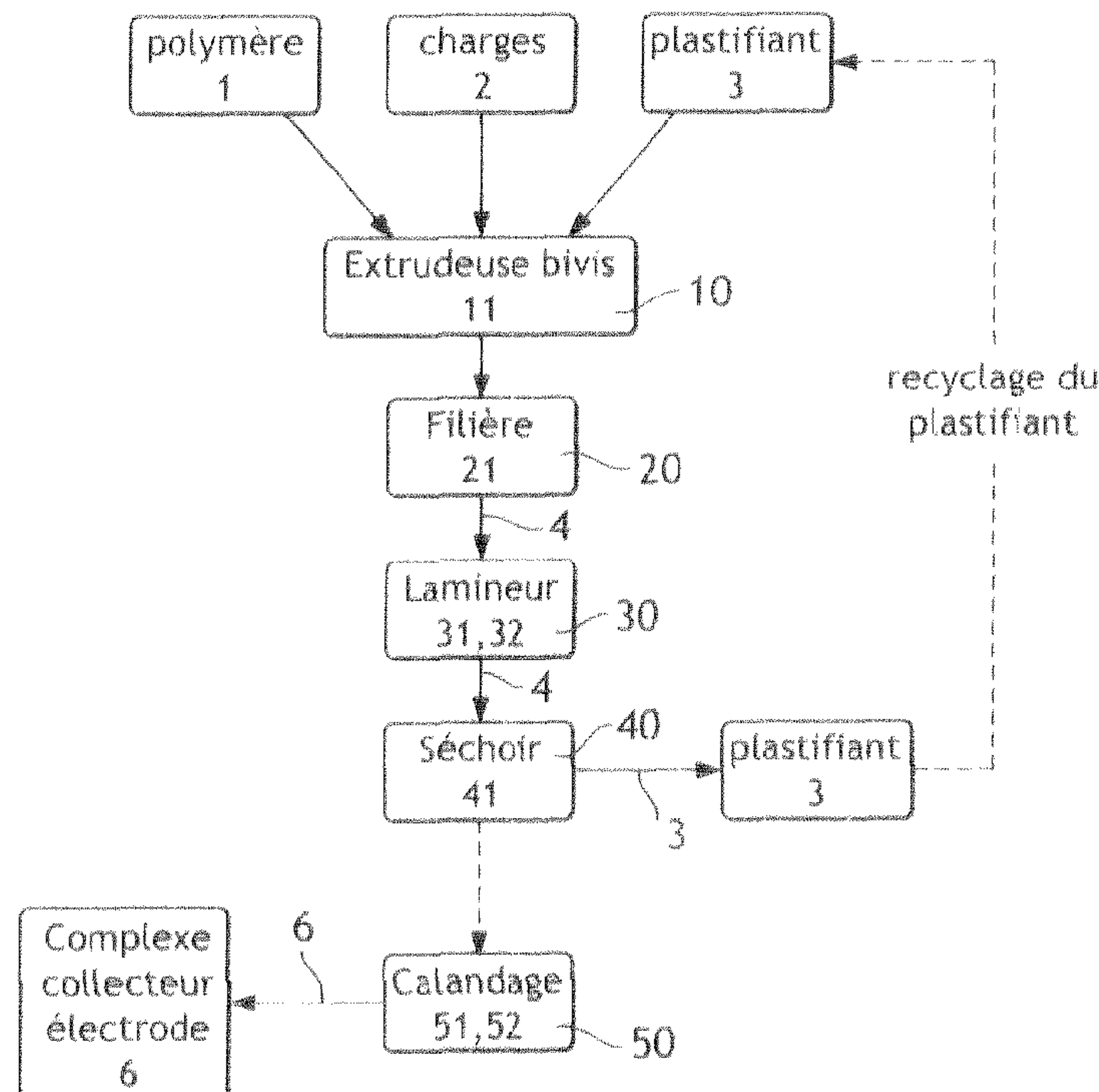




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2006/01/30
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2006/08/10
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2014/04/08
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2007/07/30
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: EP 2006/050527
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2006/082172
(30) Priorité/Priority: 2005/02/01 (FR0500971)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01G 11/26* (2013.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
DREVET, HELENE, FR;
REY, ISABELLE, FR;
PEILLET, MICHEL, FR;
ABRIBAT, FREDERIC, FR
(73) Propriétaire/Owner:
BATSCAP, FR
(74) Agent: BERESKIN & PARR LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR A TAUX DE CHARGES ELEVE ET PROCEDE D'OBTENTION PAR EXTRUSION
(54) Title: HIGH-LOAD RATE SUPERCAPACITOR ELECTRODE AND METHOD FOR OBTAINING SAME BY EXTRUSION



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un complexe substrat-électrode poreuse (6) à taux de charge supérieur ou égal à 80% pour super condensateur comprenant au moins les étapes consistant à préparer un mélange contenant au moins un



(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

polymère (1), au moins un agent plastifiant porogène liquide (3), et au moins une charge active (2), extraire le mélange sous forme de pâte, déposer la pâte sur le substrat et la laminar, et traiter le complexe air-liquide formé pour éliminer tout ou partie de l'agent plastifiant (3) et créer de la porosité dans l'électrode. L'invention concerne également une pâte d'électrode et un complexe collecteur électrode.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
10 août 2006 (10.08.2006)(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/082172 A1(51) Classification internationale des brevets :
H01G 9/058 (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2006/050527(22) Date de dépôt international :
30 janvier 2006 (30.01.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0500971 1 février 2005 (01.02.2005) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
BATSCAP [FR/FR]; Odet, F-29500 Ergue Gaberic (FR).

(72) Inventeurs; et

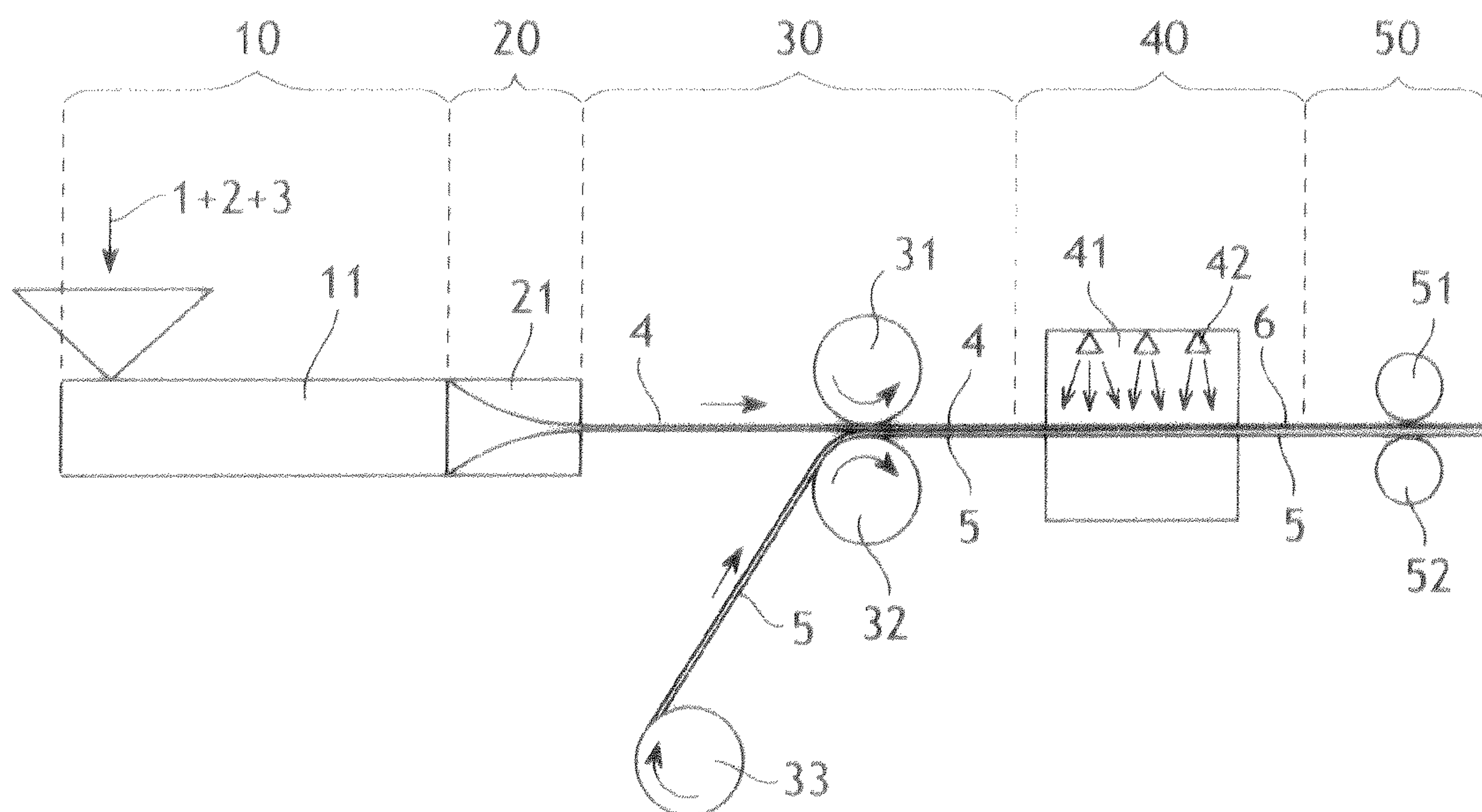
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DREVET,****Hélène** [FR/FR]; 7, rue Duchesse Anne, F-29000 Quimper (FR). **REY, Isabelle** [FR/FR]; 36 avenue Kergoat-ar-lez, F-29000 Quimper (FR). **PEILLET, Michel** [FR/FR]; 15, Allée des Alouettes, F-29500 Ergue Gaberic (FR). **ABRI-BAT, Frédéric** [FR/FR]; 8, Le champs, F-29500 Ergue Gaberic (FR).(74) Mandataire : **MARTIN, SCHRIMPF, WARCOIN, AHNER, TEXIER, LE FORESTIER, CALLON DE LAMARCK, COLLIN, TETAZ-CABINET REGIM-BEAU**; 20, Rue De Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HIGH-LOAD RATE SUPERCAPACITOR ELECTRODE AND METHOD FOR OBTAINING SAME BY EXTRUSION

(54) Titre : ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR À TAUX DE CHARGES ÉLEVÉ ET PROCÉDÉ D'OBTENTION PAR EXTRUSION



(57) Abstract: The invention concerns a method for making a porous substrate-electrode complex (6) with load rate not less than 80 % for a supercapacitor including at least the following steps: preparing a mixture containing at least one polymer (1), at least one liquid pore-forming plasticizer (3), and at least one active filler (2); extruding the mixture in paste form; depositing the paste on the substrate and laminating same; and treating the resulting complex to eliminate all or part of the plasticizer (3) and generate porosity in the electrode. The invention also concerns an electrode paste and a collector-electrode complex.

[Suite sur la page suivante]

WO 2006/082172 A1

WO 2006/082172 A1

NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : L'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'un complexe substrat-électrode poreuse (6) à taux de charge supérieur ou égal à 80% pour supercondensateur comprenant au moins les étapes consistant à préparer un mélange contenant au moins un polymère (1), au moins un agent plastifiant porogène liquide (3), et au moins une charge active (2), extraire le mélange sous forme de pâte, déposer la pâte sur le substrat et la laminier, et traiter le complexe assemblé formé pour éliminer tout ou partie de l'agent plastifiant (3) et créer de la porosité dans l'électrode. L'invention concerne également une pâte d'électrode et un complexe collecteur électrode.

ELECTRODE DE SUPERCONDENSATEUR A TAUX DE CHARGES ELEVE ET
PROCEDE D'OBTENTION PAR EXTRUSION

La présente invention concerne le domaine des dispositifs de
5 stockage d'énergie électrique.

Plus précisément, la présente invention s'applique à la réalisation
de supercondensateurs constitués d'enroulements ou d'empilements
multicouches.

Ces éléments électrochimiques comprennent généralement des
10 couches d'électrodes entre lesquelles est interposée une couche de
séparateur, les couches étant imprégnées d'un électrolyte liquide. Des
feuilles métalliques adjacentes aux électrodes jouent le rôle de collecteur
de courant.

En particulier, la présente invention s'applique à la réalisation
15 d'électrode de supercondensateur déposée sur une feuille de collecteur
de courant.

Le document US 2002/0054472 – A (publié le 9 mai 2002) décrit un
procédé pour fabriquer une électrode pour un condensateur à double
couche électrique. Le procédé consiste à extruder un mélange
20 comprenant un matériau carboné, du PTFE et un additif non plastifiant
destiné à lubrifier le polymère pour faciliter l'extrusion (processing aid), à
laminer le mélange pour former une feuille et à sécher la feuille pour
éliminer l'additif. Dans ce procédé, le mélange extrudé se présente sous
forme pâteuse pour former en sortie une feuille auto-supportée. Le
25 procédé nécessite des opérations d'étirage complexes pour permettre de
fibriller le PTFE contenu dans le mélange afin d'en obtenir les propriétés
mécaniques souhaitables pour un film auto-supporté.

Le document FR 2 759 087 – A (publié le 7 août 1998) décrit un
procédé d'extrusion « sans solvant » pour fabriquer des films d'électrodes
30 auto-supportés. Le procédé consiste à former un mélange de polymères et
de charges actives carbonées, le mélange contenant des polymères
insolubles et un ou plusieurs polymère(s) soluble(s) ou calcinable(s). Le

mélange est extrudé, puis on élimine le ou les polymère(s) soluble(s) ou calcinable(s) de façon à former des pores.

Ce procédé conduit à un film d'électrode auto-supporté dont la surface spécifique et la capacité massique sont faibles, ceci en raison de la morphologie continue de l'électrode et du taux de charges limité à 60% par le procédé d'extrusion voie sèche, qui ne permet pas d'extruder des polymères plus lourdement chargés, sous peine de perdre la tenue mécanique du film.

Le document US 2002/0093783 (publié le 18 juillet 2002) décrit un procédé d'obtention d'une structure d'électrode. Le procédé consiste à déposer sur une feuille de collecteur deux couches de carbone incluant une première couche à base de carbone conducteur et une seconde couche à base de charbon actif. Dans ce procédé, chaque couche est déposée successivement par enduction sous la forme d'une pâte contenant un liant polymère solubilisé et du carbone, puis le complexe final est séché.

On connaît par ailleurs des procédés d'enduction pour fabriquer des électrodes de supercondensateurs avec un plastifiant qui est éliminé au cours du procédé de fabrication. On pourra à cet égard se référer aux publications suivantes.

- US 6 327 136
- « An asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell », Glenn G. Amatucci et al - Journal of The Electrochemical Society, 148 (8) A930 – A939 (2001)
- « A Nonaqueous Asymmetric Hybrid $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / Poly (fluoro phenyl thiophene) Energy Storage Device » Aurélien du Pasquier et al - Journal of The Electrochemical Society, 149 (3) A302 – A306 (2002)

Ces procédés génèrent des produits à matrice continue en raison de l'utilisation de liants polymères dissous dans un solvant, d'où une faible accessibilité des ions aux charges carbonées, une densité faible et une résistance série trop élevée, comme le confirme l'étude "Development and characterization of Ni-C Supercapacitor" de Malmberg, Bursell, Björnbom, et Lundblad, KTH présentée au congrès ESSCAP 2004 Belfort.

Un but de l'invention est de proposer un procédé de fabrication par extrusion-gel d'un film d'électrode déposé sur un collecteur de courant pour former un complexe électrode-collecteur, en présence d'un agent plastifiant porogène liquide, permettant d'augmenter la proportion de charges actives et de créer de la porosité dans l'électrode après élimination totale ou partielle du plastifiant.

Pour ce faire, l'invention prévoit un procédé de fabrication d'un complexe substrat-électrode poreuse à taux de charge supérieur ou égal à 80% pour supercondensateur comprenant au moins les étapes consistant à :

- préparer un mélange contenant au moins un polymère, au moins un agent plastifiant porogène liquide, et au moins une charge active,
- extruder le mélange sous forme de pâte,
- déposer la pâte sur le substrat et la laminier,
- traiter le complexe ainsi formé pour éliminer tout ou partie de l'agent plastifiant et créer de la porosité dans l'électrode.

