

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
15 mai 2025 (15.05.2025)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/099178 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01G 9/00 (2006.01) *H01G 9/035* (2006.01)
H01G 9/045 (2006.01) *H01G 11/30* (2013.01)
H01G 9/048 (2006.01) *H01G 11/36* (2013.01)
H01G 9/07 (2006.01) *H01G 11/04* (2013.01)
H01G 9/145 (2006.01) *H01G 11/28* (2013.01)
H01G 11/26 (2013.01) *H01G 11/70* (2013.01)
H01G 11/68 (2013.01)

FR2312213 09 novembre 2023 (09.11.2023) FR

(71) **Déposant : THALES** [FR/FR] ; 4 rue de la Verrerie, 92190 MEUDON (FR).

(72) **Inventeurs : POGNON, Grégory** ; Thales SA/ Thales Research & Technology - Campus Polytechnique, 1 avenue Augustin Fresnel, 91767 PALAISEAU (FR). **EUSTACHE, Etienne** ; Thales SA/ Thales Research & Technology - Campus Polytechnique, 1 avenue Augustin Fresnel, 91767 PALAISEAU (FR). **GALINDO, Christophe** ; Thales SA/ Thales Research & Technology - Campus Polytechnique, 1 avenue Augustin Fresnel, 91767 PALAISEAU (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/081555

(22) Date de dépôt international :

07 novembre 2024 (07.11.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

(74) **Mandataire : ATOUT PI LAPLACE** ; Immeuble UP ON 25, Boulevard Romain Rolland - CS 40072, 75685 PARIS CEDEX 14 (FR).

(54) Title: CAPACITIVE ELECTRIC ENERGY STORAGE SYSTEM AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) Titre : SYSTÈME DE STOCKAGE CAPACITIF D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE ET SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

100

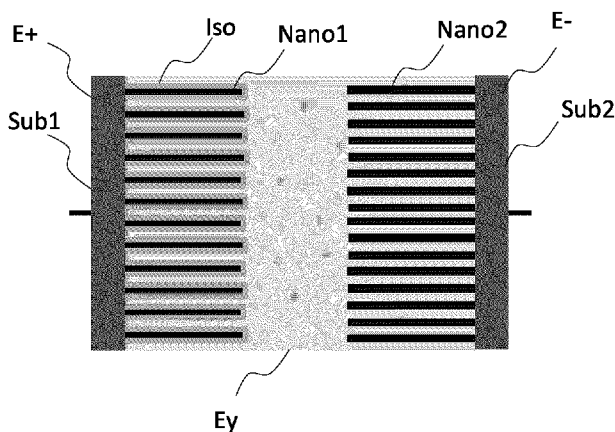


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a capacitive electric energy storage system comprising: - a liquid electrolyte; - a positive electrode comprising: • a first substrate made of conductive material; • a first two-dimensional or three-dimensional conductive nanostructure extending over the substrate; and • an insulator comprising at least one layer of dielectric material and matching the shape of the first conductive nanostructure; and - a negative electrode comprising: • a second substrate made of conductive material; and • a second two-dimensional or three-dimensional conductive nanostructure extending over the substrate.

(57) **Abstrégé :** L'invention se rapporte à un système de stockage capacitif d'énergie électrique comprenant : - un électrolyte liquide; - une électrode positive comprenant : • un premier substrat en matériau conducteur; • une première nanostructure conductrice bidimensionnelle

[Suite sur la page suivante]

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

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

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat; et • un isolant comprenant au moins une couche de matériau diélectrique et épousant la forme de la première nanostructure conductrice; et - une électrode négative comprenant : • un deuxième substrat en matériau conducteur; • une deuxième nanostructure conductrice bidimensionnelle ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat;

DESCRIPTION

SYSTÈME DE STOCKAGE CAPACITIF D'ÉNERGIE ÉLECTRIQUE ET
SON PROCÉDÉ DE FABRICATION

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] L'invention concerne des systèmes de stockage capacitif d'énergie électrique et en particulier, des systèmes de stockage capacitif d'énergie électrique hybride entre supercondensateur et condensateur électrolytique.

ARRIÈRE-PLAN

[0002] Le stockage de l'énergie est primordial, d'une part pour les produits électroniques nomades ou autonomes pour s'affranchir de la contrainte du réseau de distribution d'électricité. Ils embarquent des systèmes de stockage et de gestion et parfois de conversion de l'énergie. D'autre part, de nombreux équipements électroniques ne supportent pas les microcoupures d'alimentation du réseau et doivent donc être soutenus. Les systèmes de stockage électrochimiques qui répondent à ces besoins sont classés en fonction de leur densité d'énergie massique (en Wh/kg) ou volumique (Wh/L) et de leur densité de puissance (W/kg ou W/L). Ces différentes technologies sont basées sur des mécanismes de stockage des charges différents qui ont chacun leurs limites intrinsèques en termes de cinétique de charge et de décharge (densité de puissance) et de capacité maximale de charge et de décharge (densité d'énergie). Les technologies existantes ne savent pas fournir à la fois forte capacité de stockage (autonomie) et forte puissance (réactivité).

[0003] Etre capable d'assurer à la fois des puissances similaires à celle des condensateurs électrolytiques qui sont utilisés dans la plupart des circuits électroniques à l'heure actuelle et des capacités de l'ordre de celle des supercondensateurs permettrait d'améliorer la compacité des systèmes, notamment en électronique de puissance et en particulier dans des systèmes embarqués ou autonomes.

