

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 984 014

21 N° d'enregistrement national : 11 61539

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/75 (2013.01), H 01 M 4/13, 10/052, B 82 Y
30/00, 40/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 13.12.11.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.06.13 Bulletin 13/24.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

71 Demandeur(s) : RENAULT S.A.S — FR et ECOLE
POLYTECHNIQUE Etablissement public — FR.

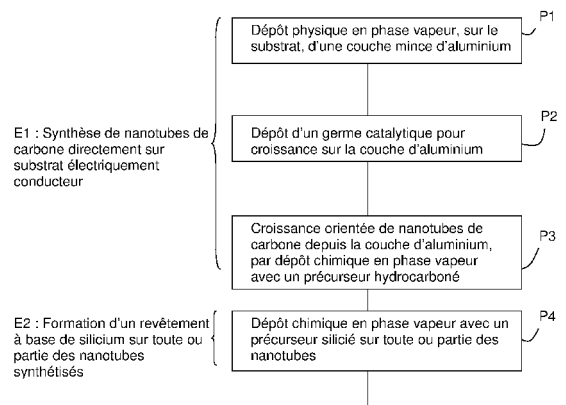
72 Inventeur(s) : TRAN-VAN PIERRE, DUDEZERT
CHRISTOPHE, COJOCARU COSTEL-SORIN et
GOHIER AURELIEN.

73 Titulaire(s) : RENAULT S.A.S, ECOLE POLYTECH-
NIQUE Etablissement public.

74 Mandataire(s) : NOVAIMO.

54 METHODE DE PREPARATION D'UN COLLECTEUR NANOSTRUCTURE A BASE DE NANOTUBES DE
CARBONE ALIGNES RECOUVERTS DE SILICIUM POUR UNE APPLICATION DANS LES BATTERIES
LITHIUM-ION.

57 Procédé de fabrication d'un collecteur (11) d'une élec-
trode (10) d'un dispositif de stockage d'électricité, compren-
nant les étapes de : fourniture d'un substrat électriquement
conducteur (13), synthèse (E1) de nanotubes de carbone
(14) d'une manière telle que les nanotubes (14) sont alignés
en formant tous un angle (α) égal ou sensiblement égal à 90
degrés par rapport au substrat (13).



FR 2 984 014 - A1



Méthode de préparation d'un collecteur nanostructuré à base de nanotubes de carbone alignés recouverts de silicium pour une application dans les batteries lithium-ion

5

Domaine technique de l'invention

L'invention concerne le domaine des dispositifs de stockage d'énergie électrique, notamment des batteries lithium-ion.

L'invention a pour objet plus particulièrement un collecteur de courant pour électrode, une électrode pour dispositif de stockage d'électricité, et des procédés de fabrication d'un tel collecteur et d'une telle électrode.

15

État de la technique

En raison de leur autonomie importante (dépendante de la densité d'énergie), les batteries lithium-ion se sont imposées comme la technologie incontournable pour le développement des véhicules électriques. Cette technologie repose sur un échange réversible d'ions lithium entre deux matériaux hôtes (électrodes négative et positive) à travers un électrolyte. Plusieurs voies peuvent être envisagées dans le but d'accroître la densité d'énergie de ces systèmes électrochimiques. En particulier, l'une d'entre elles consiste à maximiser le stockage du lithium dans les matériaux hôtes : il s'agit d'augmenter la capacité, à savoir le nombre de charges (mAh) par unité de poids et/ou de volume.

En ce qui concerne l'électrode négative aussi appelée anode, le silicium présente l'avantage d'une haute capacité spécifique (mAh/g), dix fois

30

supérieure à celle du carbone graphitique utilisé actuellement dans les batteries commerciales. Cependant, au cours du cycle de charge, l'insertion du lithium dans le silicium conduit à des variations de volumes importantes, de l'ordre de 300%, induisant de fortes contraintes mécaniques qui peuvent être responsables de la pulvérisation du matériau lorsque celui-ci est utilisé sous forme massive. Il en résulte une durabilité (nombre de cycles en maintenant une densité d'énergie acceptable) peu élevée du silicium lorsqu'il est utilisé comme matériau d'électrode négative dans une batterie Li-ion.

10

Pour répondre à cette problématique, la nanostructuration du silicium a été développée car aux dimensions nanométriques, le rapport surface/volume très élevé du matériau permet de mieux accommoder les contraintes mécaniques. Différents types de nanostructuration du silicium peuvent être envisagés :

15

- type nanoparticules : le silicium ne peut être utilisé sans l'emploi d'un liant qui assure une percolation électrique entre l'ensemble des nanoparticules et le collecteur. L'utilisation d'un liant conduit, de par son poids, à une diminution significative de la capacité spécifique de l'électrode,

20

- type nanofils ou nanotubes : le silicium sous forme unidimensionnelle présente l'avantage de pouvoir être directement synthétisé sur un collecteur. Ainsi, chaque nanofil ou nanotube étant en contact avec le collecteur, la présence d'un liant n'est pas requise. Cependant les méthodes de synthèse employées pour la croissance des nanofils de silicium sur un substrat métallique ne permettent de parvenir qu'à une capacité volumique limitée.