Ce procédé d'extrusion-gel de mise en œuvre simple ne nécessite pas d'étape de fibrillation du liant, comme l'impose l'utilisation de PTFE selon l'état de l'art.

Nous appelons extrusion-gel le procédé d'extrusion d'un mélange contenant entre autres un polymère et un agent plastifiant liquide de ce polymère permettant la fabrication d'un gel au cours du procédé d'extrusion.

On parle de gel lorsque l'on mélange un liquide et un polymère et que le liquide est un solvant faible du polymère ou que la quantité de liquide présent dans le mélange est insuffisante pour solubiliser complètement le polymère. Une partie du liquide est miscible avec le polymère, et l'autre non. L'agent plastifiant liquide est un composé liquide aux températures de transformation qui présente une miscibilité avec le polymère, telle que le mélange des deux permet de fabriquer un gel. De par sa miscibilité partielle avec le polymère, le liquide joue le rôle d'un plastifiant et permet de diminuer la viscosité du polymère et de le mettre en œuvre par des procédés nécessitant un écoulement du mélange, tels

que les procédés d'extrusion. La faible viscosité du gel permet d'incorporer un taux de charge élevé dans le mélange. La viscosité acceptable par les procédés d'extrusion est cependant plus élevée que pour les procédés d'enduction, ce qui engendre une quantité de plastifiant
5 nécessaire plus faible. Ceci se traduit par une densité du mélange plus forte.

De par sa miscibilité partielle avec le polymère, le liquide est emprisonné à l'intérieur du polymère. Lors de l'élimination du plastifiant liquide, une matrice poreuse est ainsi fabriquée. Par comparaison, un
10 mélange constitué d'un polymère et d'un bon solvant du polymère, comme c'est le cas dans les procédés d'enduction, conduit à la fabrication d'une matrice polymère continue après élimination du solvant.

Ceci est illustré par la Figure 1, dans laquelle la figure 1a montre les porosités po créées dans la matrice selon l'invention par élimination du
15 plastifiant liquide, tandis que la figure 1b illustre par comparaison une matrice obtenue par enduction après élimination totale du solvant selon l'état de la technique.

La matrice liante dans le cas de l'enduction est continue autour des grains de charges, alors que la matrice liante dans le cas de l'extrusion gel
20 est dispersée sous forme d'amas de chaînes polymériques entre les grains de charges, libérant ainsi l'accès à une grande surface active.

Un autre but de l'invention est de préparer par extrusion-gel une pâte de réalisation d'une électrode se présentant sous la forme d'un gel et entrant dans la fabrication d'un complexe substrat / électrode pour
25 supercondensateur pour donner à ce dernier des caractéristiques de faible résistance série et de capacité volumique élevée. La finalité consiste donc à déposer la pâte d'électrode sur un substrat de manière à réaliser soit un complexe collecteur / électrode, soit un complexe électrode / collecteur / électrode, soit un complexe séparateur / électrode.

30 Ainsi, l'invention prévoit de réaliser une pâte d'électrode, pour supercondensateur, à taux de charge compris entre 25% et 45 %, comprenant un mélange contenant au moins un polymère, au moins un

agent plastifiant liquide, et au moins une charge active, telle que le taux de plastifiant en masse est compris entre 50 et 70% et que la pâte est sous forme de gel possédant un module d'élasticité compris entre 10^4 et 10^8 Pascal, aux températures d'extrusion, dans une gamme de fréquences comprises entre 0,01 et 100 Hz.

Les charges actives désignent du charbon actif, sous forme de poudres ou de fibres.

Le charbon actif est un matériau carboné de grande surface spécifique, entre 500 et 3000 m²/g, fabriquée par activation chimique ou physique de carbone naturel ou synthétique. Dans les applications supercondensateurs, on choisira préférentiellement des charbons actifs de surface spécifique comprise entre 1000 et 2500 m²/g.

Le mélange peut contenir un additif conducteur électronique. Cet additif conducteur électronique, choisi parmi le noir d'acétylène, le noir de carbone ou le graphite, est avantageusement introduit dans le mélange afin de diminuer la résistivité du complexe substrat-électrode. L'électrode peut comprendre une ou plusieurs charges.

Selon une variante d'exécution, les charges peuvent comprendre des oxydes de métaux de transition tels que des oxydes de titane, de ruthénium, de manganèse, de nickel, de molybdène, de tungstène, de cobalt, de chrome, de fer ou de vanadium dans le but de réaliser des électrodes de supercondensateurs hybrides combinant des processus faradiques aux processus capacitifs de création de double-couche électrochimique.

Selon une variante d'exécution, les charges peuvent comprendre des nanotubes de carbone offrant des performances en capacité élevées.

Selon l'invention, le taux de charges dans l'électrode est supérieur ou égal à 80 % en masse, et la teneur en additif conducteur est au moins égale à 5% en masse.

Le ou les polymère(s) joue(nt) le rôle de liant des grains de charges, confère(nt) à l'électrode la cohésion, la souplesse, et participe(nt) à l'adhésion sur le substrat. Il peut être choisi dans la famille des fluoropolymères. Par exemple, le polymère peut être un homopolymère de

fluorure de vinylidène (PVDF), ou un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (HFP), ou un copolymère de fluorure de vinylidène et trifluorochloroéthylène (CTFE), à hauteur de 50% au plus de monomère HFP ou CFTE copolymérisé avec le fluorure de vinylidène. Il
5 peut également être choisi dans la famille des polyéthers, ou des polyacryliques, tels que les polyoxyéthylènes (POE), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polyacrylonitrile (PAN). Il peut également être choisi dans la famille des élastomères, les copolymères de polyvinyliques, tels que des copolymères de styrène, de butadiène, d'isoprène, et
10 d'acryliques, tels que les élastomères ter-polymères styrène-butadiène-PMMA (SBM) ou les élastomères copolymères styrène-acrylonitrile (SAN). L'électrode peut être constituée d'un polymère cité ou d'un mélange de deux ou plusieurs polymères cités.

Le plastifiant liquide est choisi parmi les carbonates, tels que le
15 carbonate de propylène, le carbonate d'éthylène, ou les lactones, telles que la γ -butyrolactone. Il peut aussi être choisi parmi la N-méthylpyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF), l'acétone, le cyclohexane, le diméthylformamide (DMF), l'acrylonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO), ou le méthyléthylcétone (MEK). L'électrode
20 peut être constituée à partir d'un ou plusieurs agents plastifiants liquides.

Un autre but de l'invention est de réaliser un complexe collecteur-pâte d'électrode pour supercondensateur, la pâte d'électrode possédant les caractéristiques décrites précédemment. L'agent plastifiant liquide peut être conservé dans la pâte d'électrode pour jouer le rôle de solvant
25 d'électrolyte du supercondensateur.

L'invention concerne également un complexe collecteur-électrode pour supercondensateur dont le collecteur est une feuille métallique, caractérisé en ce que:

- l'électrode, comprend un mélange qui contient au moins un
30 liant polymère à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF), sous forme d'homopolymère ou de copolymère seul ou en mélanges, et au moins une charge active, à taux de charge supérieur ou égal à 80%,

- l'électrode est obtenue à partir d'une pâte sous forme de gel possédant un module d'élasticité compris entre 10^4 et 10^8 Pascal, aux températures d'extrusion, dans une gamme de fréquences comprises entre 0,01 et 100 Hz,

5 - l'électrode présente une porosité alvéolaire ayant une surface spécifique supérieure à $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et un taux de porosité supérieur à 60% en volume,

10 - dont le liant polymère de l'électrode est sous forme d'une phase dispersée de morphologie particulaire ou granulaire formant une matrice discontinue.

La finalité consiste:

- à réaliser un empilement optimisé d'une ou plusieurs couches de complexe collecteur-électrode et d'une ou plusieurs couches de séparateur,

15 - à organiser et à bobiner cet empilement de manière à fabriquer un enroulement,

- à imprégner cet enroulement avec un électrolyte organique liquide,

- à placer cet enroulement imprégné dans un boîtier adapté,

20 - à réaliser la connectique,

pour obtenir un supercondensateur.

Le substrat constitutif du complexe est un film métallique conducteur jouant le rôle de collecteur de courant. Le métal peut être de l'aluminium. La feuille métallique peut être traitée, mécaniquement ou chimiquement. Ainsi, elle peut être gravée en surface (« etchée » selon 25 l'expression désormais admise et usitée par les spécialistes) ou recouverte d'un dépôt conducteur, qui peut être métallique ou carboné, d'épaisseur comprise entre 0,1 et 25 μm . Ce dépôt constituera une sous-couche pour l'électrode dans le complexe collecteur-électrode.

30 Dans le cas d'un dépôt métallique, celui-ci sera avantageusement constitué de nitrure ou de carbure métallique dont les propriétés de conduction et anti-corrosion sont favorables aux performances du supercondensateur.

Dans le cas d'une sous-couche carbonée, celle-ci comprendra avantageusement plus de 50% en masse de matériau carboné conducteur afin de réduire la résistance d'interface entre électrode et collecteur.

La sous couche conductrice peut être obtenue par extrusion-gel,
5 par enduction, par pulvérisation ou par évaporation .

La feuille métallique peut être traitée thermiquement pour dégraisser sa surface. L'épaisseur de la feuille métallique collecteur de courant est adaptée pour que le collecteur ait une épaisseur comprise entre 15 et 50 μm .

10 Le substrat constitutif du complexe peut également être un film séparateur, constitué d'un film poreux en cellulose ou en polymères tels que le polypropylène, le polyfluorure de vinylidène, homopolymère ou copolymère. L'épaisseur du film séparateur est comprise entre 15 et 50 μm .

15 L'invention permet d'obtenir une électrode de supercondensateur fabriquée par un procédé d'extrusion-gel présentant une morphologie, une perméabilité, une porosité, et une surface spécifique qui améliorent l'accessibilité des ions aux charges actives et réduisent la résistance série des supercondensateurs employant de telles électrodes.

20 Cette électrode de supercondensateur comprend un additif conducteur dans des proportions telles que la résistance électronique d'interface collecteur-électrode du supercondensateur soit faible.

En outre, cette électrode présente un taux élevé de charges actives et une haute surface spécifique.

25 Un but de l'invention est de réaliser un complexe électrode – collecteur – électrode dans lequel la seconde face du collecteur est recouverte d'une seconde couche d'électrode de caractéristiques identiques à la couche d'électrode du complexe collecteur-électrode.

La finalité consiste ici:

30 - à réaliser un empilement optimisé d'une ou plusieurs couches de complexe électrode-collecteur-électrode et d'une ou plusieurs couches de séparateur,

- à organiser et à bobiner cet empilement de manière à fabriquer un enroulement,
 - à imprégner cet enroulement avec un électrolyte organique liquide,
 - 5 - à placer cet enroulement imprégné dans un boîtier adapté,
 - à réaliser la connectique,
- pour obtenir un supercondensateur.

La présente invention concerne également un complexe collecteur-électrode pour supercondensateur, dont le collecteur est un film
10 d'aluminium pur, etché ou non, dont l'électrode contient au moins 70% de charbon actif, et au moins un liant à base de fluoropolymère, et dont l'électrode comporte au moins 5% en masse d'additif conducteur.

Enfin, l'invention permet de réaliser des supercondensateurs qui comportent au moins un complexe calandré électrode-collecteur-électrode
15 dont chaque électrode est déposée puis laminée sur un film collecteur métallique, et dont:

- chaque électrode, comprend un mélange qui contient au moins un liant polymère à base de polyfluorure de vinylidène (PVDF), sous forme d'homopolymère ou de copolymère seul ou en mélange, et au
20 moins une charge active, à taux de charge supérieur ou égal à 80%,
 - l'électrode est obtenue à partir d'une pâte sous forme de gel possédant un module d'élasticité compris entre 10^4 et 10^8 Pascal, aux températures d'extrusion, dans une gamme de fréquences comprises entre 0,01 et 100 Hz,
 - 25 - l'électrode présente une porosité alvéolaire ayant une surface spécifique supérieure à $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et un taux de porosité supérieur à 60% en volume,
 - le liant polymère des électrodes est sous forme d'une phase dispersée de morphologie particulaire ou granulaire formant une matrice
30 discontinue,
 - le collecteur est un film métallique d'épaisseur comprise entre 15 et $50 \text{ }\mu\text{m}$.
-

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront encore de la description qui suit, laquelle est purement illustrative et non limitative et doit être lue en regard des figures annexées, parmi lesquelles :

- la figure 1a montre de manière schématique les porosités créées dans la matrice selon la présente invention lors d'un procédé d'extrusion-gel par élimination du plastifiant liquide, tandis que la figure 1b illustre de manière schématique par comparaison une matrice obtenue par enduction après élimination totale du solvant selon l'état de la technique.
- la figure 2 illustre de manière schématique un procédé de fabrication d'un film d'électrode poreux conforme à un mode de mise en œuvre possible de l'invention.
- les figures 3 et 4 illustrent de manière schématique la disposition des éléments de vis dans une extrudeuse baxis corotative modulaire.
- la figure 5 illustre de manière schématique l'effet d'un malaxage dispersif.
- la figure 6 illustre de manière schématique l'effet d'un malaxage distributif.
- la figure 7a représente de manière schématique en vue de dessus une portion d'un complexe comprenant une feuille de collecteur et un film d'électrode, le collecteur débordant l'électrode sur un bord.
- la figure 7b représente de manière schématique en vue de dessus une portion d'un complexe comprenant une feuille de collecteur et un film d'électrode, le collecteur débordant l'électrode de chaque côté.
- la figure 8 illustre de manière schématique une racle permettant de former le complexe avec le collecteur débordant l'électrode sur un bord.
- la figure 9 illustre de manière schématique des flasques disposées sur des rouleaux de laminage permettant de former un complexe avec le collecteur débordant l'électrode sur un bord.
- la figure 10 est un diagramme illustrant de manière schématique les étapes du procédé de fabrication du film d'électrode poreux.

- la figure 11 représente de manière schématique des points d'introduction de différents constituants dans l'extrudeuse bivis, conforme à un premier mode de mise en œuvre.
- la figure 12 représente de manière schématique des points d'introduction de différents constituants dans l'extrudeuse bivis, conforme à un deuxième mode de mise en œuvre.
- la figure 13 illustre la morphologie d'une électrode conforme à la présente invention obtenue par extrusion-gel.
- la figure 14 illustre la morphologie d'une électrode conforme à l'état de la technique obtenue par extrusion voie sèche.
- la figure 15 illustre la morphologie d'une électrode conforme à l'état de la technique obtenue par extrusion calandrage en voie PTFE avec fibrillation.
- la figure 16 présente les résultats de la caractérisation rhéologique de la pâte d'électrode réalisée.

Comme on peut le voir sur les figures 2 et 10, le procédé de fabrication d'un film d'électrode poreux comprend les étapes principales suivantes.

Selon une première étape 10, on introduit dans une extrudeuse bivis 11 un liant polymère 1 sous forme de poudre, un agent plastifiant 2 sous forme liquide et une ou plusieurs charge(s) 3 sous forme de poudres ou de fibres. Les constituants sont mélangés, malaxés au cours de leur parcours dans l'extrudeuse 11 de manière à plastifier le liant polymère en présence du plastifiant. Les charges sont dispersées au cours du parcours dans l'extrudeuse 11 de manière à ce que le mélange soit rendu homogène. Ceci est effectué par le choix de la succession des éléments de vis, certaines sections de vis ayant une fonction dispersive telle que schématisée à la figure 5 et d'autres une fonction distributive telle que montrée à la figure 6.

Selon une deuxième étape 20, le mélange, ou pâte sort de l'extrudeuse 11 à travers une filière plate 21 (ou jonc, ou de section oblongue). Le passage du mélange dans la filière 21 conduit à l'obtention d'un extrudât 4 régulier et homogène sous la forme d'un gel.

L'extrudeuse bavis peut avantageusement être remplacée par un malaxeur continu, du type de l'équipement commercialisé sous la marque Ko-malaxeur® Buss ou du type de l'équipement commercialisé sous la marque Malaxeur continu Readco. Le Ko-malaxeur® Buss est constitué d'une seule vis au filet de vis interrompu en trois endroits formant ainsi des ailettes. Un mouvement de rotation combiné à un mouvement de translation en aller-retour est imprimé à la vis. A l'intérieur du fourreau de la vis, trois rangées de dents fixes génèrent au cours du mouvement des forces de cisaillement avec les ailettes. Le Malaxeur continu Readco est constitué de deux arbres co-rotatifs équipés de palettes autonettoyantes, générant au cours du mouvement des forces de cisaillement. L'avantage de ces équipements est d'offrir un volume libre plus grand que dans une bavis corotative classique, et ainsi d'offrir une capacité d'incorporation de charges plus élevée. Les forces de cisaillement sont également mieux réparties et plus faibles, ce qui devient intéressant lorsqu'on doit travailler avec des produits thermo-mécaniquement sensibles.