[0004] Plusieurs systèmes de stockage capacitifs à électrolyte existent et sont actuellement commercialisés. On peut citer les condensateurs électrolytiques à l'aluminium (Al) et ceux au tantale (Ta) ainsi que les supercondensateurs. Les condensateurs Al ont des électrodes structurées et des épaisseurs de couche de matériau isolant électronique typiquement aux échelles de 10^{-8} à 10^{-6} m alors que les supercondensateurs ont des électrodes structurées typiquement aux échelles de 10^{-10} à 10^{-8} m et n'ont pas de couche de matériau isolant électronique.

[0005] La capacité d'un condensateur est définie par la formule suivante :

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e}$$

[0006] Où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide, ϵ_r la permittivité relative du matériau isolant, S la surface de l'électrode et e l'épaisseur de l'isolant.

[0007] Dans un condensateur électrolytique Al, l'électrode positive est composée d'une feuille d'Al gravée afin d'augmenter sa surface. Cette feuille est ensuite anodisée afin de générer une couche d'alumine (Al_2O_3) en surface qui joue le rôle d'isolant. En contrôlant les paramètres lors de cette phase d'anodisation, l'épaisseur d' Al_2O_3 peut être augmentée et de la même manière la tension du condensateur, qui peut alors atteindre plusieurs centaines de Volts. L'électrode négative est quant à elle une feuille d'Al avec un oxyde natif peu épais. La capacité d'un condensateur électrolytique est limitée par la surface de la feuille d'Al gravée alors que sa tension est limitée par le procédé d'anodisation.

[0008] Les condensateurs électrolytiques Ta utilisent une poudre pressée et frittée de Ta métallique pour l'électrode positive. La surface spécifique des électrodes de Ta est typiquement de 1 à 10 m^2/g (il est noté que la masse volumique de Ta est élevée, de l'ordre de 16,5 g/m^3). Comme pour leurs homologues Al, une couche d'oxyde de tantale (Ta_2O_5), qui agit en tant qu'isolant, est obtenue par anodisation de l'électrode métallique. L'épaisseur de cette couche est d'une dizaine à quelques centaines de nanomètres, pour une tension de quelques Volts à 200 V typiquement. Les condensateurs Ta ont une capacité volumique plus grande que les condensateurs Al car leur couche isolante est généralement plus mince et la permittivité de Ta_2O_5 peut atteindre 27 contre 8 à 10 pour l' Al_2O_3 . Ils présentent des capacités de quelques μF à plusieurs dizaines de mF. Ils sont largement utilisés dans des formats de composants montés en surface (CMS) car résistent mieux au processus de soudure que les condensateurs Al. Aujourd'hui, un condensateur électrolytique au tantale de 100 $\mu\text{F}/6.3\text{ V}$ a un volume typique de 1 mm^3 .

[0009] Les supercondensateurs sont quant à eux des dispositifs de stockage capacitifs à très forte capacité (de quelques centaines de mF à quelques milliers de Farad) et à puissance plus limitée. Comme toutes les familles de condensateurs, leur fonctionnement repose sur la séparation de charges électriques. Elle est issue ici d'interactions électrostatiques entre les charges ioniques de l'électrolyte et les charges électriques de l'électrode. Leur grande capacité provient de leurs électrodes microporeuses basées le plus souvent sur des carbones nanostructurés présentant des surfaces spécifiques très importantes (1500 à 2500 m^2/g). Dans les supercondensateurs, il n'y a pas de couche isolante solide à haute tension de claquage, ce qui explique la faible tension de ces dispositifs, typiquement de 2,5 à 3V. Plus précisément, les molécules des solvants composant l'électrolyte (avec des constantes diélectriques 2 à 4 fois supérieures à celles des oxydes métalliques solides) qui entourent les ions solvatés, assurent la séparation des charges avec l'électrode. L'épaisseur de cette couche de molécules est de l'ordre du

nanomètre. Ce phénomène, ainsi que la grande surface des électrodes expliquent la grande capacité de ces dispositifs. Ils présentent de ce fait des densités d'énergie jusqu'à 10000 fois supérieures aux autres types de condensateurs.

RÉSUMÉ

[0010] Afin de pallier les inconvénients des systèmes de stockage capacitif d'énergie électrique, l'invention propose un système de stockage capacitif d'énergie électrique asymétrique et à électrodes nanostructurées. En particulier, la présente invention propose des systèmes de stockage capacitif d'énergie électrique comprenant une électrode positive nanostructurée engendrant ainsi une architecture conductrice de très grande surface, recouverte par une couche nanométrique d'un matériau isolant.

[0011] A cet effet, l'invention a pour premier objet un système de stockage capacitif d'énergie électrique comprenant :

- un électrolyte liquide ;
- une électrode positive comprenant :
 - un premier substrat en matériau conducteur ;
 - une première nanostructure conductrice bidimensionnelle ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat ; et
 - un isolant comprenant au moins une couche de matériau diélectrique et épousant la forme de la première nanostructure conductrice; et
- une électrode négative comprenant :
 - un deuxième substrat en matériau conducteur ;
 - une deuxième nanostructure conductrice bidimensionnelle ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat ;

[0012] Par rapport aux condensateurs électrolytiques de l'état de l'art employant des électrodes symétriques nanostructurées et recouvertes d'isolant, le fait d'employer une approche asymétrique, avec une électrode négative non recouverte d'isolant, assure la montée en tension du dispositif sans causer de dégradation électrochimique à l'interface électrode négative/électrolyte. Le potentiel de l'électrode négative reste en effet proche de sa valeur initiale de stabilité (potentiel de circuit ouvert) quelque-soit l'état de charge du dispositif.