25

Un autre moyen permettant de nanostructurer le silicium consiste à déposer de manière conforme du silicium sur un collecteur lui-même

30

nanostructuré. Ainsi, le silicium, épousant les formes du collecteur, peut présenter des dimensions nanométriques.

5 Le document « *L.-F. Cui et al. Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries. ACS Nano 4 (2010) p. 3671* » décrit ainsi la formation d'une électrode sous forme d'un film composite de carbone et de silicium, au moyen d'un tissu libre de nanotubes de carbone organisés de manière anarchique et désordonnée, ce tissu étant enrobé de silicium.

10

Le document « *L.-F. Cui et al. Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries. Nano Letters 9 (2009) p. 3370* » décrit également la formation d'une électrode comprenant un collecteur de courant et un revêtement de silicium formé par dépôt chimique en phase vapeur sur le collecteur. En référence à la figure 1 qui illustre la situation avant la formation du revêtement de silicium, le collecteur 1 comprend un substrat 2 sur lequel sont déposés des nanotubes 3 de carbone de manière anarchique et désordonnée.

20 Mais toutes ces solutions existantes ne sont pas satisfaisantes car le collecteur nanostructuré possède une résistivité électrique encore trop élevée et une capacité surfacique (mAh/cm²) encore trop faible.

Objet de l'invention

25

L'invention a notamment pour but de pallier les problèmes de l'état de la technique listés ci-dessus.

Notamment, le premier objet de l'invention consiste à fournir un collecteur et/ou une électrode qui présentent une faible résistivité électrique interne.

30

Un deuxième objet de l'invention consiste à fournir un collecteur et/ou une électrode qui présentent une surface spécifique (c'est-à-dire la surface développée à partir d'un gramme de matériau) élevée pour
5 permettre de maintenir une forte capacité à fort régime de courant.

Un troisième objet de l'invention consiste à fournir un collecteur et/ou une électrode qui confèrent une très bonne durabilité, c'est-à-dire de
10 maintenir une densité d'énergie acceptable même après un nombre important de cycles de charge/décharge.

Un collecteur d'une électrode (ou pour une électrode) d'un dispositif de stockage d'électricité comprend un substrat électriquement conducteur.
Le collecteur comprend des nanotubes de carbone alignés en formant
15 tous un angle égal ou sensiblement égal à 90 degrés par rapport au substrat.

Le collecteur peut comprendre une couche mince d'aluminium formée sur le substrat et depuis laquelle les nanotubes croissent via des germes catalytiques et font tous saillie.

20 Les nanotubes peuvent être agencés de sorte à constituer un réseau tel que le rapport entre le volume occupé par les nanotubes et le volume défini par le collecteur est compris entre 1% et 10%.

Chaque nanotube peut être composé d'un cylindre, ou de plusieurs cylindres concentriques, présentant chacun un diamètre externe compris
25 entre 1 et 100 nm et un diamètre interne inférieur à 10 nm.

Chaque cylindre peut s'étendre sur une longueur de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres perpendiculairement à la surface du substrat, depuis le substrat ou depuis la couche mince d'aluminium.

Les nanotubes peuvent être espacés de 10 à 100 nm entre eux.

- 5 Le substrat peut comprendre une feuille métallique.

Une électrode pour dispositif de stockage d'électricité comprend un collecteur de courant tel que défini précédemment et un revêtement à base de silicium formé sur toute ou partie des nanotubes de carbone.

- 10 Un procédé de fabrication d'un collecteur d'une électrode d'un dispositif de stockage d'électricité, comprend les étapes de :

- fourniture d'un substrat électriquement conducteur,
- synthèse de nanotubes de carbone d'une manière telle que les nanotubes sont alignés en formant tous un angle égal ou sensiblement égal à 90 degrés par rapport au substrat.

- 15 L'étape de synthèse de nanotubes de carbone peut comprendre une phase de dépôt physique en phase vapeur, sur le substrat, d'une couche mince d'aluminium.

- 20 L'étape de synthèse de nanotubes de carbone peut comprendre une phase de croissance orientée via des germes catalytiques de fer, des nanotubes de carbone depuis la couche d'aluminium, par un dépôt chimique en phase vapeur utilisant un précurseur hydrocarboné et activé par un filament chaud, pour dissocier l'hydrogène du précurseur.