Par exemple, une filière jonc présentant un diamètre de 15 mm permet la fabrication d'un film d'électrode de laize comprise entre 45 et 80 mm, d'épaisseur sensiblement égale à $150 \pm 10 \mu\text{m}$, avec un extrudât comprenant environ $80 \pm 1\%$ en poids de matière sèche de charbon actif d'origine naturelle, activé physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1000 et $2500 \text{ m}^2/\text{g}$, environ 20% en poids de matière sèche de copolymère de polyfluorure de vinylidène et de hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société Solvay sous la référence Solef® 21216 et environ 50 à 60% en poids de carbonate de propylène.

Selon une troisième étape 30, l'extrudât 4 est entraîné en défilement entre deux rouleaux de laminage 31 et 32 d'un lamineur. L'extrudât 4 est laminé sur une feuille de collecteur métallique 5 entre les deux rouleaux de laminage 31 et 32 chauffés.

Les rouleaux de laminage 31 et 32 ont pour fonction d'étaler l'extrudât 4 sur la feuille de collecteur 5 et de faire adhérer la couche

d'extrudât 4 à la feuille de collecteur 5. Cette troisième étape 30 conduit à la formation d'un complexe comprenant une couche d'extrudât 4 et une couche de collecteur 5.

5 Selon une quatrième étape 40, le complexe est entraîné en défilement dans une enceinte de séchage 41 et soumis à une source de chaleur. A cet effet, l'enceinte de séchage 41 est munie de sources 42 destinées à émettre un rayonnement infrarouge vers le complexe.

Alternativement, cette quatrième étape 40 de séchage peut être réalisée par convection d'air chaud éventuellement sec, ou par conduction
10 en faisant défiler le complexe sur des rouleaux chauffants.

Par ailleurs, cette quatrième étape 40 de séchage peut être réalisée sous vide, sous atmosphère neutre telle que l'azote ou l'argon, ou en atmosphère ambiante.

Cette quatrième étape 40 de séchage conduit à l'évaporation de
15 tout ou partie de l'agent plastifiant contenu dans la couche d'extrudât 4 et entraîne la solidification de la couche d'extrudât 4. L'agent plastifiant éliminé par évaporation laisse place à des pores dans la couche d'extrudât 4. L'étape d'évaporation 40 permet de transformer la couche d'extrudât 4 en un film d'électrode poreux 6.

20 De préférence, comme on le voit sur la figure 10, l'agent plastifiant récupéré en sortie du système d'évaporation 40 est recyclé en entrée de l'extrudeuse bivis 11.

Par exemple, on peut provoquer sur une longueur de 15 m l'évaporation d'environ 70% à 100% de l'agent plastifiant contenu dans
25 une couche d'extrudât 4 présentant une laize égale à 120 mm et une épaisseur égale à 150 μm , la couche d'extrudât 4 comprenant 60% en poids d'agent plastifiant. A cet effet, le complexe est entraîné en défilement dans une enceinte dont les trois premiers mètres sont munis de moyens de préchauffage par rayonnement infrarouge permettant de
30 chauffer le complexe à 200°C et les douze mètres qui suivent sont munis de moyens de convection sous air chaud permettant de chauffer le complexe à 170°C.

Alternativement, il est possible d'extraire le plastifiant par voie solvant, par immersion du complexe dans un composé liquide miscible avec le plastifiant mais mauvais solvant du liant polymère, puis séchage pour évaporer le solvant du plastifiant. Par exemple, on peut utiliser le
5 diéthyl ou diméthyl éther pour extraire le carbonate de propylène utilisé comme plastifiant du polyfluorure de vinylidène.

Selon une cinquième étape 50, le complexe comprenant la couche de collecteur 5 et la couche d'électrode 6 peut être entraîné en défilement entre deux rouleaux de calandrage 51 et 52 chauffants ou non. Cette
10 cinquième étape 50 permet de densifier le film d'électrode 6 et d'optimiser le contact entre les charges actives, les additifs conducteurs et le collecteur, ce qui permet de diminuer les résistances d'interface.

Selon une variante, le procédé peut comprendre une étape intermédiaire entre la première étape 10 et la deuxième étape 20, l'étape
15 intermédiaire consistant à fabriquer des granulés à partir de l'extrudât issu de la bivis 11 et d'alimenter en granulés une extrudeuse monovis équipée d'une filière plate ou jonc.

Les dimensions de l'extrudât 4 sont choisies pour que le film d'électrode 6 présente les dimensions suivantes : une laize comprise entre
20 40 et 120 mm et une épaisseur comprise entre 80 et 200 μm .

Le substrat sur lequel est déposée l'électrode est un film métallique collecteur, de préférence en aluminium.

Selon un mode de réalisation de l'invention, on pourra déposer la pâte d'électrode sur chaque face d'un collecteur en aluminium afin de
25 réaliser un complexe électrode-collecteur-électrode. De préférence, on utilisera un film d'aluminium etché afin d'améliorer l'adhésion de l'électrode sur le collecteur.

Selon une variante de l'invention, on pourra déposer la pâte d'électrode sur un film séparateur afin de réaliser un complexe électrode-
30 séparateur.

Selon une alternative, l'étape de calandrage peut être réalisée après une première étape de séchage partiel. Ainsi, le liant polymère demeure légèrement plastifié et mou favorisant ainsi la densification.

Une extrudeuse bavis 11 est formée par l'association de tronçons modulaires, chaque tronçon modulaire comprenant des éléments de vis et un fourreau. Les tronçons modulaires peuvent être interchangeables pour modifier le profil de l'extrudeuse.

5 Les éléments de vis z1 à z9 peuvent être des éléments de transport ou des éléments de malaxage.

La figure 3 représente de manière schématique un élément de transport. Un tel élément de transport comprend deux vis hélicoïdales de transport disposées côte à côte et aptes à être entraînées en rotation
10 autour d'axes parallèles entre eux s'étendant dans la direction d'avancement de la matière. Les vis hélicoïdales permettent le convoyage des matières le long des vis et génèrent un faible cisaillement de la matière.

La figure 4 représente de manière schématique un élément de
15 malaxage. Un tel élément de malaxage comprend des palettes de malaxage aptes à être entraînées en rotation autour d'un axe de rotation commun s'étendant dans la direction d'avancement de la matière. Les palettes de malaxage induisent un cisaillement élevé de la matière et permettent ainsi le mélange de la matière et une dispersion des charges
20 actives dans la matière. Les palettes présentent une épaisseur E et sont disposées le long de l'axe de rotation en formant un angle prédéterminé α entre deux palettes successives. Les paramètres E et α peuvent être choisis pour obtenir une action de mélange dispersif ou distributif de la matière.

25 Par exemple, si l'épaisseur E des palettes est élevée ou si α est proche de 45° , on obtiendra un effet dispersif.

Au contraire si α est proche de 90° , on obtiendra un effet distributif.

La figure 5 représente de manière schématique l'effet d'un mélange dispersif de la matière. On remarque que la section de matière est
30 modifiée de sorte que chaque flux de matière A, B, C, D est divisé en flux de section plus faible

La figure 6 représente de manière schématique l'effet d'un mélange distributif de la matière. On remarque que la section de matière est modifiée de sorte que les portions A, B, C et D sont mélangées entre elles.

Selon une première mise en œuvre représentée sur la figure 11, le polymère 1 en poudre et l'agent plastifiant 3 sous forme liquide sont introduits dans l'extrudeuse bivis 11 dans la première zone de l'extrudeuse et les charges 2 sont introduites sous forme de poudre dans une zone aval.

Cette première mise en œuvre privilégie la plastification du polymère puisque l'agent plastifiant est d'abord mélangé avec le polymère avant d'être absorbé par les charges.

De manière optionnelle, pour obtenir un débit régulier, les charges 2 peuvent être introduites dans l'extrudeuse 11 grâce à une gaveuse latérale.

Selon une deuxième mise en œuvre représentée sur la figure 12, le polymère 1 et les charges 2 sous forme de poudres ainsi que le plastifiant 3 sous forme liquide sont introduits dans la première zone de l'extrudeuse.

Cette deuxième mise en œuvre permet de réaliser un mélange intime entre le polymère 1 et les charges 2 puisqu'il s'agit d'un mélange entre deux constituants pulvérulents.

Pour favoriser l'action de l'agent plastifiant, on réalise un apport en énergie thermique. Les températures d'extrusion sont choisies en fonction du couple polymère / agent plastifiant choisi.

La vitesse de rotation des vis de la bivis 11 est choisie pour obtenir une qualité de dispersion et de mélange optimale ainsi qu'un débit optimal.

En sortie de l'extrudeuse, on a ainsi réalisé une pâte d'électrode pour supercondensateur, à taux de charge compris entre 25% et 45 %, comprenant un mélange sous forme de gel contenant au moins un polymère, au moins un agent plastifiant liquide, et au moins une charge active, dont le taux de plastifiant en masse est compris entre 50 et 70%.

La charge active de la pâte peut être du charbon actif ou comporter des oxydes de métaux de transition ou des nanotubes de carbone. Elle peut se présenter sous forme de poudres ou de fibres.

La pâte contient un additif conducteur présent à environ 1,5% en masse à ce stade de fabrication, l'additif étant choisi parmi le noir d'acétylène, le noir de carbone ou le graphite ou un mélange de ces composés.

5 L'agent plastifiant liquide est choisi dans la famille des carbonates, par exemple parmi le carbonate d'éthylène ou le carbonate de propylène, ou dans la famille des lactones comme la γ -butyrolactone (GBT). Il peut aussi être choisi parmi la N-méthylpyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF), l'acétone, le cyclohexane, le diméthylformamide (DMF),
10 l'acrylonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO), ou le méthyléthylcétone (MEK). L'électrode peut être constituée à partir d'un ou plusieurs agents plastifiants liquides.

Les figures 7a et 7b illustrent de manière schématique une portion d'un complexe comprenant une feuille de collecteur 5 et un film
15 d'électrode 6. La feuille de collecteur 5 comprend une portion qui déborde d'un côté du film d'électrode 6 (figure 7a) ou des deux côtés du film d'électrode (figure 7b). A cet effet, la feuille de collecteur 5 présente une laize L5 supérieure à la laize L6 du film d'électrode 6.

Dans le cas où le collecteur déborde l'électrode des deux cotés, le
20 complexe sera par la suite découpé dans le sens de la longueur afin de réaliser deux complexes comme décrits dans la figure 7b.

La figure 8 illustre de manière schématique une première solution permettant de former un complexe dans lequel la feuille de collecteur 5 déborde de la largeur de l'électrode 6.

25 Selon cette première solution, une racle 34 est disposée à proximité des rouleaux de laminage 31 et 32. La racle 34 est disposée en sortie des rouleaux de laminage 31 et 32. La racle 34 présente une arête en contact avec la feuille de collecteur 5 et s'étendant perpendiculairement à la direction de défilement du complexe comprenant la couche de collecteur 5
30 et la couche d'extrudât 4, sur une portion latérale de la feuille de collecteur 5. La racle 34 a pour fonction d'éliminer l'extrudât 4 sous forme de gel sur une portion de la feuille de collecteur 5 pour former une portion de collecteur dépourvue d'extrudât.

La figure 9 illustre de manière schématique une deuxième solution permettant également de former un film d'électrode 6 en retrait par rapport à la feuille de collecteur 5.

5 Selon cette deuxième solution, deux flasques 35, 36 sont disposées en forme de coin entre les rouleaux de laminage 31 et 32. Les flasques 35, 36 permettent de limiter l'étalement de l'extrudât 4 sur la feuille de collecteur 5 et définissent la laize de la couche d'extrudât 4 laminée.

De manière avantageuse, les rouleaux de laminage 31 et 32 peuvent être chauffés de manière à favoriser le laminage de l'extrudât
10 plastifié 4.

Dans les exemples décrits ci-dessous, les caractéristiques électrochimiques sont mesurées d'après le mode opératoire suivant :

Les complexes collecteur-électrode sont découpés à l'emporte-pièce à un diamètre de 30mm et les différents constituants, deux
15 complexes collecteur-électrode, un séparateur papier de 65 μm d'épaisseur, nécessaires à la fabrication du supercondensateur sont empilés de manière symétrique.

L'assemblage ainsi réalisé est ensuite imprégné par l'électrolyte organique liquide choisi et placé dans une cellule de test électrochimique
20 adaptée. Dans notre cas, il s'agit du mélange γ -Butyrolactone – TétraEthylAmmoniumTétraFluoroBorate concentré à 1 M.

La cellule est ensuite testée à 25°C en cyclage intentiostatique de charge - décharge sous une densité de courant de 8,5 mA/cm^2 . L'évolution du potentiel aux bornes du dispositif est mesuré au cours du
25 temps et en fonction des différentes polarisations.

Les deux paramètres majeurs que sont la capacité et la résistance série sont directement mesurés à partir des courbes de cyclage du supercondensateur:

- la résistance série (ohm) est mesurée à partir de la chute
30 ohmique en début de décharge :

$$R_s = \Delta U / 2I_{\text{décharge}}$$

- la capacité (F) est calculée à partir de la pente $\Delta U/\Delta t$ de la courbe de variation du potentiel au cours du temps et du courant de décharge imposé :

$$C = I_{\text{décharge}}(\Delta t/\Delta U)$$

5 La capacité massique (F/g) est obtenue en divisant la capacité mesurée sur la cellule considérée par la masse totale des deux électrodes utilisées pour constituer la cellule.

La résistance série surfacique (ohm.cm²) est obtenue en multipliant la résistance série mesurée par la surface active de la cellule.

10 La conductivité électrique dans le sens de l'épaisseur est mesurée d'après le mode opératoire suivant :

Les électrodes sont découpées à l'emporte-pièce à un diamètre de 18mm. Les deux faces de l'échantillon sont laquées en utilisant une suspension d'argent. Un fil de cuivre est fixé sur chacune des faces afin
15 de relier l'échantillon à l'appareil de mesure.

Des courants I sont appliqués au travers de l'échantillon et les tensions résultantes U sont relevées.

La conductivité du film est obtenue par la formule suivante:

$$\sigma = \frac{I \times L}{U \times S}$$

20 Avec :

σ la conductivité en Siemens par cm

I le courant imposé en Ampère

U la tension mesurée en volt

L l'épaisseur du film en cm

25 S la surface de conduction c'est à dire la surface laquée en cm²

La perméabilité au gaz des électrodes nous permet d'appréhender la facilité de pénétration du matériau par un gaz. Elle est mesurée d'après le mode opératoire suivant, sur un échantillon d'électrode carré de 2 cm de coté. Le gaz choisi est le diazote. La perméabilité est calculée grâce à
30 la loi de Darcy.

Il s'agit pour ces mesures, de relever la pression d'entrée du gaz (P_e), la différence de pression de sortie / à la pression d'entrée (ΔP) à l'aide d'un manomètre différentiel et le débit du gaz (Q) lorsque le gaz traverse l'échantillon.

- 5 La loi suivante tenant compte de la compressibilité du gaz nous permet de calculer la perméabilité :

$$k = \frac{Q \times e \times \eta \times (2(P_e - \Delta P))}{S \times ((P_e - \Delta P)^2 - P_e^2)}$$

avec :

k = perméabilité intrinsèque du film (m^2)

10 Q = le débit (mL/min)

e = épaisseur de l'échantillon (cm)

η = la viscosité du fluide (Pa.s)

P_e = la pression d'entrée du Gaz (Pa)

ΔP = la différence de pression lorsque le gaz traverse l'échantillon

15 (Pa)

S = la surface de l'échantillon exposée au gaz (cm^2)

La surface BET de l'électrode est la surface spécifique évaluée par la mesure BET telle que décrite par exemple dans la publication Technique de l'Ingénieur Pbis 45-1 (Etude de structure – mesure de surface spécifique) – Jean Charpin et Bernard Rasneur.