[0013] Le substrat en matériau conducteur, utilisé comme support conducteur de la première et de la deuxième nanostructure, permet d'assurer le double rôle de collecteur de courant et

de source d'élément de réparation de l'isolant. L'autoréparation est une caractéristique qu'aucune autre technologie basée sur des électrodes nanostructurées ne propose à l'heure actuelle et qui permet d'assurer une meilleure stabilité en stockage comme en utilisation. Cette stabilité est comparable à celle des condensateurs électrolytiques, eux aussi conçus de manière à pouvoir bénéficier d'un moyen de réparation/régénération de la couche d'oxyde métallique isolante car celle-ci n'est pas stable dans le temps lors de stockage sur des durées prolongées. L'isolant employé dans la présente invention est similaire à celui des technologies de condensateurs électrolytiques.

[0014] Dans un mode de réalisation, le premier substrat et/ou le deuxième substrat est en aluminium, en tantale ou en niobium.

[0015] Ces matériaux permettent d'obtenir une couche de passivation permettant l'autoréparation de l'isolant pendant l'utilisation du système.

[0016] Dans un mode de réalisation, la première nanostructure conductrice et/ou la deuxième nanostructure conductrice comprend un ensemble de structures s'étendant parallèlement entre elles et perpendiculairement à la surface du substrat. Les structures peuvent être juxtaposées sans contact l'une avec l'autre, peuvent être en contact ponctuellement voire être enchevêtrées.

[0017] Dans un mode de réalisation, l'ensemble de structures est dans au moins un matériau choisi dans le groupe consistant en des nanotubes de carbone, du graphène, des nanofils de silicium, des nanofils d'oxyde de zinc, des nanofils d'oxyde de zinc dopés aluminium.

[0018] Les nanostructures conductrices permettent l'augmentation de la surface et ainsi l'augmentation de la capacité et ainsi la compacité à capacité identique.

[0019] Dans un mode de réalisation, l'isolant comprend au moins deux faces disposées en regard l'une de l'autre et espacées entre elles.

[0020] Avantageusement, l'espace entre les structures permet d'augmenter la capacité du système de stockage.

[0021] Dans un mode de réalisation, au moins une couche de matériau diélectrique de l'isolant est en alumine.

[0022] Avantageusement, l'alumine (Al_2O_3) présente une forte rigidité diélectrique, autorisant des tensions élevées malgré une faible épaisseur de couche.

[0023] Dans un mode de réalisation, une épaisseur totale de la au moins une couche de matériau diélectrique de l'isolant est comprise entre 5 et 20 nm.

[0024] L'épaisseur faible de la couche permet ainsi de laisser un espace entre les structures de la première nanostructure, même lorsque les structures sont denses.

[0025] L'invention a pour deuxième objet un procédé de fabrication du système de stockage selon le premier objet, le procédé comprenant les étapes suivantes :

a. la fabrication de l'électrode positive comprenant les sous-étapes suivantes :

- fourniture du premier substrat,
- croissance ou dépôt de la première nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice sur le premier substrat ; et
- le dépôt de l'isolant sur toute la surface de la nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice de manière à épouser la forme de la nanostructure et la surface du premier substrat dépourvue de nanostructure ; et

b. la fabrication de l'électrode négative comprenant les sous-étapes suivantes :

- fourniture du deuxième substrat ; et
- croissance ou dépôt de la deuxième nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice sur le deuxième substrat disposé.

[0026] Dans un mode de réalisation, la croissance de la première et/ou de la deuxième nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur.

[0027] Le dépôt chimique en phase vapeur permet d'obtenir des nanostructures comprenant des structures confinées et étroites et ainsi une forte densité de structures. Cela permet d'augmenter la surface de l'électrode.

[0028] Dans un mode de réalisation, le dépôt de l'isolant est réalisé par dépôt de couches atomiques (ALD).

[0029] Le dépôt de couches atomiques permet de déposer des couches minces et uniformes épousant la forme de la nanostructure et laissant un espace entre des structures de la nanostructure.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0030] L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre donnée à titre non limitatif et grâce aux figures parmi lesquelles :

[0031] [Fig.1] la figure 1 illustre un exemple de système de stockage capacitif d'énergie électrique selon l'invention ;

[0032] [Fig. 2a] la figure 2a illustre un exemple d'électrode positive selon l'invention;

[0033] [Fig. 2b] la figure 2b illustre un exemple de d'électrode positive selon l'invention ; et

[0034] [Fig. 3] la figure 3 illustre un exemple de procédé de fabrication du système de stockage selon l'invention.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

[0035] L'invention concerne un système de stockage capacitif d'énergie électrique 100. La figure 1 illustre un exemple de système de stockage capacitif d'énergie électrique.