Préalablement à la phase de croissance, le procédé peut comprendre une phase de dépôt, sur la couche d'aluminium, par pulvérisation d'aérosol de germes catalytiques de fer pour la croissance des nanotubes de carbone.

- 5 Un procédé de fabrication d'une électrode d'un dispositif de stockage d'électricité, comprend les étapes de :
- fourniture d'un collecteur obtenu par la mise en œuvre du procédé défini précédemment,
 - formation d'un revêtement à base de silicium sur toute ou partie
- 10 des nanotubes synthétisés.

L'étape de formation du revêtement peut comprendre une phase de dépôt conforme de silicium par dépôt chimique en phase vapeur, sur des nanotubes, utilisant un précurseur silicié et activé par un filament chaud pour dissocier l'hydrogène du précurseur.

- 15 L'invention porte aussi sur un collecteur obtenu par la mise en œuvre du procédé de fabrication défini précédemment.

L'invention porte aussi sur une électrode obtenue par la mise en œuvre du procédé de fabrication défini précédemment.

- L'invention porte encore sur un dispositif de stockage d'électricité de type
- 20 batterie lithium-ion, comprenant une anode formée par une électrode définie précédemment.

Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés sur les
5 dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en coupe d'un collecteur de courant selon l'art antérieur,
- la figure 2 est un organigramme représentant des étapes et des
10 phases successives d'un exemple de procédé de fabrication d'électrode selon l'invention,
- les figures 3 à 5 sont des vues en coupe d'un exemple d'électrode selon l'invention au cours de différentes étapes et phases successives d'un exemple de procédé de fabrication d'électrode
15 selon l'invention.

Description de modes préférentiels de l'invention

Un dispositif de stockage d'électricité de type lithium-ion comprend de
20 façon habituelle une électrode positive et une électrode négative, respectivement appelées « cathode » et « anode », reliées par un électrolyte, l'ensemble pouvant être protégé par des moyens d'encapsulation en raison notamment des propriétés réactives à l'air des électrodes lorsqu'elles fonctionnent par insertion et désinsertion d'ions
25 lithium.

Au moins l'une des électrodes, par exemple mais de manière non exclusive, une électrode négative 10 ou anode, comprend principalement un collecteur 11 de courant, avantageusement nanostructuré, et un
30 revêtement 12 à base de silicium formé sur toute ou partie du collecteur

11. Ainsi, le silicium, épousant les formes du collecteur 11, présente des dimensions nanométriques, le rapport surface/volume très élevé du matériau permettant alors de mieux accommoder les contraintes mécaniques dues aux variations de volume résultant de l'insertion et de
5 la désinsertion de lithium.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention et pour parvenir à la résolution conjointe des problématiques de l'art antérieur, en référence aux figures, le collecteur 11 comporte un substrat électriquement
10 conducteur 13 (par exemple comprenant une feuille métallique d'une épaisseur de 50 microns en acier inoxydable de type AISI 321, en cuivre, en nickel, ou tout matériau équivalent) ainsi que des nanotubes de carbone 14 également très bons conducteurs électriques, alignés entre eux en formant tous un angle α égal ou sensiblement égal à 90 degrés
15 par rapport au substrat 13 (figure 4). Le revêtement 12 est formé sur toute ou partie des nanotubes de carbone 14 et éventuellement sur toute ou partie des zones de jonction entre le substrat 13 et les nanotubes 14.

En complément du substrat 13 et des nanotubes de carbone 14, le
20 collecteur 11 comprend une couche mince d'aluminium 15 formée sur le substrat 13, qui sert à stabiliser les germes catalytiques 16 depuis lesquels croissent les nanotubes 14. L'épaisseur de la couche 15 est notamment inférieure à 50 nm environ, et est préférentiellement égale à une valeur de l'ordre de 30 nm. Les nanotubes 14 font donc tous saillie
25 depuis la couche 15. Toutefois, en cas d'absence de la couche 15, les nanotubes 14 peuvent directement être issus du substrat 13 en faisant tous saillie par rapport à ce dernier.

L'ensemble des nanotubes 14 forment un réseau dense dans lequel
30 chacun des nanotubes 14 est connecté par sa base à la couche 15 via le

germe catalytique 16. Ainsi, le chemin électrique entre le silicium du revêtement 12 déposé en surface des nanotubes de carbone 14 et le collecteur 11 est optimal. Il en résulte une résistance électrique interne très faible qui permet une utilisation de l'électrode 10 à de très fortes puissances.

Par la mise en œuvre d'un procédé de fabrication d'un tel collecteur 11 et/ou d'une telle électrode 10, décrits plus loin en détails, chaque nanotube de carbone 14 est composé d'un cylindre (aussi appelé « feuillet »), ou de plusieurs cylindres (feuillet) concentriques, présentant chacun un diamètre externe compris entre 1 et 100 nm et un diamètre interne inférieur à 10 nm. D'autre part, chaque cylindre (feuillet) s'étend sur une longueur H de quelques centaines de nanomètres à quelques millimètres perpendiculairement à la surface du substrat 13, directement depuis le substrat 13 ou depuis la couche mince d'aluminium 15.