EXEMPLE 1

On forme des films de complexe collecteur-électrode, dont les électrodes sont obtenues en mélangeant un polymère, un agent plastifiant et une charge active. Les mélanges se présentent sous forme de gel et sont extrudés par une extrudeuse baxis à travers une filière jonc de diamètre 4mm. Les extrudats ainsi formés sont déposés sur le collecteur par laminage. Les complexes collecteur-pâte sont séchés pour former les complexes collecteur-électrode.

Le polymère est choisi parmi les composés suivants : le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le copolymère de polyfluorure de

vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP), l'élastomère styrène butadiène méthacrylate de méthyle (SBM), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

L'agent plastifiant est choisi parmi les composés suivants : le
5 carbonate de propylène, un mélange de carbonate d'éthylène (50% en poids) et de carbonate de propylène (50% en poids), ou de la γ -butyrolactone (GBT).

La charge active est constituée d'un charbon actif naturel activé
physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1000
10 m^2/g et 1200 m^2/g .

Le collecteur est une feuille d'aluminium traitée d'épaisseur 30 μm .

Les électrodes obtenues contiennent 80% en poids ($\pm 1\%$) de charges actives et ont 150 μm d'épaisseur.

En fonction de la nature du liant et du plastifiant utilisé, on obtient
15 les résultats regroupés dans le tableau 1.

EXEMPLE 2

On forme des films de complexe collecteur-électrode, dont les électrodes sont obtenues en mélangeant un polymère, un agent plastifiant et une charge active. Les mélanges se présentent sous forme de gel et
20 sont extrudés par une extrudeuse bivi à travers une filière jonc de diamètre 4mm. Les extrudats ainsi formés sont déposés sur le collecteur par laminage. Les complexes collecteur-pâte sont séchés pour former les complexes collecteur-électrode.

Le liant polymère est un copolymère de polyfluorure de vinylidène
25 et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société SOLVAY sous la référence SOLEF® 21216/1001

L'agent plastifiant est du carbonate de propylène (PC).

La charge active est constituée d'un charbon actif naturel activé
physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1000
30 m^2/g et 1200 m^2/g .

Le collecteur est une feuille d'aluminium traitée d'épaisseur 30 μm .

On fait varier le taux de charges, le taux de liant et par conséquent le taux de plastifiant nécessaire à la mise en œuvre des différentes électrodes.

Le tableau 2 résume l'ensemble des caractéristiques mesurées sur ces différentes électrodes de 150 µm d'épaisseur.

EXEMPLE 3

Dans les exemples suivants, différentes morphologies et caractéristiques d'électrode sont obtenues en fonction du choix de la technologie de mise en œuvre.

Exemple 3a : voie extrusion-gel

On forme un film de complexe collecteur-électrode, dont l'électrode est obtenue en mélangeant un polymère, un agent plastifiant et une charge active. Le mélange se présente sous forme de gel et est extrudé par une extrudeuse baxis à travers une filière jonc de diamètre 4mm. L'extrudât ainsi formé est déposé sur le collecteur par laminage. Le complexe collecteur-pâte est séché pour former le complexe collecteur-électrode.

Le liant polymère est un copolymère de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société SOLVAY sous la référence SOLEF® 21216/1001

L'agent plastifiant est du carbonate de propylène (PC).

La charge active est constituée d'un charbon actif naturel activé physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1000 m²/g et 1200 m²/g.

Le collecteur est une feuille d'aluminium traitée d'épaisseur 30µm.

L'électrode obtenue contient 80% en poids de charges actives et possède une épaisseur de 150 µm.

Exemple 3b : voie extrusion sèche

On forme une électrode en mélangeant plusieurs polymères et une charge active.

Le premier polymère est le polyoxyde d'éthylène de chez DOW CHEMICAL (POE 200 M). Le second polymère est un polyoxyde

d'éthylène glycol de chez DOW CHEMICAL (PEG 8 M). Ces polymères sont choisis pour leur propriété de solubilité dans l'eau.

Le liant polymère est un copolymère de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société SOLVAY sous
5 la référence SOLEF® 21510.

La charge active est constituée d'un charbon actif naturel activé physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1000 m²/g et 1200 m²/g.

Le mélange est extrudé par une extrudeuse baxis corotative à
10 travers une filière jonc de diamètre 4mm. Les granulés obtenus sont introduits dans une monovis de longueur 30D pour l'obtention d'un film de 100 µm d'épaisseur. Enfin, la dernière étape consiste à plonger le film dans un bain d'eau à 60°C pendant 5 minutes pour extraire une partie du polymère hydrosoluble. Le film est ensuite séché à 80°C pendant 24H.

15 Les proportions massiques finales des constituants dans l'électrode sont les suivantes :

- ✓ Charbon actif : 49%
- ✓ POE 200M : 16%
- ✓ PEG 8M : 13%
- 20 ✓ PVDF 21510 : 22%

Exemple 3c : voie PTFE

On forme une électrode en mélangeant un polymère et une charge active.

La charge active (98% en masse du mélange) est mise en
25 suspension dans de l'éthanol en excès. Le PTFE (2% en masse du mélange) est ensuite ajouté à la suspension. La suspension est chauffée à 75°C de manière à évaporer l'éthanol. La pâte visqueuse ainsi obtenue est ensuite malaxée sur un support plan puis étirée à l'aide d'un rouleau comme une pâte feuilletée jusqu'à obtention d'un film autosupporté. Ce
30 film est ensuite séché à 80°C pendant 1H.

Le tableau 3 présente les caractéristiques comparées des électrodes obtenues avec les différentes technologies précédemment décrites.

D'autre part, des photographies MEB des films précédemment décrits ont été réalisées. Ainsi, la morphologie de l'électrode obtenue dans le cadre de la présente invention, par voie extrusion-gel (Figure 13), est comparée à celles obtenues dans le cas d'une électrode classique issue d'une extrusion voie sèche (Figure 14) et dans le cas d'une électrode classique fabriquée en laboratoire et à base de PTFE (Figure 15). Ces photographies soulignent des différences de morphologies notables générées par ces technologies :

- Avec une technologie extrusion-gel conforme à la présente invention, l'électrode obtenue possède une porosité importante. Le liant polymère est sous forme d'une phase dispersée de morphologie particulière ou granulaire formant une matrice discontinue.

- Dans le cas de la technologie voie sèche selon l'état de la technique, l'électrode obtenue est nettement moins poreuse. Le liant polymère est sous forme d'une matrice continue.

- Dans le cas de la technologie PTFE selon l'état de la technique, le liant polymère est sous forme d'une matrice fibrillée.

EXEMPLE 4

On forme un film de complexe collecteur-électrode, dont l'électrode est obtenue en mélangeant un polymère, un agent plastifiant et une charge active. Le mélange se présente sous forme de gel et est extrudé par une extrudeuse bivio à travers une filière jonc de diamètre 4mm. L'extrudât ainsi formé est déposé sur le collecteur par laminage. Le complexe collecteur-pâte est séché pour former le complexe collecteur-électrode.

Le liant polymère est un copolymère de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société ATOFINA sous la référence KYNAR®FLEX 2821 à 20% en masse d'électrode.

L'agent plastifiant est du carbonate de propylène (PC) à 56% en masse de mélange.

La charge active est constituée d'un charbon actif naturel activé physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1000 m²/g et 1200 m²/g.

Le collecteur est une feuille d'aluminium traitée d'épaisseur 30 μm .

On obtient un film d'électrode contenant 80% en poids de charges et qui possède les caractéristiques suivantes :

- une capacité massique de 37.1 F/g,
- 5 - une résistance série de 8.0 Ohm.cm²,
- une densité de 0.60,
- une porosité de 70%.

EXEMPLE 5

On forme un film de complexe collecteur-électrode, dont l'électrode
10 est obtenue en mélangeant un polymère, un agent plastifiant et une charge active. Le mélange se présente sous forme de gel et est extrudé par une extrudeuse baxis à travers une filière jonc de diamètre 4mm. L'extrudât ainsi formé est déposé sur le collecteur par laminage. Le complexe collecteur-pâte est séché pour former le complexe collecteur-
15 électrode.

Le liant polymère est un copolymère de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société SOLVAY sous la référence SOLEF® 21216/1001 à 15% en masse d'électrode.

L'agent plastifiant est du carbonate de propylène (PC) à 55% en
20 masse de mélange.

Les charges actives sont constituées d'un charbon actif naturel activé physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1400 m²/g et 1600 m²/g et plus dense que celui utilisé dans les exemples qui précèdent.

25 Le collecteur est une feuille d'aluminium traitée d'épaisseur 30 μm .

On obtient un film d'électrode contenant 85% en poids de charges et qui possède les caractéristiques suivantes :

- une capacité massique de 41.5 F/g,
- une résistance série de 8.6 Ohm.cm²,
- 30 - une densité de 0.70,
- une porosité de 66%,
- une perméabilité au gaz de 1.1 mDarcy,
- une surface BET de 969 m²/g,

- une conductivité électrique dans le sens de l'épaisseur de 0.8 S/cm.

EXEMPLE 6

On forme un film de complexe collecteur-électrode, dont l'électrode
5 est obtenue en mélangeant un polymère, un agent plastifiant et une charge active. Le mélange se présente sous forme de gel et est extrudé par une extrudeuse bavis à travers une filière jonc de diamètre 4mm. L'extrudât ainsi formé est déposé sur le collecteur par laminage. Le complexe collecteur-pâte est séché pour former le complexe collecteur-
10 électrode.

Le liant polymère est un copolymère de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société SOLVAY sous la référence SOLEF® 21216/1001 à 10% en masse d'électrode.

L'agent plastifiant est de la γ -Butyrolactone à 61% en masse de
15 mélange.

Les charges actives sont constituées d'un charbon actif naturel activé physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1800 m²/g et 2000 m²/g.

Le collecteur est une feuille d'aluminium traitée d'épaisseur 30 μ m.

20 On obtient un film d'électrode contenant 90% en poids de charges et qui possède les caractéristiques suivantes :

- une capacité massique de 50.1 F/g,
- une résistance série de 6.7 Ohm.cm²,
- une densité de 0.53,
- 25 - une porosité de 75%.

EXEMPLE 7

On forme un film de complexe collecteur-électrode, dont l'électrode est obtenue en mélangeant un polymère, un agent plastifiant et une charge active. Le mélange se présente sous forme de gel et est extrudé
30 par une extrudeuse bavis à travers une filière jonc de diamètre 4mm. L'extrudât ainsi formé est déposé sur le collecteur par laminage. Le complexe collecteur-pâte est séché pour former le complexe collecteur-électrode.

Le liant polymère est un copolymère de polyfluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVDF/HFP) fourni par la société SOLVAY sous la référence SOLEF® 21216/1001 à 10% en masse d'électrode.

5 L'agent plastifiant est du carbonate de propylène (PC) à 67% en masse de mélange.

Les charges actives sont constituées d'un charbon actif naturel activé physiquement, présentant une surface spécifique comprise entre 1800 m²/g et 2000 m²/g .

10 20% en masse d'un additif conducteur est avantageusement ajouté à la formulation.

Le collecteur est une feuille d'aluminium etchée d'épaisseur 20 µm.

On obtient un film d'électrode contenant 90% en poids de charges et qui possède les caractéristiques suivantes :

- une capacité massique de 40.3 F/g
- 15 - une résistance série de 5.8 Ohm.cm²
- une densité de 0.67
- une porosité de 67%
- une surface BET de 985 m²/g

20 La spectrométrie dynamique à l'état fondu nous permet de mesurer les modules d'élasticité de la pâte d'électrode à une température donnée et de caractériser le gel. La pâte d'électrode issue du mélange décrit ci-dessus a été mise sous forme de disque de diamètre 25mm et d'épaisseur 650 µm.

25 Cette caractérisation rhéologique a été réalisée avec un rhéomètre à contrainte contrôlée, l'AR2000 de TA Instruments, en géométrie plan-plan. Le diamètre des plateaux est 25mm. Toutes les mesures ont été effectuées dans le domaine linéaire. La contrainte appliquée est de 200 Pa. La déformation induite à l'échantillon est comprise entre 0,01 et 100 Hz.

30 Les températures d'analyse sont des valeurs typiques de température d'extrusion.

Les résultats ainsi obtenus sont représentés sur la Figure 16. Ils nous permettent de conclure que le module élastique est compris entre 10^4 et 10^8 Pa.

Le tableau 4 indique la quantité d'agent plastifiant nécessaire pour former les électrodes dont le taux de charges est de 80% en masse en fonction de la surface spécifique BET des charges actives.

TABLEAU 1

Polymère	Fournisseur	Grade	Plastifiant	% plastifiant	capacité massique	résistance série	densité	Porosité
					F/g	ohm.cm ²	g/cm ³	%
PVDF	Solvay	6010	PC	55	36.6	7.2	0.60	70
	Solvay	6020	PC	60	31.6	7.1	0.60	70
			EC/PC	60	35.2	5.3	0.53	74
			GBT	57	34.1	6.4	0.62	69
	Atofina	721	PC	60	36.6	6.3	0.57	72
	Atofina	761	PC	60	34.4	6.4	0.57	72
	Atofina	500	PC	56	35.8	7.9	0.63	69
	Atofina	ADX121	PC	56	36.7	6.5	0.61	70
	Kureha	W9100	PC	59	36.8	5.8	0.56	71
PVDF/HFP	Solvay	21510	PC	55	34.1	8.1	0.60	70
	Solvay	21216	PC	54	35.7	8.1	0.63	69
			EC/PC	60	38.5	6.5	0.57	72
			GBT	58	36.6	6.9	0.51	75
	Atofina	2501	PC	55	35.2	8.6	0.61	70
	Atofina	2821	PC	56	37.1	8	0.60	70
SBM	Kureha	KF#2300	PC	60	37.7	7.1	0.60	70
	Atofina	AFX342	GBT	56	37.3	8.8	0.55	73

TABLEAU 2

Taux charges %	Taux liant %	Taux de plastifiant %	Capacité F/g	Résistance Série ohm.cm ²	S BET (cm ² /g)	Perméabilité (mDarcy)	Densité (g/cm3)	Porosité %
80	20	56	36.0	6.8	x	x	0.66	67
85	15	66	37.3	5.4	743	2.4	0.51	75
90	10	67	38.7	4.6	x	x	0.52	75

TABLEAU 3

Exemple	Technologie	Taux charges %	Capacité F/g	Résistance Série ohm.cm ²	S BET (cm ² /g)	Perméabilité (mDarcy)	Densité (g/cm3)	Porosité %
3a	Extrusion-gel	85	36.2	5.0	743	2.4	0.52	75
3b	Extrusion sèche	49	20.0	12.0	62	0.2	1.02	42
3c	PTFE	98	43.9	5.1	1066	0.9	0.49	77

5 TABLEAU 4

Surface spécifique BET des charges actives (m ² /g)	Fournisseur	Densité des charges actives (g/cm ³)	Taux d'agent plastifiant dans le mélange (% massique)
3000	Osaka	0,36	72
1000 – 1200	Ceca	0,48	66
2000	Osaka	0,49	63
1500	Kuraray	0,58	59
1700	Kuraray	0,58	56
1700	Kuraray	0,62	55
1500	Osaka	0,64	54
1450	Ceca	0,67	55

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un complexe substrat-électrode poreuse (6) à taux de charge supérieur ou égal à 80% pour supercondensateur
5 comprenant au moins les étapes consistant à :

- préparer un mélange contenant au moins un polymère (1), au moins un agent plastifiant porogène liquide (3), et au moins une charge active (2),
- 10 - extruder le mélange sous forme de pâte,
- déposer la pâte sur le substrat et la laminier,
- traiter le complexe ainsi formé pour éliminer tout ou partie de l'agent plastifiant (3) et créer de la porosité dans l'électrode.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que dans le mélange, l'agent plastifiant liquide (3) est insuffisant pour solubiliser
15 complètement le polymère de sorte que le mélange forme un gel au cours du procédé d'extrusion.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on dépose le mélange d'électrode de part et d'autre d'un substrat.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le substrat est un collecteur de courant constitué d'un film métallique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le substrat est un film d'aluminium collecteur de courant.