[0036] Comme illustré dans la figure 1, le système de stockage capacitif d'énergie électrique 100) comprend un électrolyte liquide E_y , une électrode positive E_+ et une électrode négative E_- . L'électrode positive E_+ comprend un premier substrat $Sub1$ en matériau conducteur, une première nanostructure conductrice $Nano1$ bidimensionnelle ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat $Sub1$ et un isolant Iso comprenant au moins une couche de matériau diélectrique et épousant la forme de la première nanostructure conductrice $Nano1$. L'électrode négative E_- comprend un deuxième substrat $Sub2$ en matériau conducteur et une deuxième nanostructure conductrice $Nano2$ bidimensionnelle ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat $Sub2$.

[0037] Dans un exemple, le premier substrat $Sub1$ et/ou le deuxième substrat $Sub2$ est en matériau conducteur comprenant de l'aluminium, du tantale ou du niobium.

Avantageusement, le premier substrat $Sub1$ et/ou le deuxième substrat $Sub2$ est en matériau conducteur pouvant s'oxyder spontanément afin de former une couche de passivation.

[0038] Les deux électrodes E_+ ; E_- baignent dans un électrolyte constitué par un solvant ou mélange de solvants (organique ou aqueux) et un sel ionique (organique ou inorganique), électrolyte aux formulations similaires à celles employées dans le domaine des supercondensateurs ou condensateurs électrolytiques de l'état de l'art.

[0039] Les figures 2a et 2b illustrent des exemples d'électrodes positives. Dans ces exemples, la première nanostructure conductrice $Nano1$ peut être des nanotubes de carbone crûs sur le substrat $Sub1$, et en particulier des nanotubes de carbones alignés verticalement. Dans l'exemple de la figure 2a, la première nanostructure conductrice $Nano1$ comprend un ensemble de structures s'étendant parallèlement entre elles et perpendiculairement à la surface du substrat. La première nanostructure conductrice $Nano1$ peut être dans au moins un matériau choisi dans le groupe consistant en des nanotubes de carbone, des nanofils de silicium (structure tridimensionnelle) ou encore du graphène (structure bidimensionnelle).

[0040] Dans un autre exemple, la première nanostructure conductrice Nano1 peut comprendre des structures enchevêtrées, comme illustré dans l'exemple de la figure 2b. Par exemple, la première nanostructure conductrice Nano1 peut comprendre des nanotubes de carbone n'étant pas parallèles et pouvant être en contact les uns avec les autres.

[0041] Comme illustré dans les figures 2a et 2b, l'isolant Iso épouse la forme de la première nanostructure conductrice Nano1 et les zones du substrat qui ne sont pas couvertes par les nanostructures. L'isolant Iso comprend au moins une couche de matériau diélectrique. Il peut par exemple être formé d'une unique couche de matériau diélectrique ou d'au moins deux couches, au moins deux de ces couches ayant une composition différente. Par exemple, au moins une couche de matériau diélectrique de l'isolant Iso peut-être en alumine (Al_2O_3).

[0042] L'isolant Iso peut comprendre au moins deux faces disposées en regard l'une de l'autre et espacées entre elles. En effet, afin de laisser un espace entre au moins deux structures de la première nanostructure Nano1 (par exemple entre deux nanotubes de carbones alignés verticalement), la couche à déposer doit être suffisamment fine. L'espace entre les différentes structures peut varier. Par conséquent, certains espaces entre les structures peuvent être comblés par la couche d'isolant Iso, lorsque la couche n'est pas suffisamment fine. Dans un autre exemple, toutes les structures recouvertes d'isolant Iso sont séparées par un espace. L'isolant Iso peut être déposé sur la première nanostructure conductrice Nano1, par exemple par dépôt de couche atomique (ALD). L'ALD constitue une technique avantageuse pour le dépôt homogène d'une couche de diélectrique sur des matériaux aux géométries complexes. De plus, lorsque la première nanostructure Nano1 comprend des nanotubes de carbones, l'espace entre les nanotubes peut être particulièrement confiné. L'épaisseur de la couche d'isolant Iso est donc limitée à un ordre de grandeur de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, l'ALD permet de déposer une couche de diélectrique ayant une faible épaisseur permettant d'épouser la forme des nanotubes. Dans un exemple, l'épaisseur totale de la au moins une couche de matériau diélectrique de l'isolant est inférieure à 20 nm. De préférence, l'épaisseur est comprise entre 5 nm et 20 nm. Cette gamme d'épaisseur permet de laisser un espace entre des nanostructures tout en obtenant une couche uniforme. De plus, comme illustré dans la figure 2a, lorsque les structures de la première nanostructure conductrice Nano1 sont espacées, l'isolant Iso 1 est également déposé sur les parties exposées du premier substrat Sub1. Dans ce cas-là, le substrat Sub1 est recouvert soit par les structures, soit par l'isolant Iso. Avantageusement, l'espace entre les structures permet d'augmenter la capacité du système de stockage par rapport à une électrode planaire, c'est à dire sans nanostructure. En particulier, sans espace entre elles, les surfaces de l'électrode positive E+ seraient éloignées de l'extrémité de l'isolant Iso. Comme indiqué ci-dessus, la formule de la

capacité d'un condensateur étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'isolant, les surfaces ne contribuent pas ou de façon négligeable à la capacité du système. Ces surfaces seraient donc « perdues ».