De tels nanotubes de carbone 14, avec de si faibles diamètres et organisés de manière sensiblement verticale relativement au substrat 13 forment un réseau dense. Cette structure développe une très grande surface spécifique, ce qui permet après la formation du revêtement 12 à base de silicium d'obtenir une grande quantité de silicium par unité de volume.

Les nanotubes de carbone 14 sont agencés de sorte à constituer un réseau tel que le rapport entre le volume occupé par les nanotubes 14 et le volume défini par le collecteur 11 (au-dessus du substrat 13 notamment) est compris entre 1% et 10%. Les nanotubes 14 sont espacés de 10 à 100 nm entre eux.

La figure 2 illustre par un organigramme un procédé de fabrication d'une électrode 10 telle que décrite ci-dessus, incluant deux étapes successives E1 et E2. Dans un premier temps, l'étape E1 incluant des phases P1 à P3 illustre un procédé de fabrication d'un collecteur 11 tel que précédemment décrit en référence aux figures 3 et 4. Dans un deuxième temps, l'étape E2 incluant une phase P4 illustre la formation, sur le collecteur 11, du revêtement 12 tel que décrit précédemment en référence à la figure 5.

10 Ainsi, selon une caractéristique essentielle de l'invention, un procédé de fabrication d'un collecteur 11 d'une électrode 10 d'un dispositif de stockage d'électricité, comprend les étapes de :

- fourniture d'un substrat électriquement conducteur 13 tel décrit précédemment (cette étape n'est pas représentée sur la figure 2),
- 15 - puis synthèse de nanotubes de carbone 14 d'une manière telle que les nanotubes 14 soient alignés en formant tous un angle α égal ou sensiblement égal à 90 degrés par rapport au substrat 13. Cette étape est référencée E1 et inclut par exemple trois phases successives P1 à P3.

20

En effet, l'étape E1 de synthèse de nanotubes de carbone 14 peut comprendre une phase P1 de dépôt physique en phase vapeur aussi appelé « PVD » (pour « Physical Vapor Deposition » en terminologie anglo-saxonne), sur le substrat 13, de la couche mince d'aluminium 15 telle que précédemment décrite, servant à stabiliser les germes catalytiques 16 éventuellement déposés ultérieurement. Il s'agit par exemple d'un dépôt d'une couche mince d'aluminium 15 de 30 nm d'épaisseur sur un substrat 13 comprenant une feuille en acier inoxydable d'une épaisseur inférieure ou égale à 50 microns.

30

L'étape E1 de synthèse de nanotubes de carbone 14 peut comprendre ensuite une phase P3 de croissance orientée des nanotubes de carbone 14 depuis la couche d'aluminium 15, par un dépôt chimique en phase vapeur aussi appelé « CVD » (pour « Chemical Vapor Deposition » en terminologie anglo-saxonne) utilisant un précurseur hydrocarboné et activé par un filament chaud, notamment en tungstène, pour dissocier l'hydrogène du précurseur. A titre d'exemple, la croissance des nanotubes de carbone 14 est effectuée par CVD à 600° Celsius à l'aide d'un mélange précurseur CH_4/H_2 à proportion volumique égale. La pression dans le réacteur CVD est fixée à 50 mbar et le flux total des gaz à 100 sccm (pour « standard cubic centimeters per minute » en terminologie anglo-saxonne). Le filament chaud de tungstène est utilisé à une puissance de 205 W et la durée de la croissance est fixée à 30 min, par exemple. D'autres précurseurs hydrocarbonés peuvent être envisagés : C_2H_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, etc...

La figure 4 illustre le collecteur 11 ainsi obtenu à la suite de la phase P3, avant la formation du revêtement 12 à base de silicium qui sera décrite plus loin.

20

Préalablement à la phase P3 de croissance, l'étape E1 peut enfin comprendre une phase P2 de dépôt, sur la couche d'aluminium 15 éventuellement chauffée à une température comprise par exemple entre 100 et 200 degrés Celsius, d'un germe catalytiques 16 de fer pour la croissance des nanotubes de carbone 14, notamment obtenu à partir d'une solution de chlorure de fer FeCl_3 . Un tel germe pour la croissance orientée ultérieure des nanotubes de carbone 14 est déposée par exemple par spray d'aérosol. Au cours de cette opération, la solution par exemple de chlorure de fer est pulvérisée sous forme de gouttes micrométriques à l'aide d'une valve de type Nordson® EFD série 781S.