25 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat est un film d'aluminium gravé en surface collecteur de courant.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 prise en combinaison avec la revendication 4, caractérisé en ce que le collecteur a une
30 épaisseur comprise entre 15 et 50 μm .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 prise en combinaison avec la revendication 4, caractérisé en ce qu'une sous-couche conductrice est présente entre le collecteur et l'électrode.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la sous-couche conductrice est formée par dépôt sur le film métallique.

10. Procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que la sous-couche conductrice est métallique.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la sous-couche est constituée d'un nitrure ou d'un carbure métallique.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la sous-couche est carbonée.

10 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la sous-couche carbonée contient plus de 50% en masse d'un matériau carboné conducteur.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que la sous-couche a une épaisseur comprise entre 0,1 et 15 25 μm .

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé en ce que la sous-couche est obtenue par extrusion-gel.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé en ce que la sous-couche est déposée par enduction, par 20 pulvérisation ou par évaporation sur le collecteur.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le substrat sur lequel le film d'électrode est déposé est un séparateur.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans 25 lequel la pâte se présente sous la forme d'un gel.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, dans lequel l'agent plastifiant liquide (3) est éliminé en tout ou partie par évaporation.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, dans 30 lequel l'agent plastifiant liquide (3) est éliminé en tout ou partie par voie solvant.

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, dans lequel les charges actives (2) comprennent du charbon actif.

22. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le charbon actif se présente sous forme de poudres ou de fibres.

23. Procédé selon la revendication 21 ou 22, dans lequel le charbon actif possède une surface spécifique comprise entre 1000 et 2500 m²/g.

5 24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, dans lequel les charges actives (2) comprennent des oxydes de métaux de transition.

25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, dans lequel les charges actives (2) comprennent des nanotubes de carbone.

10 26. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, dans lequel on ajoute au mélange au moins un additif conducteur.

27. Procédé selon la revendication 26, dans lequel l'additif conducteur est choisi parmi le noir d'acétylène, le noir de carbone ou le graphite ou un mélange de ces composés.

15 28. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisé en ce qu'on incorpore au moins 1,5 % en masse d'additif conducteur dans le mélange.

20 29. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, dans lequel le mélange contient un polymère (1) choisi dans la famille des fluoropolymères.

30. Procédé selon la revendication 29, dans lequel le mélange contient du polyfluorure de vinylidène (PVDF), sous forme d'homopolymère ou de copolymère seul ou en mélange.

25 31. Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que le copolymère de PVDF est à base d'hexafluoropropylène (HFP) ou de trifluorochloroéthylène (CTFE).

32. Procédé selon la revendication 31, caractérisé en ce qu'il comprend au plus 50% de monomère d'hexafluoropropylène (HFP) ou de trifluorochloroéthylène (CTFE) copolymérisé avec le fluorure de vinylidène.

30 33. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 32, dans lequel le mélange contient un polymère (1) choisi dans la famille des polyéthers.

34. Procédé selon la revendication 33, dans lequel le mélange contient du polyoxyéthylène (POE).

35. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 34, dans lequel le mélange contient un polymère (1) choisi dans la famille des polyacryliques.

36. Procédé selon la revendication 35, dans lequel le mélange contient du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou du polyacrylonitrile (PAN).

37. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 36, dans lequel le mélange contient un polymère (1) choisi dans la famille des élastomères.

38. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, dans lequel le mélange contient du copolymère de polyvinyliques, tels que du copolymère de butadiène, d'isoprène ou de styrène, et d'acryliques.

39. Procédé selon la revendication 38, caractérisé en ce que les copolymères de polyvinyliques comprennent des élastomères ter-polymères styrène-butadiène-PMMA (SBM) ou les élastomères copolymères styrène-acrylonitrile (SAN).

40. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, dans lequel le mélange contient un agent plastifiant liquide (3) choisi dans la famille des carbonates.

41. Procédé selon la revendication 40, dans lequel l'agent plastifiant liquide (3) est choisi parmi le carbonate d'éthylène ou le carbonate de propylène, seul ou en mélanges.

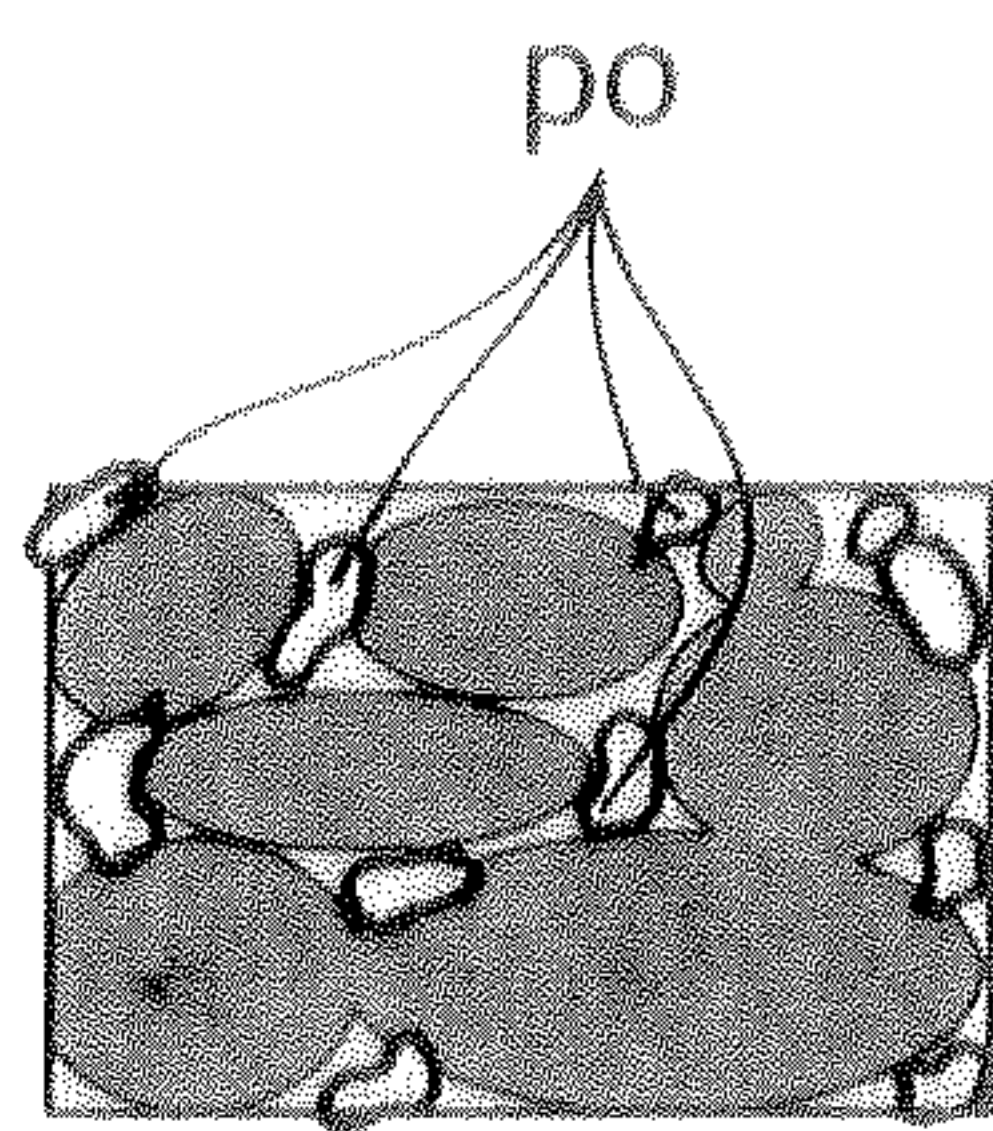
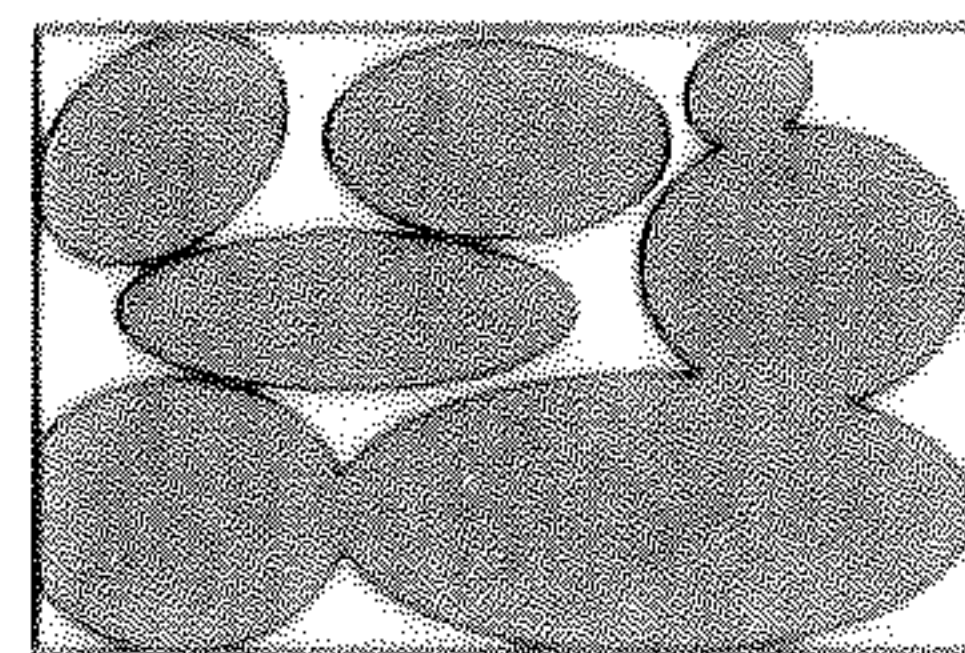
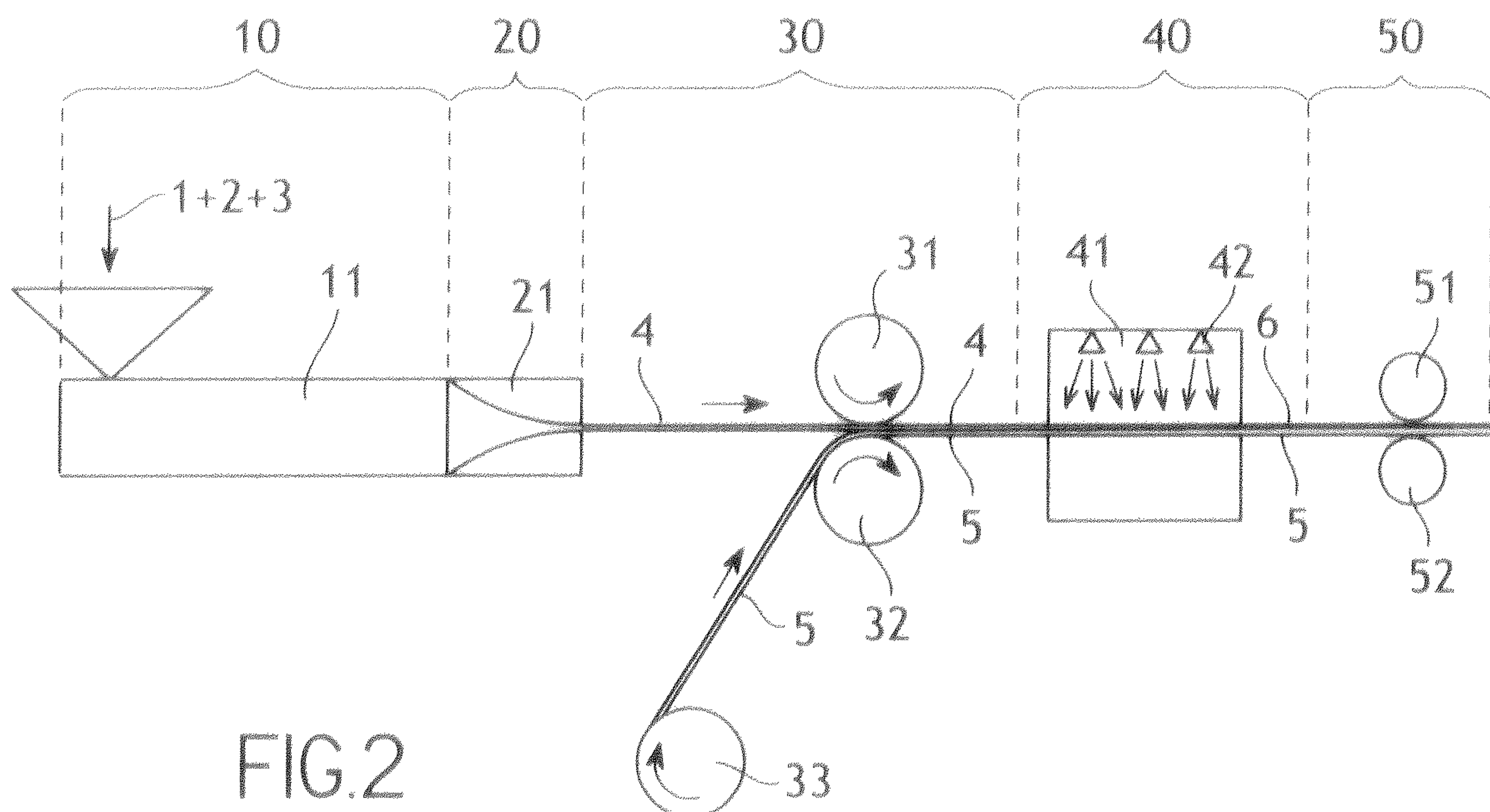
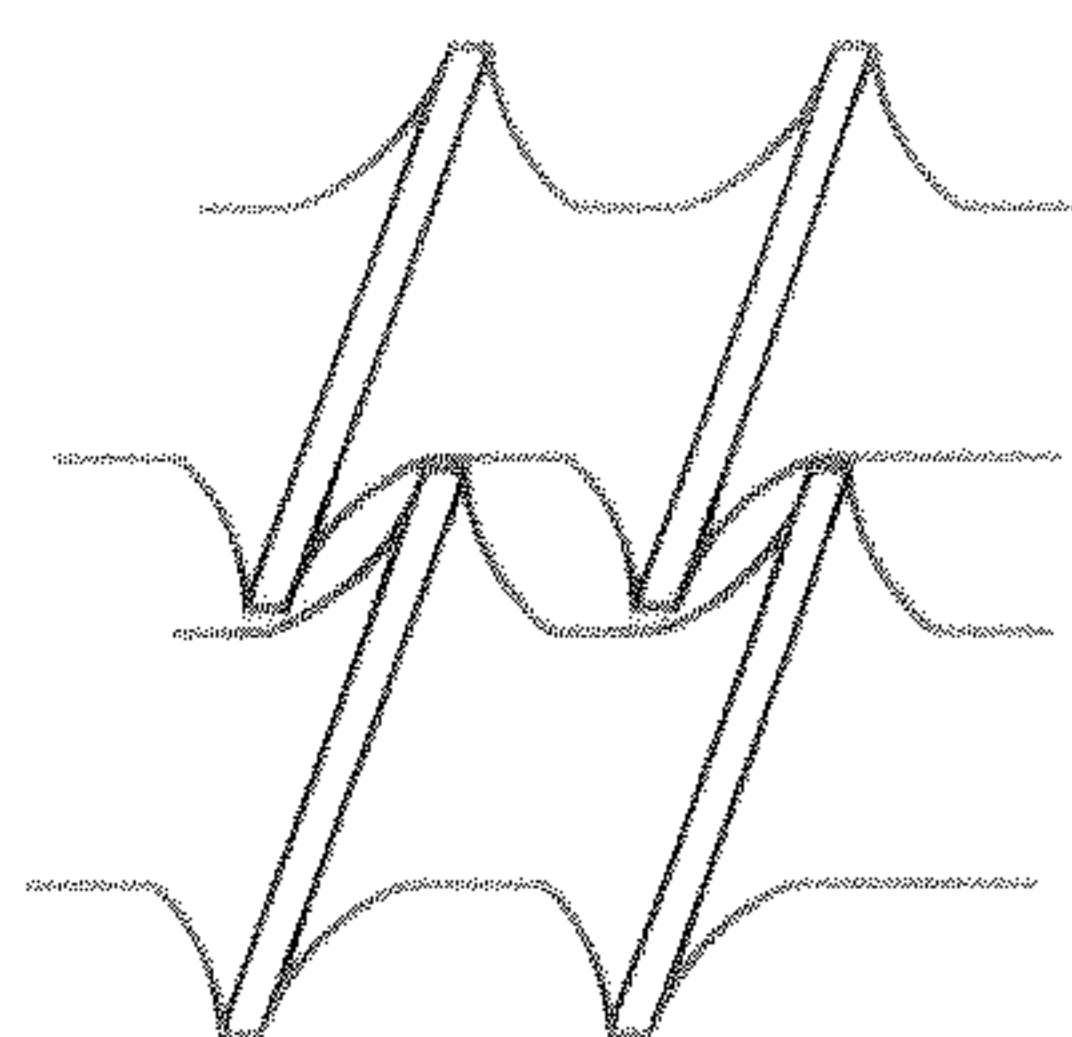
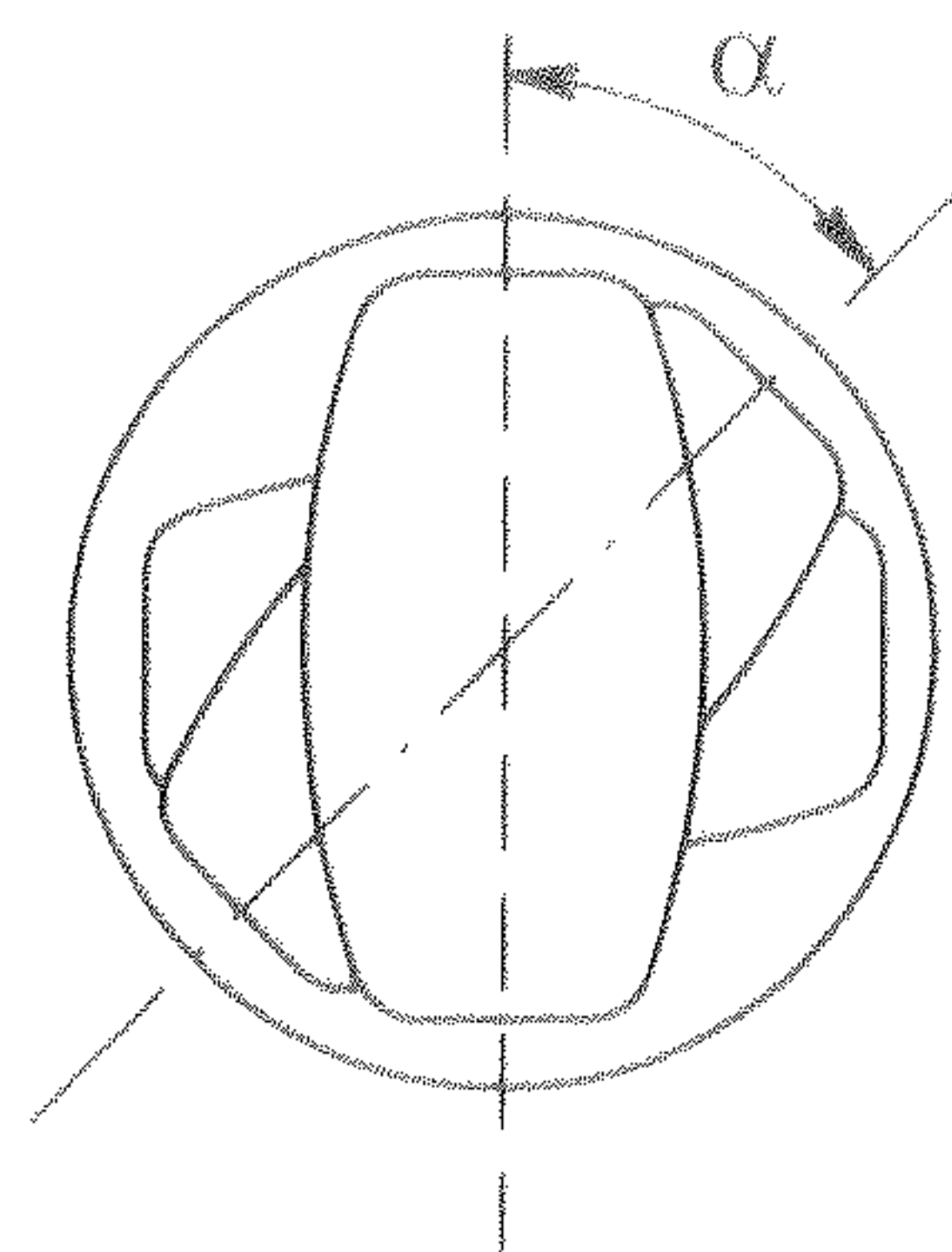
42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 41, dans lequel l'agent plastifiant liquide (3) est choisi parmi les lactones, tels que la γ -butyrolactone (GBT), la N-méthylpyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF), l'acétone, le cyclohexane, le diméthylformamide (DMF), l'acrylonitrile, le diméthylsulfoxyde (DMSO), ou le méthyléthylcétone (MEK) seul ou en mélanges.