[0043] Il est noté que la nanostructure conductrice représentée dans la figure 2a ou 2b pourrait également illustrer la deuxième nanostructure conductrice de l'électrode négative. Ainsi, le deuxième substrat Sub2 peut être en aluminium, en tantale ou en niobium. Il est noté que le premier substrat Sub1 et le deuxième substrat Sub2 peuvent être dans des matériaux différents ou identiques. De même, la première nanostructure conductrice Nano1 et la deuxième nanostructure conductrice Nano2 peuvent être dans des matériaux différents ou identiques. Par exemple, la deuxième nanostructure conductrice Nano2 peut être dans au moins un matériau choisi dans le groupe consistant en des nanotubes de carbone, du graphène, des nanofils de silicium, des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO), des nanofils d'oxyde de zinc (ZnO) dopés aluminium (Al).

[0044] La deuxième nanostructure conductrice Nano2 peut comprendre un ensemble de structures s'étendant parallèlement entre elles et perpendiculairement à la surface du substrat Sub2. Par exemple, la deuxième nanostructure conductrice Nano2 peut comprendre des nanotubes de carbone alignés verticalement et/ou enchevêtrés, crûs sur le deuxième substrat Sub2, par exemple une feuille d'Al.

[0045] Avantageusement, l'utilisation de nanostructures conductrices dans les deux électrodes, telles que les nanotubes de carbones, permet d'obtenir des capacités plus grandes que celles des condensateurs électrolytiques actuellement commercialisés en raison de la surface de ces électrodes nanostructurées.

[0046] De plus, la couche de matériau diélectrique sur l'électrode positive E+ permet d'obtenir de fortes tensions, jusqu'à plusieurs dizaines de volts, dans la même gamme que celles des condensateurs électrolytiques, et bien plus grandes que celles des technologies nanostructurées existantes. En particulier, cela est lié à la stabilité électrochimique importante apportée par le recouvrement de la nanostructure de façon homogène par la couche de diélectrique et le fait qu'elle ne soit ajoutée que sur l'électrode positive.

[0047] De plus, la présente invention permet une meilleure compacité que les condensateurs électrolytiques à densité d'énergie équivalente. En effet, l'utilisation de nanostructures augmente la surface et engendre donc une augmentation de la capacité.

[0048] De plus, un effet de passivation spontanée lors des premiers cycles de charge-décharge en cas de défaut local d'isolation entre l'électrode conductrice positive et l'électrolyte est permis par l'utilisation d'un substrat en matériau conducteur pouvant s'oxyder spontanément.

[0049] La figure 3 est un organigramme illustrant un procédé de fabrication 200 du système de stockage 100 selon l'invention. Le système de stockage 100 peut être le système de stockage décrit ci-dessus.

[0050] Au bloc 202, le procédé 200 comprend la fabrication de l'électrode positive E+. La fabrication de l'électrode positive E+ comprend la fourniture du premier substrat Sub1. Par exemple, le premier substrat Sub1 peut-être fourni sur support. Le premier substrat Sub1 peut comprendre de l'aluminium, du tantale ou du niobium.

[0051] De plus, la fabrication de l'électrode positive E+ comprend la croissance ou dépôt de la première nanostructure Nano1 bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice sur le premier substrat Sub1. Par exemple, la première nanostructure Nano1 peut être des nanotubes de carbone crûs par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) directement sur le premier substrat Sub1. Dans un autre exemple, les nanotubes de carbone peuvent être crûs sur un support puis déposés sur le premier substrat Sub1.

[0052] De plus, la fabrication de l'électrode positive E+ comprend le dépôt de l'isolant Iso sur toute la surface de la nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice de manière à épouser la forme de la nanostructure et la surface du premier substrat dépourvue de nanostructure. La surface du premier substrat dépourvue de nanostructure représente les zones de la face supérieure du premier substrat (c'est à dire la face sur laquelle la nanostructure est crue), qui ne sont pas couvertes par la nanostructure. Par exemple, le dépôt peut être fait par dépôt chimique en phase vapeur ou par dépôt physique par phase vapeur (PVD). Cependant, le dépôt chimique en phase vapeur ou le dépôt physique par phase vapeur, où les réactifs réagissent en phase liquide ou vapeur, ne pourront être utilisés que sur les surfaces facilement accessibles. Ainsi, lorsque les nanostructures sont rapprochées, ces méthodes de dépôt ne sont pas favorisées. Dans un autre exemple, le dépôt de l'isolant peut être réalisé par dépôt de couche atomique (ALD). L'anodisation, le dépôt électrochimique et l'ALD répondent mieux aux critères de dépôts pour les nanostructures complexes et à très forte surface spécifique. Cependant, l'anodisation et le dépôt électrochimique sont limités par la nature de la surface à anodiser ou par la résistance du substrat ou de la couche déposée. L'ALD constitue une technique avantageuse pour le dépôt homogène d'une couche de diélectrique sur des matériaux aux géométries complexes, particulièrement lorsqu'ils sont nanostructurés. En effet, l'ALD permet de déposer des couches fines et uniformes épousant la forme des nanostructures, même lorsque que l'espace entre les structures est étroit (par exemple, inférieur à 100 nm). Par exemple, l'ALD permet de déposer des couches de diélectrique ayant une épaisseur totale comprise entre 5 et 20 nm. De plus, l'isolant Iso est déposé de manière à envelopper la nanostructure et les

zones du substrat qui ne sont pas recouvertes de nanostructures, comme illustré dans les figures 2a et 2b.