30

L'aérosol formé est ensuite entraîné par un flux d'azote vers l'ensemble substrat 13 et couche 15 porté par exemple à 120° Celsius. Les microgouttes qui entrent en contact avec la surface de la couche 15 s'évaporent alors partiellement de manière instantanée (au moins pour ce qui concerne l'éthanol) pour ne laisser sur la surface que des germes 16 très denses (voir la figure 3). Les solutions de chlorure de fer utilisées sont préparées par solubilisation de $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'éthanol à une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ par exemple. L'ensemble constitué du substrat 13 et de la couche d'aluminium 15 formée sur le substrat 13 est placé à une distance de 11 cm par rapport à la valve de pulvérisation dont le débit est fixé à 2 mL.min^{-1} . La quantité de solution déposée est de 30 mL pour une surface d'échantillon de 80 par 80 mm^2 .

La figure 3 représente la situation à la suite des phases P1 et P2 mais avant application de la phase P3. Les nanotubes de carbone 14 sont donc absents à ce moment-là. Par contre, durant la phase P3 suivante, leur croissance débutera pour chacun d'eux à partir d'un ilot 16 correspondant.

Comme l'illustre la figure 2, le procédé de fabrication d'une électrode d'un dispositif de stockage d'électricité, comprend les étapes de :

- fourniture d'un collecteur 11 obtenu par la mise en œuvre du procédé (fourniture du substrat 13 suivi des phases P1 à P3),
- puis formation d'un revêtement 12 à base de silicium sur toute ou partie des nanotubes de carbone 14 synthétisés. Cette étape est référencée E2 et comprend une phase P4 de dépôt conforme, constante, de silicium par dépôt chimique en phase vapeur CVD, sur toute ou partie des nanotubes 14, utilisant un précurseur silicié et activé par un filament chaud, notamment en tungstène, pour dissocier l'hydrogène du précurseur. A titre d'exemple ; le dépôt est effectué par CVD à 540°

Celsius à partir d'un mélange précurseur à 20% volumique de SiH_4/H_2 . La pression dans le réacteur CVD est fixée à 5 mbar et le flux total des gaz à 120 sccm. Le filament chaud de tungstène est utilisé à 90 W et la durée de dépôt est incluse dans une plage comprise entre 13 et 20 min.

5 D'autres précurseurs siliciés peuvent être envisagés tel que SiF_4 .

Enfin, l'invention porte sur le collecteur 11 obtenu et/ou l'électrode 10 obtenue directement par la mise en œuvre du procédé de fabrication associé tel que décrit précédemment.

REVENDEICATIONS

1. Collecteur (11) d'une électrode (10) d'un dispositif de stockage
5 d'électricité comprenant un substrat électriquement conducteur (13)
caractérisé en ce qu'il comprend des nanotubes de carbone (14) alignés
en formant tous un angle (α) égal ou sensiblement égal à 90 degrés par
rapport au substrat (13).

2. Collecteur (11) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il
10 comprend une couche mince d'aluminium (15) formée sur le substrat (13)
et depuis laquelle les nanotubes (14) croissent via des germes
catalytiques et font tous saillie.

3. Collecteur (11) selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé
en ce que les nanotubes (14) sont agencés de sorte à constituer un
15 réseau tel que le rapport entre le volume occupé par les nanotubes (14)
et le volume défini par le collecteur (11) est compris entre 1% et 10%.

4. Collecteur (11) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en
ce que chaque nanotube (14) est composé d'un cylindre, ou de plusieurs
cylindres concentriques, présentant chacun un diamètre externe compris
20 entre 1 et 100 nm et un diamètre interne inférieur à 10 nm.

5. Collecteur (11) selon la revendication 4, caractérisé en ce que
chaque cylindre s'étend sur une longueur (H) de quelques centaines de
nanomètres à quelques millimètres perpendiculairement à la surface du
substrat (13), depuis le substrat ou depuis la couche mince d'aluminium
25 (15).

6. Collecteur (11) selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les nanotubes (14) sont espacés de 10 à 100 nm entre eux.
7. Collecteur (11) selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le substrat (13) comprend une feuille métallique.
- 5 8. Electrode (10) pour dispositif de stockage d'électricité, comprenant un collecteur (11) de courant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 et un revêtement (12) à base de silicium formé sur toute ou partie des nanotubes de carbone (14).
9. Procédé de fabrication d'un collecteur (11) d'une électrode (10)
10 d'un dispositif de stockage d'électricité, comprenant les étapes de :
- fourniture d'un substrat électriquement conducteur (13),
- synthèse (E1) de nanotubes de carbone (14) d'une manière telle que les nanotubes (14) sont alignés en formant tous un angle (α) égal ou sensiblement égal à 90 degrés par rapport au substrat (13).
- 15 10. Procédé de fabrication d'un collecteur (11) selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape (E1) de synthèse de nanotubes de carbone (14) comprend une phase (P1) de dépôt physique en phase vapeur (PVD), sur le substrat (13), d'une couche mince d'aluminium (15).
11. Procédé de fabrication d'un collecteur (11) selon la revendication
20 10, caractérisé en ce que l'étape (E1) de synthèse de nanotubes de carbone (14) comprend une phase (P3) de croissance orientée via des germes catalytiques (16) de fer, des nanotubes de carbone (14) depuis la couche d'aluminium (15), par un dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisant un précurseur hydrocarboné et activé par un filament chaud,
25 pour dissocier l'hydrogène du précurseur.