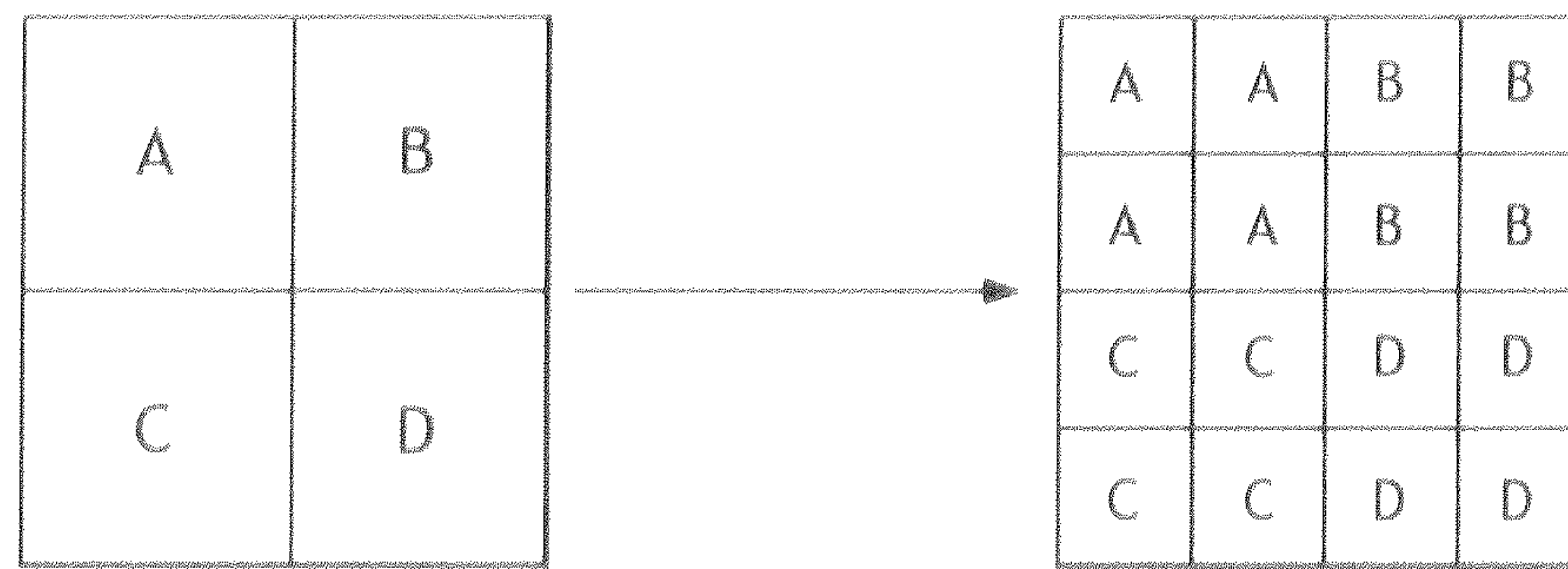
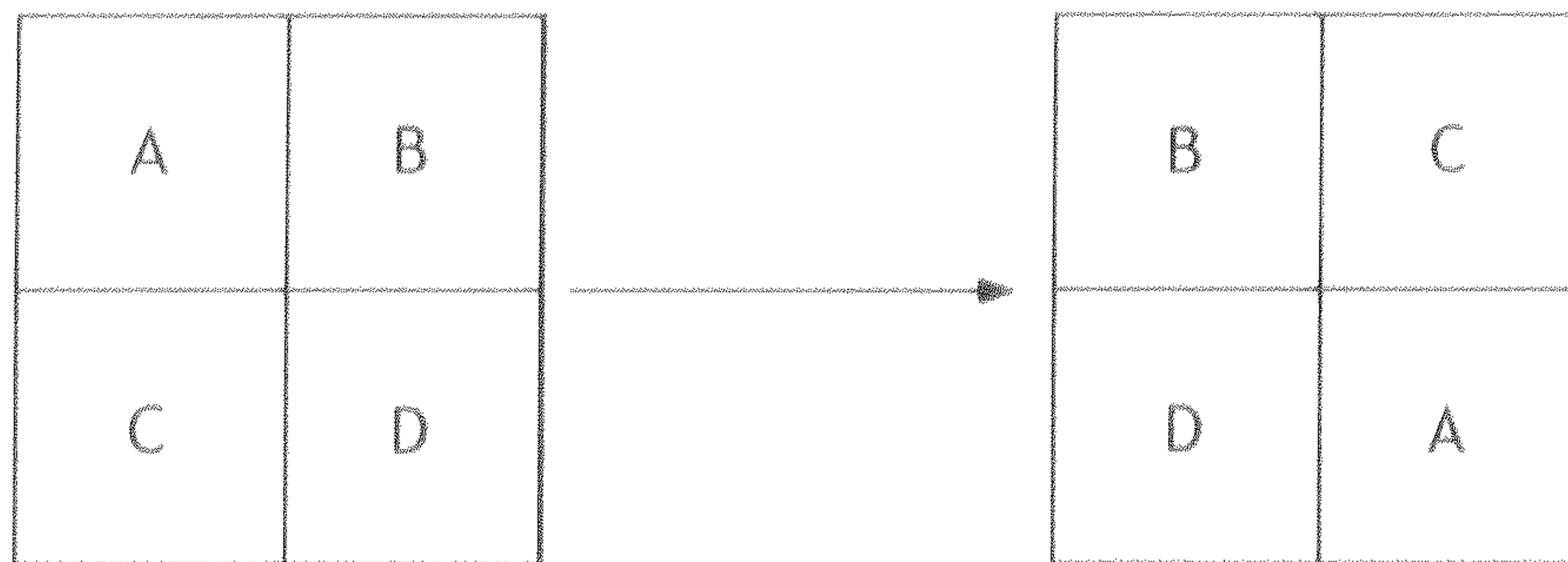
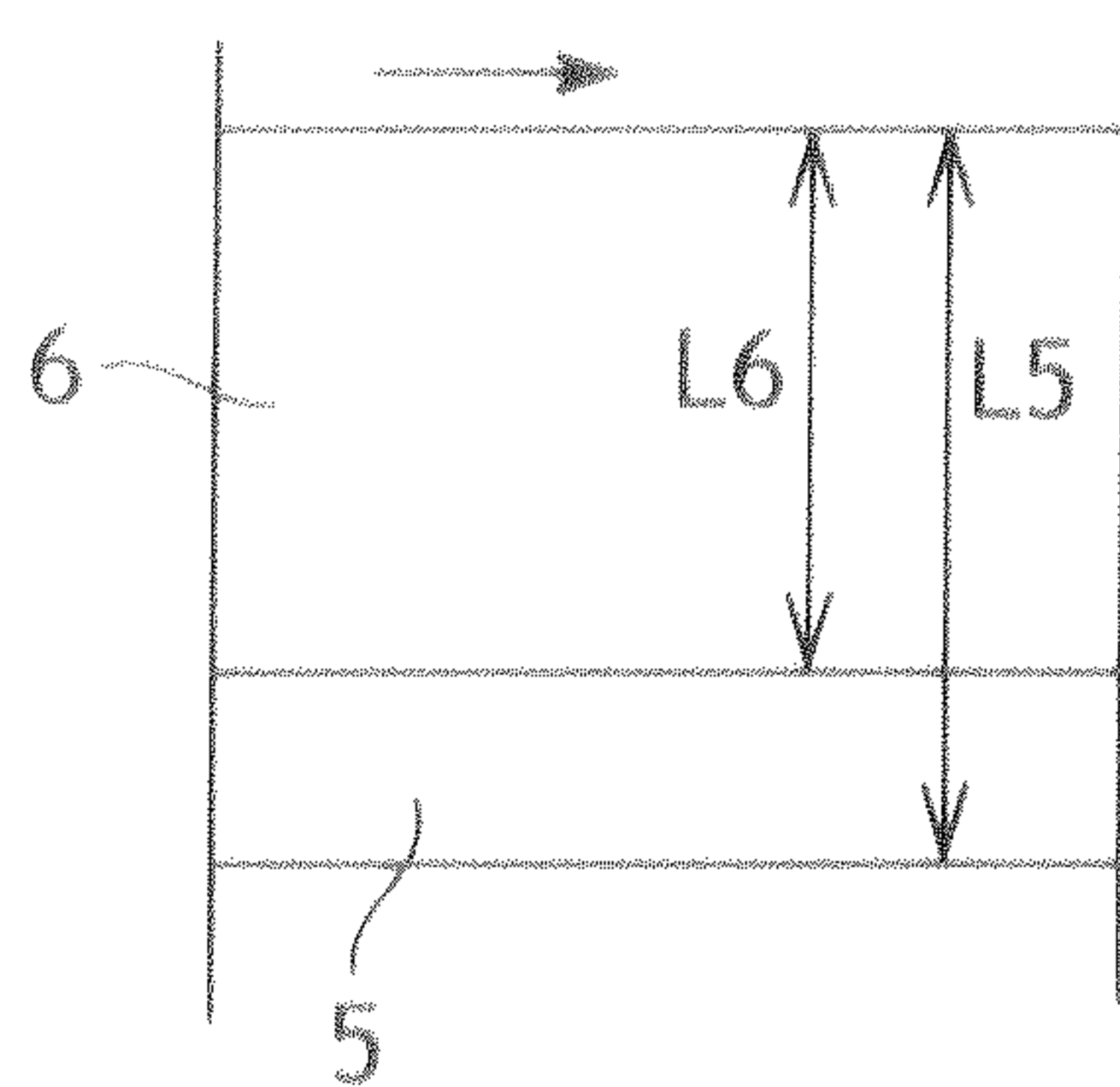
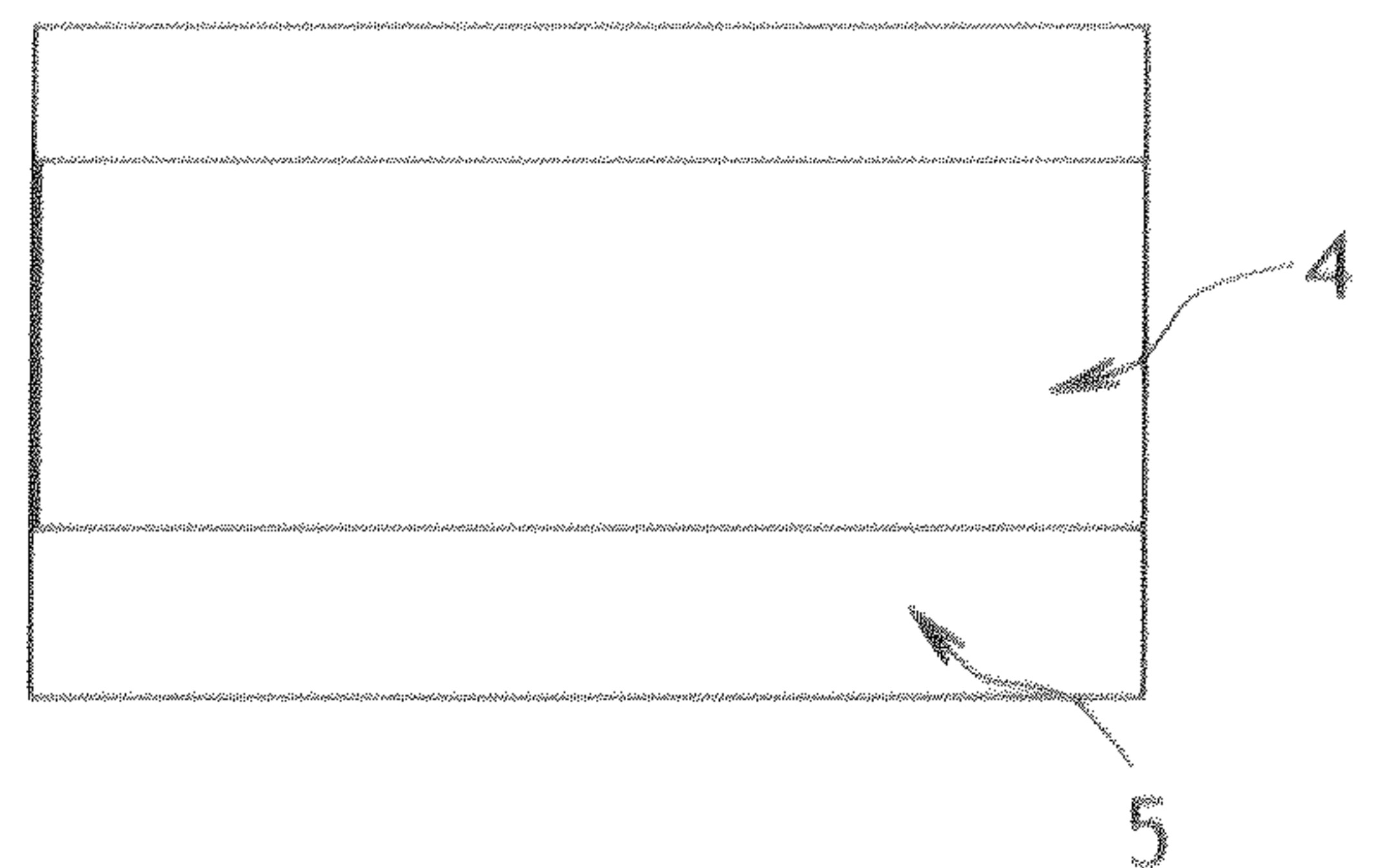
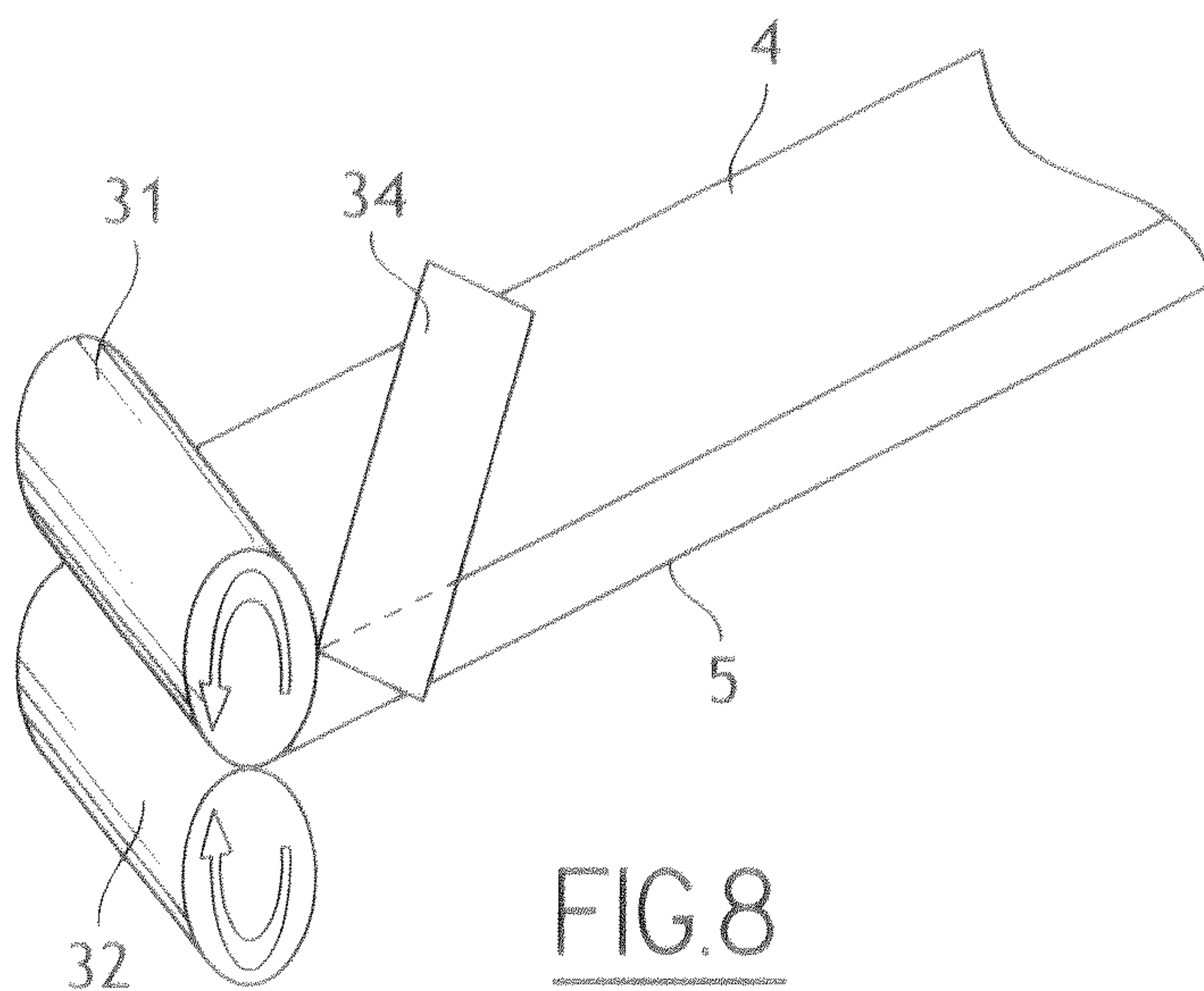
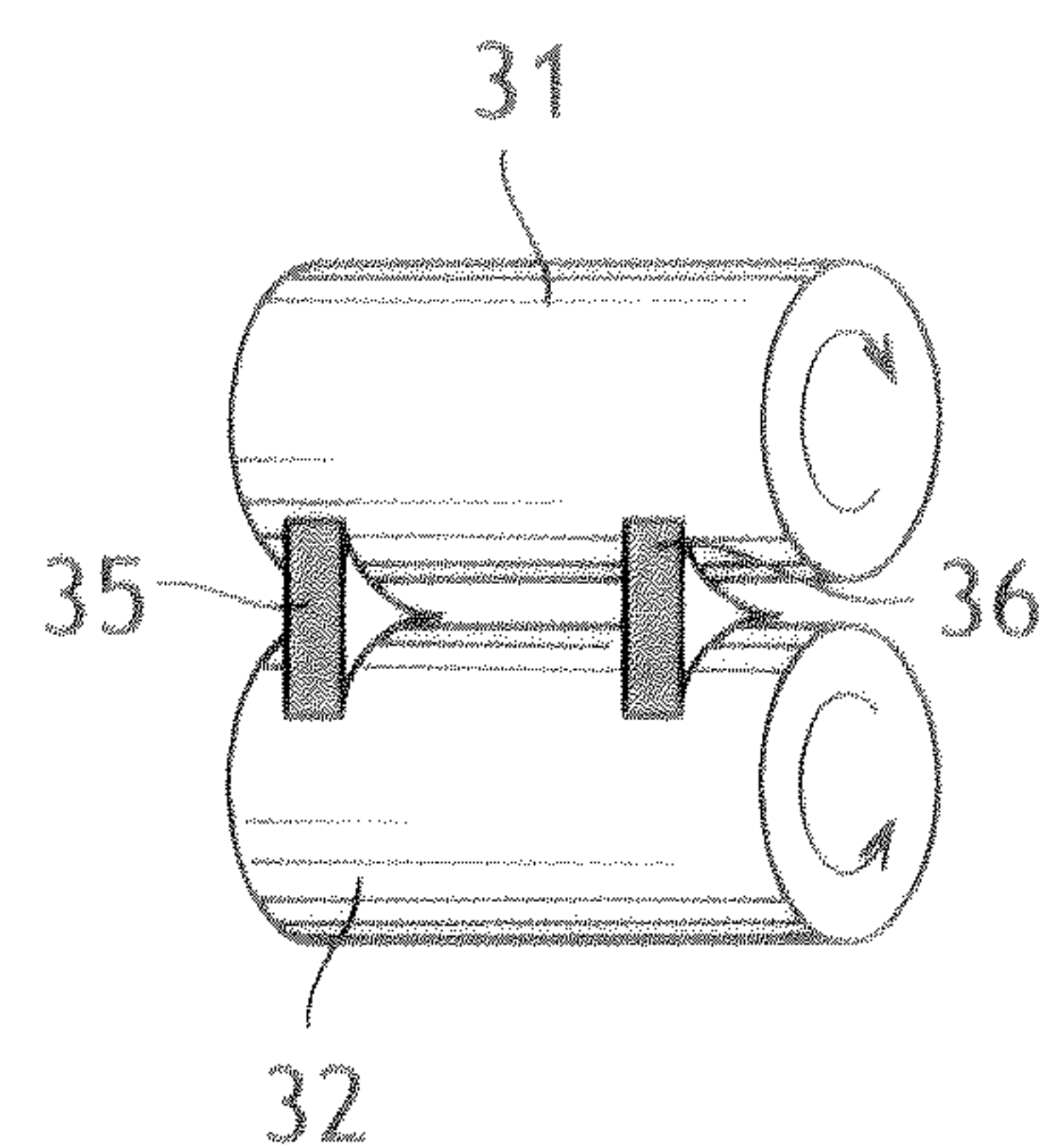
43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 42, caractérisé en ce que l'extrusion du mélange est effectuée au moyen d'une extrudeuse baxis.

44. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 43, caractérisé en ce que l'extrusion du mélange est effectuée au moyen d'un malaxeur continu.

45. Procédé selon l'une des revendications 1 à 44, dans lequel on
5 ajoute après le laminage du complexe une étape de calandrage.

46. Procédé selon l'une des revendications 1 à 45, caractérisé en ce que le film d'électrode obtenu a une épaisseur comprise entre 80 et 200 μm .

FIG. 1aFIG. 1bFIG. 2FIG. 3FIG. 4

FIG. 5FIG. 6FIG. 7aFIG. 7bFIG. 8FIG. 9

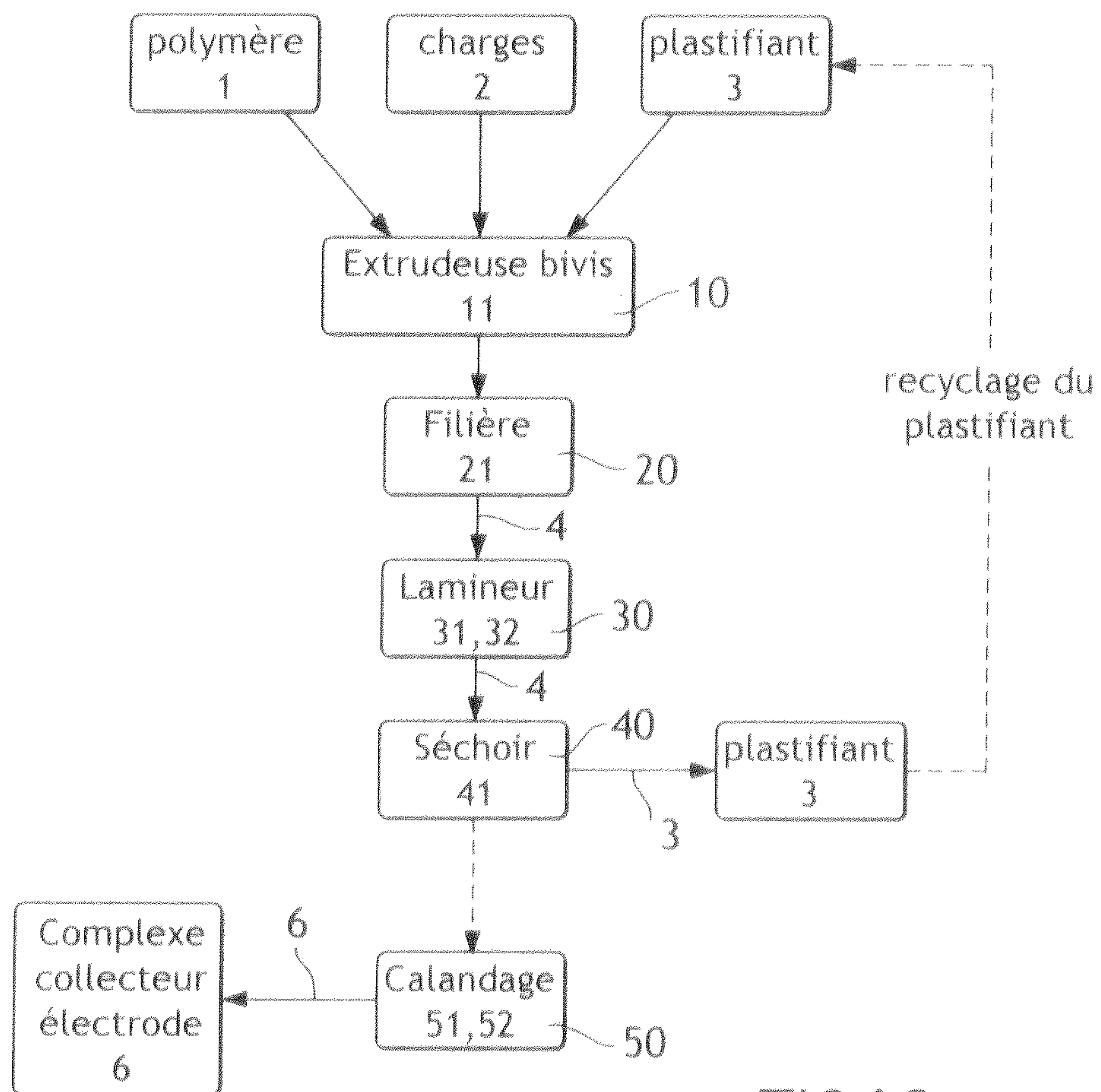


FIG.10

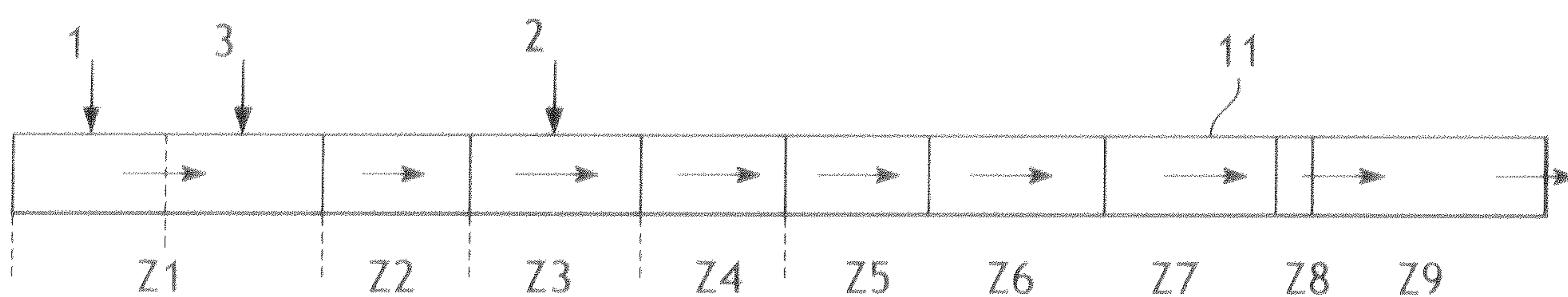


FIG.11

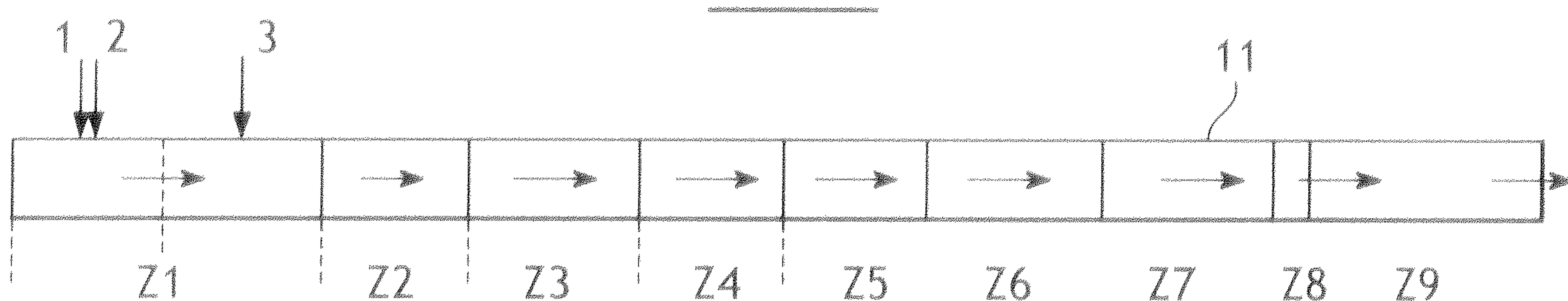


FIG.12

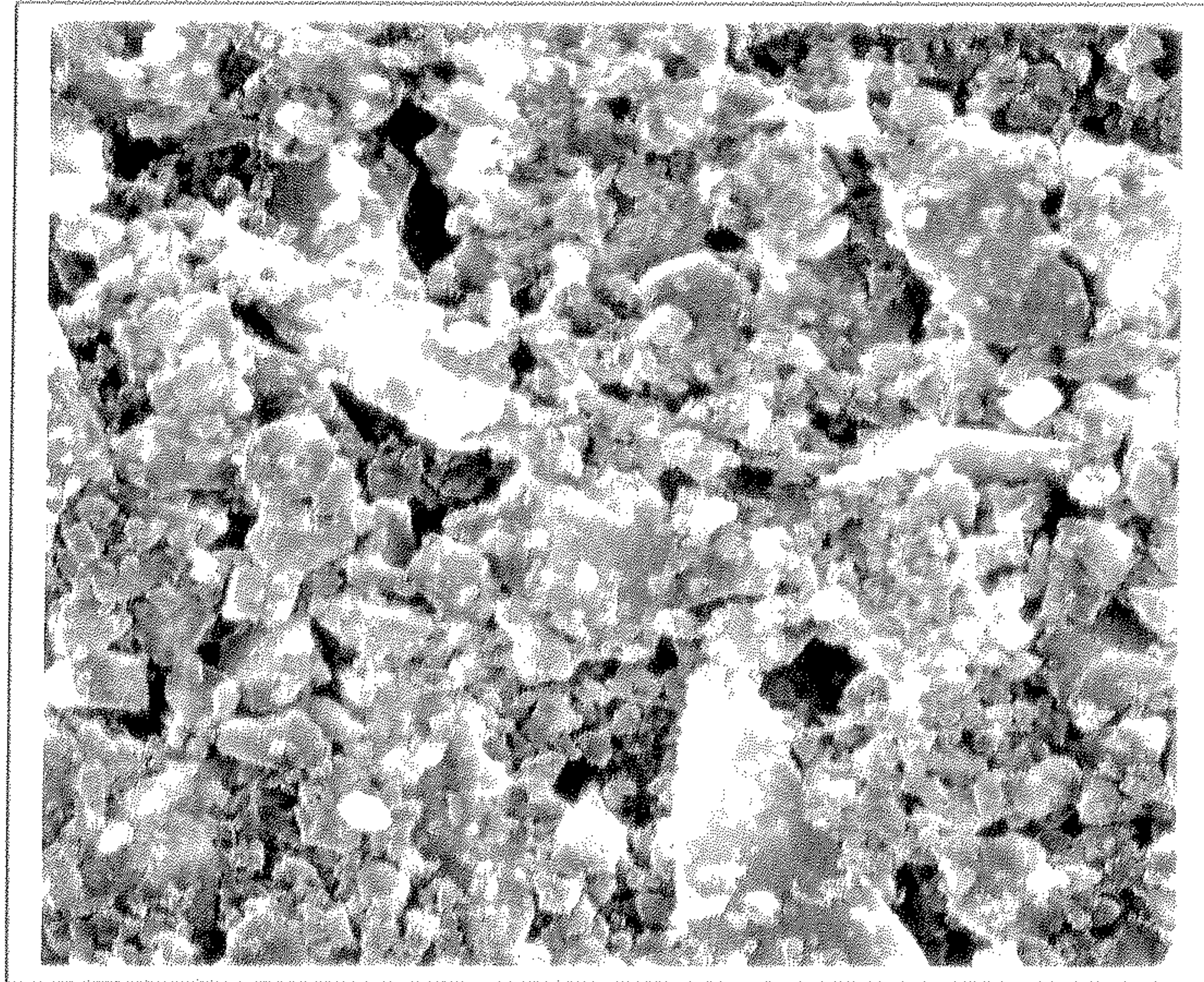


FIG. 13 : Technologie extrusion-gel

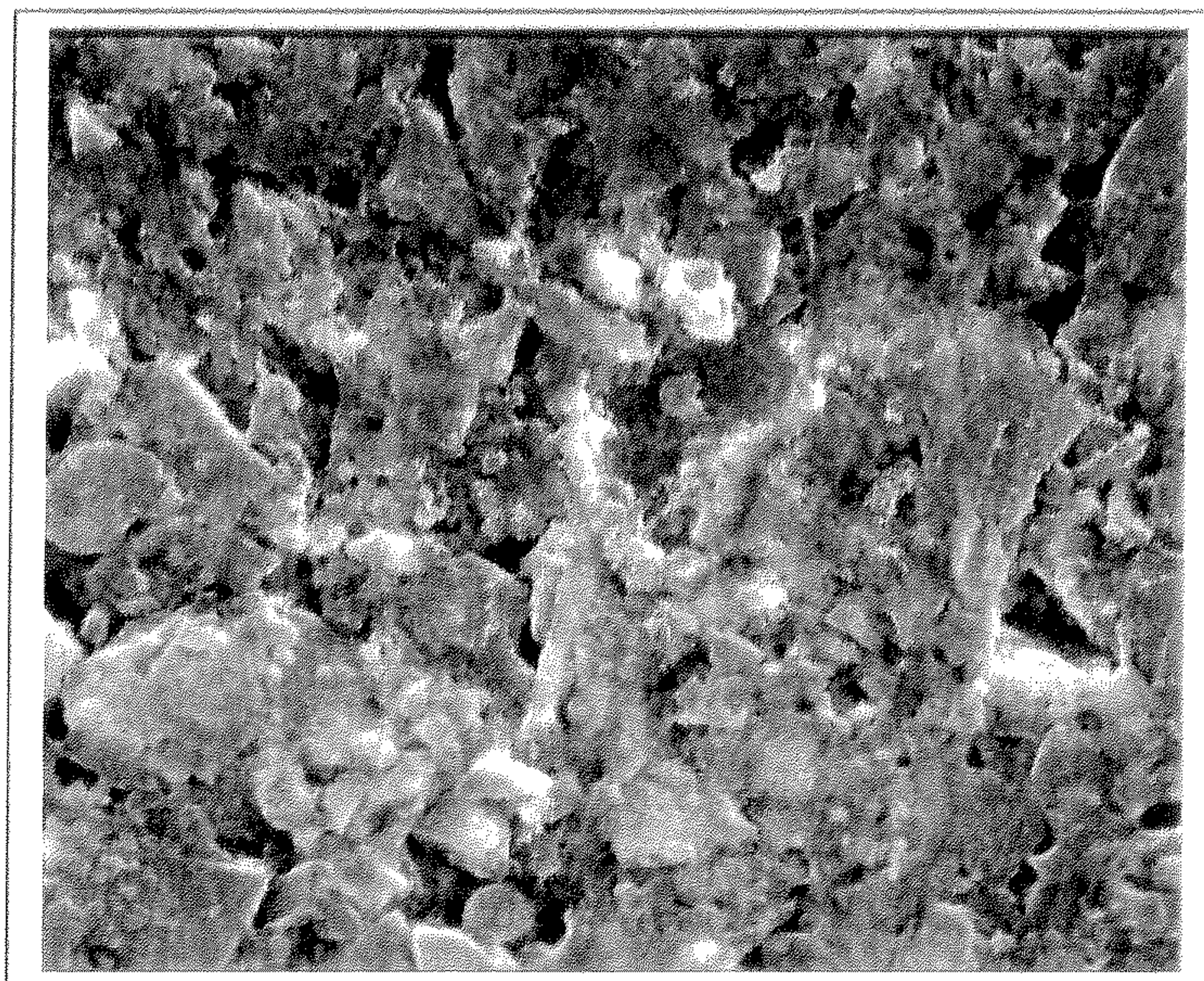


FIG. 14 : Technologie extrusion
voie sèche (polymère fondu)

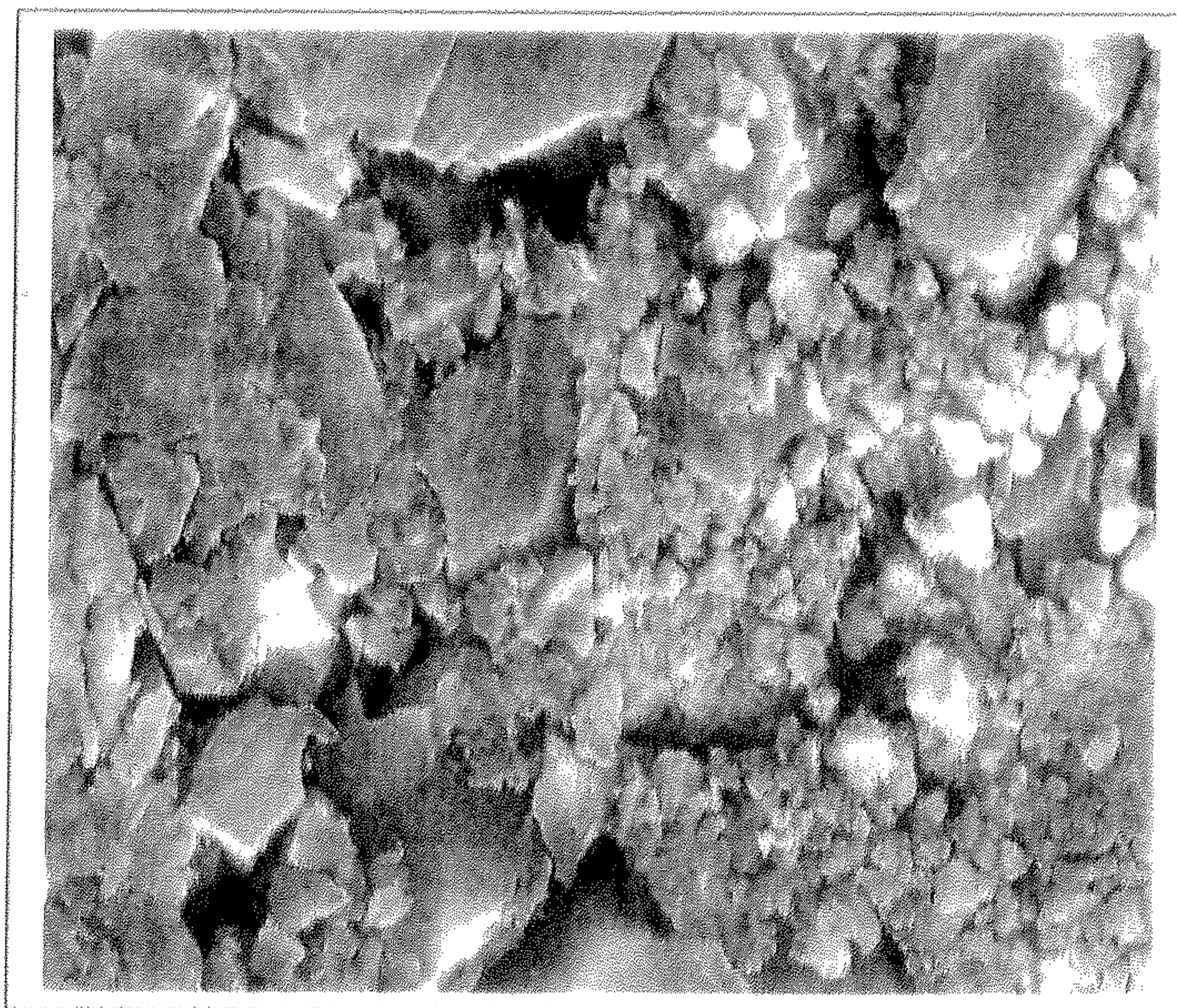


FIG.15 : Technologie à base de PTFE

Evolution du module élastique (G') en fonction de la fréquence (ω)

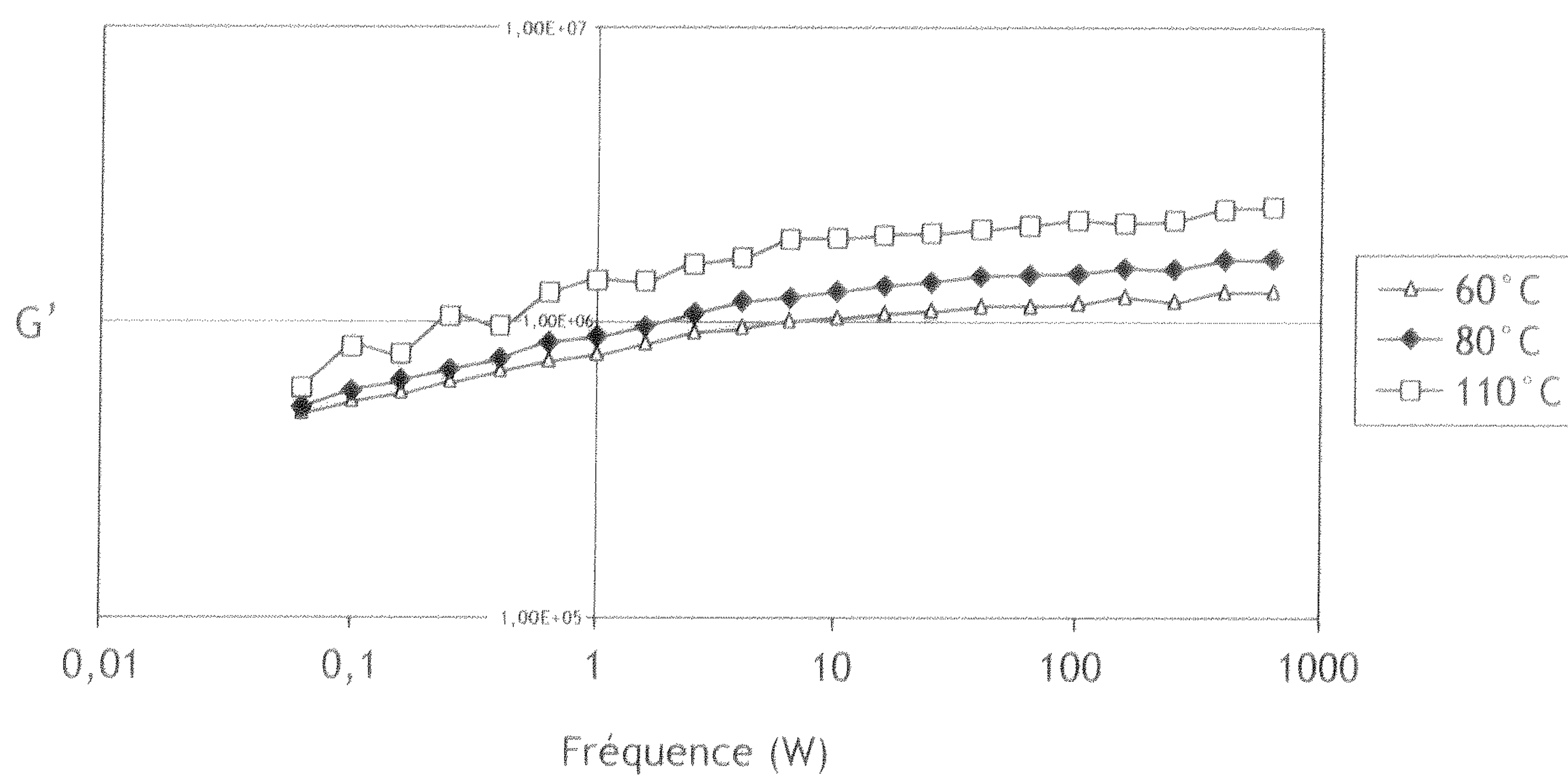


FIG.16