[0053] Au block 204, le procédé 200 comprend la fabrication de l'électrode négative E-. La fabrication de l'électrode négative E- comprend la fourniture du deuxième substrat Sub2. Par exemple, le deuxième substrat Sub2 peut-être fourni sur support. Le premier substrat Sub1 peut comprendre de l'aluminium, du tantale ou du niobium. Dans un autre exemple, le premier substrat Sub1 peut comprendre du tissu de carbone ou de graphite. Le premier et le deuxième substrat peuvent être identiques ou dans des matériaux différents.

[0054] De plus, la fabrication de l'électrode négative E- comprend la croissance ou dépôt de la deuxième nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice sur le deuxième substrat. Par exemple, la deuxième nanostructure Nano2 peut être des nanotubes de carbone crûs par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) directement sur le deuxième substrat Sub2. Dans un autre exemple, les nanotubes de carbone peuvent être crûs sur un support puis déposés sur le premier substrat Sub2.

[0055] De plus, le procédé de fabrication 200 peut comprendre la disposition des électrodes E+, E- dans l'électrolyte liquide. Par exemple, les électrodes E+, E- peuvent être disposées dans l'électrolyte constitué par un solvant ou mélange de solvant (organique ou aqueux) et un sel ionique (organique ou inorganique).

[0056] Bien que l'invention ait été illustrée et décrite en détail à l'aide d'un mode de réalisation préféré, l'invention n'est pas limitée aux exemples divulgués. D'autres variantes peuvent être déduites par l'homme du métier sans sortir du cadre de protection de l'invention revendiquée. Par exemple, bien que les nanotubes de carbone aient été utilisés pour illustrer des exemples de mode de réalisation, d'autres nanostructures peuvent être utilisées, comme le graphène ou les nanofils de silicium. De plus, les substrats ont été illustrés avec l'aluminium, le nobium ou le tantale. Cependant, d'autres matériaux conducteurs pouvant s'oxyder spontanément afin de former une couche de passivation peuvent être utilisés.

REVENDICATIONS

1. Système de stockage capacitif d'énergie électrique (100) comprenant :
 - un électrolyte liquide (Ey) ;
 - une électrode positive (E+) comprenant :
 - un premier substrat (Sub1) en matériau conducteur ;
 - une première nanostructure conductrice (Nano1) bidimensionnelle ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat ; et
 - un isolant (Iso) comprenant au moins une couche de matériau diélectrique et épousant la forme de la première nanostructure conductrice; et
 - une électrode négative (E-) comprenant :
 - un deuxième substrat (Sub2) en matériau conducteur ;
 - une deuxième nanostructure conductrice (Nano2) bidimensionnelle ou tridimensionnelle s'étendant sur le substrat ;
2. Système de stockage d'énergie électrique selon la revendication 1, dans lequel le premier substrat et/ou le deuxième substrat est en aluminium, en tantale ou en niobium.
3. Système de stockage d'énergie électrique selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la première nanostructure conductrice et/ou la deuxième nanostructure conductrice comprend un ensemble de structures s'étendant parallèlement entre elles et perpendiculairement à la surface du substrat.
4. Système de stockage d'énergie selon la revendication 3, dans laquelle l'ensemble de structures est dans au moins un matériau choisi dans le groupe consistant en des nanotubes de carbone, du graphène, des nanofils de silicium, des nanofils d'oxyde de zinc, des nanofils d'oxyde de zinc dopés aluminium.
5. Système de stockage d'énergie électrique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'isolant comprend au moins deux faces disposées en regard l'une de l'autre et espacées entre elles.

6. Système de stockage d'énergie électrique selon l'une des quelconques revendications précédentes, dans lequel au moins une couche de matériau diélectrique de l'isolant est en alumine.

7. Système de stockage d'énergie électrique selon l'une des quelconques revendications précédentes, dans lequel une épaisseur totale de la au moins une couche de matériau diélectrique de l'isolant est comprise entre 5 et 20 nm.

8. Procédé de fabrication (200) du système de stockage selon l'une des quelconques revendications 1 à 7, le procédé comprenant les étapes suivantes :

a. la fabrication de l'électrode positive comprenant les sous-étapes suivantes :

- fourniture du premier substrat,
- croissance ou dépôt de la première nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice sur le premier substrat ; et
- le dépôt de l'isolant sur toute la surface de la nanostructure tridimensionnelle conductrice de manière à épouser la forme de la nanostructure et la surface du premier substrat dépourvue de nanostructure ; et

b. la fabrication de l'électrode négative comprenant les sous-étapes suivantes :

- fourniture du deuxième substrat ; et
- croissance ou dépôt de la deuxième nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice sur le deuxième substrat disposé.

9. Procédé de fabrication du système de stockage selon la revendication 8 dans lequel la croissance de la première et/ou de la deuxième nanostructure bidimensionnelle ou tridimensionnelle conductrice est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur.

10. Procédé de fabrication du système de stockage selon la revendication 8 ou la revendication 9, dans lequel le dépôt de l'isolant est réalisé par dépôt de couche atomique (ALD).