12. Procédé de fabrication d'un collecteur (11) selon la revendication 11, caractérisé en ce que préalablement à la phase (P3) de croissance, il comprend une phase (P2) de dépôt, sur la couche d'aluminium (15), par pulvérisation d'aérosol de germes catalytiques (16) de fer pour la
5 croissance des nanotubes de carbone (14).

13. Procédé de fabrication d'une électrode (10) d'un dispositif de stockage d'électricité, comprenant les étapes de :

- fourniture d'un collecteur (11) obtenu par la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 9 à 12,
- 10 - formation (E2) d'un revêtement (12) à base de silicium sur toute ou partie des nanotubes synthétisés (14).

14. Procédé de fabrication d'une électrode (10) selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'étape (E2) de formation du revêtement (12) comprend une phase (P4) de dépôt conforme de silicium par dépôt
15 chimique en phase vapeur (CVD), sur des nanotubes (14), utilisant un précurseur silicié et activé par un filament chaud pour dissocier l'hydrogène du précurseur.

15. Collecteur (11) obtenu par la mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 9 à 12.

20 16. Electrode (10) obtenue par la mise en œuvre du procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 13 et 14.

17. Dispositif de stockage d'électricité de type batterie lithium-ion, comprenant une anode formée par une électrode (10) selon la revendication 8 ou selon la revendication 16.

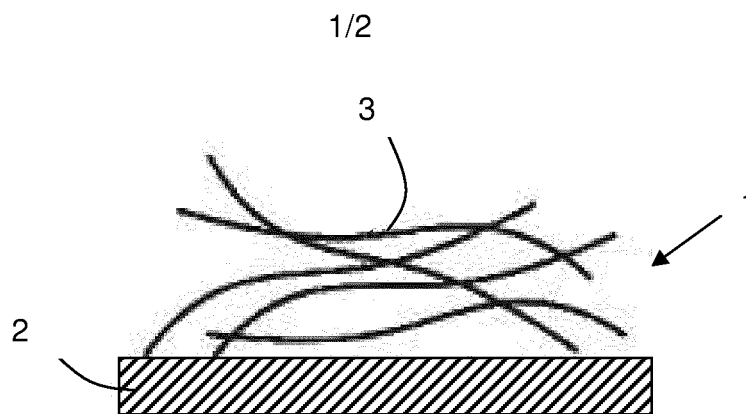


Figure 1 (art antérieur)