1/3

100

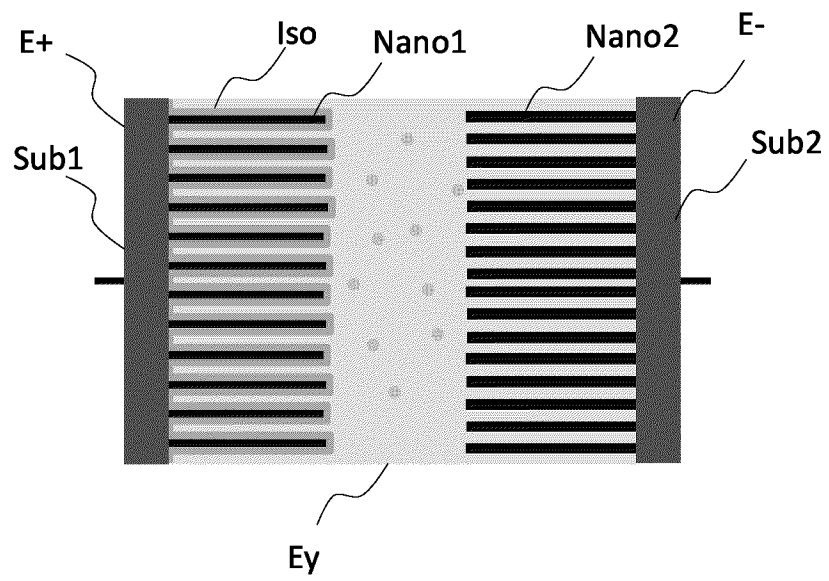


Fig. 1

2/3

100

Fig. 2a

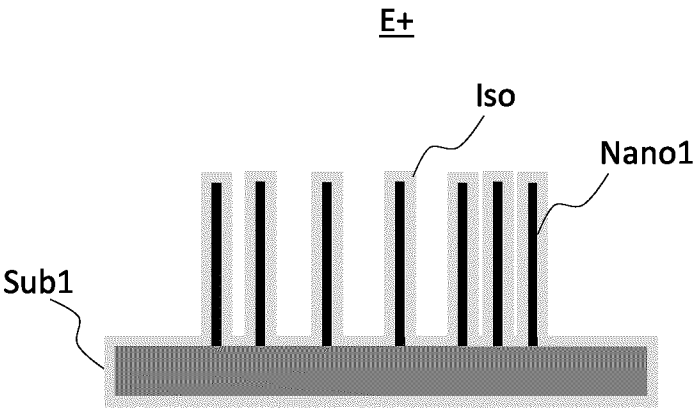
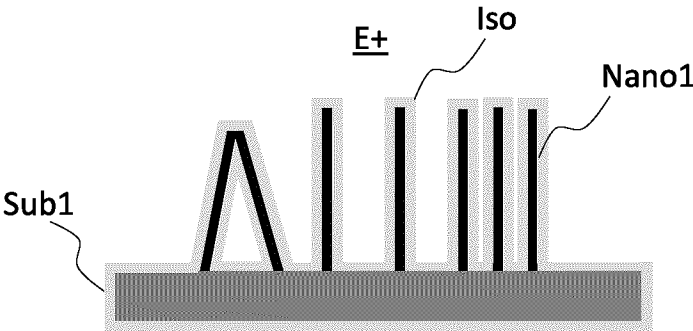


Fig. 2b



3/3

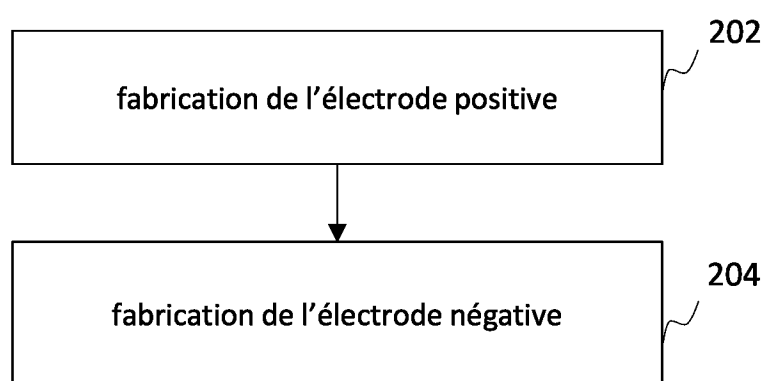
200

Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/081555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 9/00(2006.01)i; **H01G 9/045**(2006.01)i; **H01G 9/048**(2006.01)i; **H01G 9/07**(2006.01)i; **H01G 9/145**(2006.01)i;
H01G 11/26(2013.01)n; **H01G 11/68**(2013.01)n; **H01G 9/035**(2006.01)n; **H01G 11/30**(2013.01)n; **H01G 11/36**(2013.01)n;
H01G 11/04(2013.01)n; **H01G 11/28**(2013.01)n; **H01G 11/70**(2013.01)n

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)

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	WO 2019008297 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; UNIV TOURS [FR]) 10 January 2019 (2019-01-10) page 14, lines 12-18; claims 1, 2, 11 page 16, lines 11-12	1-10
Y	CN 103346021 A (ALUMINUM CORP OF CHINA LTD) 09 October 2013 (2013-10-09) claim 1; figure 1	1-10
Y	US 2018212253 A1 (GUSTAFSON J G; KOLLI S H; LOCKETT V N; RAY W J; SALAH Y) 26 July 2018 (2018-07-26) paragraph [0036]	6
Y	US 2023245837 A1 (NAGATA MASAKI [JP] ET AL) 03 August 2023 (2023-08-03) paragraphs [0060], [0095]	7,10
A	WO 2018183638 A1 (THE UNIV OF NORTH CAROLINA AT GREENSBORO [US]) 04 October 2018 (2018-10-04) claim 1; figure 23	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 January 2025

Date of mailing of the international search report

03 February 2025

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lescop, Emmanuelle

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016113352 A (AISIN SEIKI) 23 June 2016 (2016-06-23) claim 1	1-10
A	WO 2012129690 A1 (UNIV ALBERTA [CA]; ZHANG LI [CN]; MITLIN DAVID [CA]; HOLT CHRIS [CA]) 04 October 2012 (2012-10-04) claim 1	1-10
A	MA ET AL. "Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes" CARBON, ELSEVIER OXFORD, GB, Vol. 45, No. 2, 09 December 2006 (2006-12-09), pages 375-382 DOI: 10.1016/J.CARBON.2006.09.006 ISSN: 0008-6223, XP005800067 page 375	1-10
A	US 2012301781 A1 (KANG WENG POO [US] ET AL) 29 November 2012 (2012-11-29) claim 1	1-10
A	US 2012094192 A1 (QU JUN [US] ET AL) 19 April 2012 (2012-04-19) claim 10	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/081555

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2019008297	A1	10 January 2019	EP	3649662	A1	13 May 2020
				FR	3068823	A1	11 January 2019
				US	2020227212	A1	16 July 2020
				WO	2019008297	A1	10 January 2019
CN	103346021	A	09 October 2013	NONE			
US	2018212253	A1	26 July 2018	US	2018212253	A1	26 July 2018
				US	2019363370	A1	28 November 2019
				US	2022006101	A1	06 January 2022
				US	2023282839	A1	07 September 2023
				US	2024347738	A1	17 October 2024
US	2023245837	A1	03 August 2023	JP	7459971	B2	02 April 2024
				JP	WO2022113843	A1	02 June 2022
				US	2023245837	A1	03 August 2023
				WO	2022113843	A1	02 June 2022
WO	2018183638	A1	04 October 2018	US	2022262578	A1	18 August 2022
				WO	2018183638	A1	04 October 2018
JP	2016113352	A	23 June 2016	NONE			
WO	2012129690	A1	04 October 2012	NONE			
US	2012301781	A1	29 November 2012	US	2012301781	A1	29 November 2012
				US	2014065299	A1	06 March 2014
US	2012094192	A1	19 April 2012	US	2012094192	A1	19 April 2012
				WO	2012051482	A2	19 April 2012

Demande internationale n°
PCT/EP2024/081555

2

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	US 2023/245837 A1 (NAGATA MASAKI [JP] ET AL) 3 août 2023 (2023-08-03) alinéas [0060], [0095] -----	7, 10
A	WO 2018/183638 A1 (THE UNIV OF NORTH CAROLINA AT GREENSBORO [US]) 4 octobre 2018 (2018-10-04) revendication 1; figure 23 -----	1-10
A	JP 2016 113352 A (AISIN SEIKI) 23 juin 2016 (2016-06-23) revendication 1 -----	1-10
A	WO 2012/129690 A1 (UNIV ALBERTA [CA]; ZHANG LI [CN]; MITLIN DAVID [CA]; HOLT CHRIS [CA]) 4 octobre 2012 (2012-10-04) revendication 1 -----	1-10
A	MA ET AL: "Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes", CARBON, ELSEVIER OXFORD, GB, vol. 45, no. 2, 9 décembre 2006 (2006-12-09), pages 375-382, XP005800067, ISSN: 0008-6223, DOI: 10.1016/J.CARBON.2006.09.006 page 375 -----	1-10
A	US 2012/301781 A1 (KANG WENG POO [US] ET AL) 29 novembre 2012 (2012-11-29) revendication 1 -----	1-10
A	US 2012/094192 A1 (QU JUN [US] ET AL) 19 avril 2012 (2012-04-19) revendication 10 -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/081555

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2019008297	A1	10-01-2019	EP 3649662 A1	13-05-2020
			FR 3068823 A1	11-01-2019
			US 2020227212 A1	16-07-2020
			WO 2019008297 A1	10-01-2019

CN 103346021	A	09-10-2013	AUCUN	

US 2018212253	A1	26-07-2018	US 2018212253 A1	26-07-2018
			US 2019363370 A1	28-11-2019
			US 2022006101 A1	06-01-2022
			US 2023282839 A1	07-09-2023
			US 2024347738 A1	17-10-2024

US 2023245837	A1	03-08-2023	JP 7459971 B2	02-04-2024
			JP WO2022113843 A1	02-06-2022
			US 2023245837 A1	03-08-2023
			WO 2022113843 A1	02-06-2022

WO 2018183638	A1	04-10-2018	US 2022262578 A1	18-08-2022
			WO 2018183638 A1	04-10-2018

JP 2016113352	A	23-06-2016	AUCUN	

WO 2012129690	A1	04-10-2012	AUCUN	

US 2012301781	A1	29-11-2012	US 2012301781 A1	29-11-2012
			US 2014065299 A1	06-03-2014

US 2012094192	A1	19-04-2012	US 2012094192 A1	19-04-2012
			WO 2012051482 A2	19-04-2012