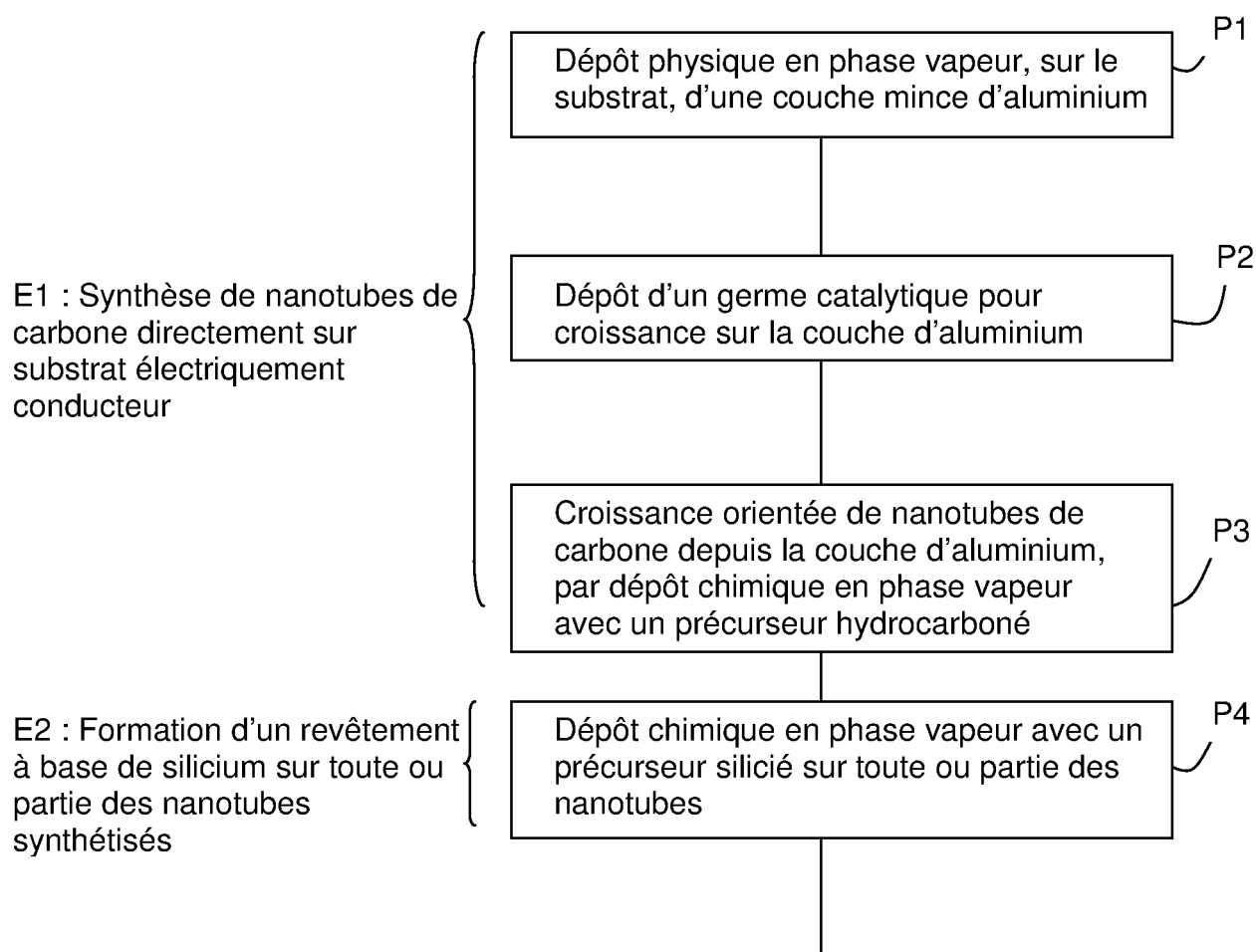


Figure 2

2/2

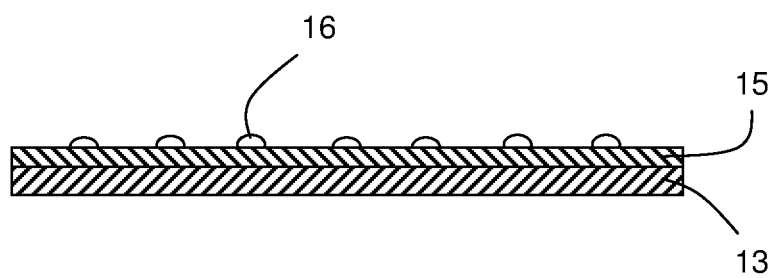


Figure 3

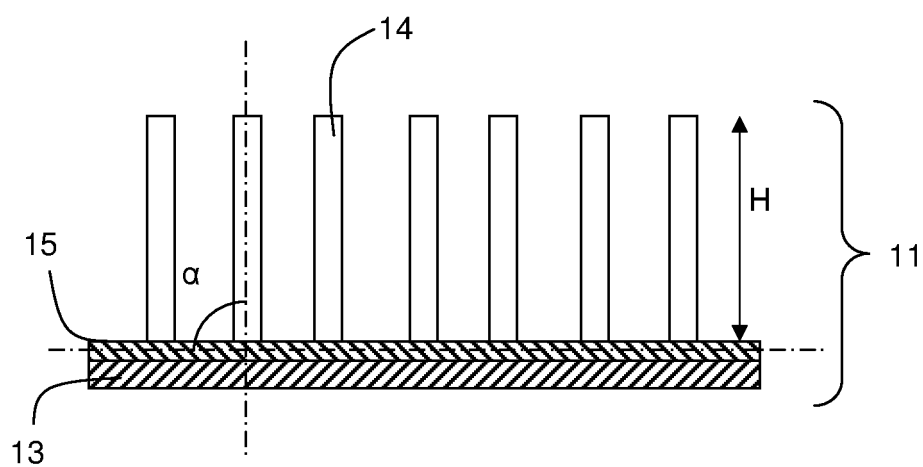


Figure 4

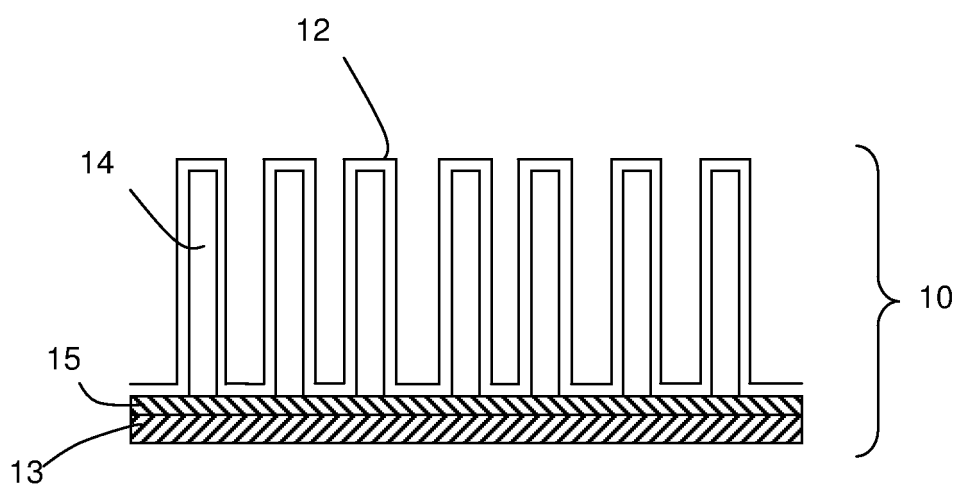


Figure 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 759372
FR 1161539

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2010/310941 A1 (KUMTA PRASHANT NAGESH [US] ET AL) 9 décembre 2010 (2010-12-09)	1,3-5,8, 9,13, 15-17	H01M4/75 H01M4/13 H01M10/052
A	* alinéas [0041], [0043], [0045] - [0052], [0054], [0055], [0058] - [0060], [0067], [0068] *	6,7,11, 14	B82Y30/00 B82Y40/00
X	US 2011/104551 A1 (YANG JUNBING [US] ET AL) 5 mai 2011 (2011-05-05)	1,3-9, 13,15-17	
A	* alinéas [0007] - [0011], [0027], [0029], [0035], [0037], [0040] - [0042], [0045] *	11,14	
X	US 2011/281156 A1 (BOREN ARTHUR DOUGLAS [US] ET AL) 17 novembre 2011 (2011-11-17)	1,3,7-9, 13,15-17	
A	* alinéas [0018], [0021], [0022], [0023], [0025], [0027], [0028], [0035], [0036], [0037], [0038], [0040] * * figures 2,9A *	5,14	
X	KOZINDA A ET AL: "Amorphous silicon-coated CNT forest for energy storage applications", 2011 16TH INTERNATIONAL SOLID-STATE SENSORS, ACTUATORS AND MICROSYSTEMS CONFERENCE (TRANSDUCERS 2011) : BEIJING, CHINA, 5 - 9 JUNE 2011, IEEE, PISCATAWAY, NJ, 5 juin 2011 (2011-06-05), pages 723-726, XP031911171, DOI: 10.1109/TRANSDUCERS.2011.5969864 ISBN: 978-1-4577-0157-3	1-3,8-17	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
A	* page 723 - page 724 *	4	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juillet 2012		Langouët, Sylvain	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

FA 759372
FR 1161539

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X A	JP 2006 335583 A (ULVAC CORP) 14 décembre 2006 (2006-12-14) * alinéas [0010], [0016], [0018], [0021], [0022], [0023], [0030] - [0036], [0051], [0052], [0056] * * figures 1,2 *	1-3,9, 10,15 4,11,12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
X A	US 2011/045349 A1 (PUSHPARAJ VICTOR L [US] ET AL) 24 février 2011 (2011-02-24) * alinéas [0027], [0028], [0030], [0035], [0036], [0037] - [0045] * * figures 1,2B *	1,4-7,9, 15 11,12,17	
A	US 2009/042102 A1 (CUI YI [US] ET AL) 12 février 2009 (2009-02-12) * alinéas [0025], [0029] - [0031], [0034], [0046] - [0049] * * figures 4A-4C *	1-17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
19 juillet 2012		Langouët, Sylvain	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1161539 FA 759372**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **19-07-2012**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010310941 A1	09-12-2010	AUCUN	
US 2011104551 A1	05-05-2011	AUCUN	
US 2011281156 A1	17-11-2011	US 2011281156 A1 WO 2011146445 A2	17-11-2011 24-11-2011
JP 2006335583 A	14-12-2006	AUCUN	
US 2011045349 A1	24-02-2011	TW 201111543 A US 2011045349 A1 WO 2011028434 A2	01-04-2011 24-02-2011 10-03-2011
US 2009042102 A1	12-02-2009	CN 101849307 A EP 2191526 A2 JP 2010536158 A KR 20100053635 A US 2009042102 A1 US 2011020713 A1 WO 2009038897 A2	29-09-2010 02-06-2010 25-11-2010 20-05-2010 12-02-2009 27-01-2011 26-03-2009