

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UNE ÉLECTRODE COMPRENANT UN SUPPORT EN ALUMINIUM, DES NANOTUBES DE CARBONE ALIGNÉS ET UN POLYMÈRE ORGANIQUE ÉLECTRO-CONDUCTEUR, LADITE ÉLECTRODE ET SES UTILISATIONS.

②② Date de dépôt : 01.03.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : NAWATECHNOLOGIES Société anonyme —FR, COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES Etablissement public FR, UNIVERSITÉ DE CERGY-PONTOISE Etablissement public FR et UNIVERSITÉ FRANÇOIS RABELAIS Etablissement public — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 07.09.18 Bulletin 18/36.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 09.06.23 Bulletin 23/23.

⑦② Inventeur(s) : BANET PHILIPPE, AUBERT PIERRE-HENRI, BOISSET AURELIEN, DARCHY LEA, DESCARPENTRIES JEREMIE, GHAMOISS FOUAD, HAUF HARALD, MAYNE MARTINE, PINAULT MATHIEU, TRAN VAN FRANÇOIS et VIGNAL THOMAS.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : NAWATECHNOLOGIES Société anonyme, UNIVERSITÉ DE TOURS Etablissement public, CY Cergy Paris Université Etablissement public, COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX.



**PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UNE ÉLECTRODE COMPRENANT UN SUPPORT EN
ALUMINIUM, DES NANOTUBES DE CARBONE ALIGNÉS ET UN POLYMÈRE ORGANIQUE
ÉLECTRO-CONDUCTEUR, LADITE ÉLECTRODE ET SES UTILISATIONS**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention appartient au domaine des dispositifs de stockage
5 et de restitution d'énergie électrique et plus particulièrement au domaine des électrodes
notamment utiles pour des supercondensateurs.

En effet, la présente invention concerne un procédé de préparation d'une
électrode présentant (i) un support en un matériau comprenant de l'aluminium, (ii) des
nanotubes de carbone verticalement alignés sur ledit support et (iii) un polymère
10 organique conducteur de l'électricité.

La présente invention concerne également ladite électrode ainsi
préparée et ses différentes utilisations et notamment dans un supercondensateur.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

15 Pour permettre l'essor des énergies renouvelables, le stockage de
l'électricité est l'un des plus grands défis à relever. Parmi les nombreuses sources
autonomes, les supercondensateurs, basés sur des cycles rapides de charge/décharge
d'ions sur des surfaces carbonées, se situent entre les condensateurs et les batteries. Leur
efficacité de stockage élevée (> 95%), leur sécurité, leur fiabilité et leur durée de vie en font
20 de bons candidats pour compléter ou remplacer les solutions existantes.

Les supercondensateurs dont le marché est en plein essor possèdent
deux électrodes i.e. une anode et une cathode qui sont isolées électriquement par un
séparateur, un électrolyte étant disposé entre chaque électrode et le séparateur.

L'un des paramètres important pour un supercondensateur est la capacitance du système. Cette dernière dépend principalement de la corrélation entre les matériaux choisis pour les électrodes, du design de ces électrodes et de l'électrolyte.

Dans les supercondensateurs commerciaux, la surface des électrodes est composée de carbone activé. Ce dernier est un matériau poreux, conducteur électronique, stable électrochimiquement et fournissant une surface par unité de volume élevée i.e. supérieure à $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Toutefois, la porosité du carbone activé est difficilement contrôlable : elle dépend, d'une part, de la porosité de la matière première utilisée telle que de la matière organique végétale riche en carbone et, d'autre part, du procédé d'activation physique ou chimique mis en œuvre. L'existence d'une porosité complexe et mal maîtrisée dans le carbone activé mais aussi l'existence de groupements fonctionnels indésirables à sa surface affectent la capacitance et les performances des supercondensateurs en carbone activé.

Dans ce contexte, l'utilisation de nanomatériaux bien organisés à l'échelle nanométrique tels que des nanotubes de carbone verticalement alignés (ou VACNT pour « Vertically Aligned Carbon NanoTubes ») est très prometteuse. Plusieurs matériaux d'électrode à base de VACNT ont démontré des capacitances spécifiques intéressantes, validant ainsi l'intérêt d'une telle configuration (alignement et espacement régulier des nanotubes dans le matériau) en termes de gain en énergie et surtout de puissance du supercondensateur.

Parmi les procédés connus de fabrication de VACNT, la technique de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») peut être privilégiée car de coût relativement faible comparativement aux autres procédés de fabrication connus pour fonctionner à très haute température (ablation laser et décharge d'arc électrique) et au regard du besoin d'industrialiser la fabrication d'électrodes pour supercondensateurs. De manière connue, une des variantes de la technique CVD consiste à injecter, simultanément et en continu (on parle de co-injection), dans un réacteur chauffé, un précurseur carboné et un précurseur catalytique sur un support pouvant être en différents matériaux comme un support en quartz, en silice, en carbone ou encore un support métallique tel que de l'acier.

Dans le cadre des supercondensateurs, le support métallique sur lequel les VACNT sont préparés est utilisé comme collecteur de courant. Pour minimiser le poids des électrodes et, par conséquent, le poids des supercondensateurs, des supports métalliques légers tels que des supports en aluminium sont à privilégier.

Cependant, pour faire croître des VACNT par la technique de CVD sur des supports en aluminium, il convient de tenir compte des spécificités d'un tel support et notamment de la température de fusion de l'aluminium qui est de 660°C. Le processus de croissance étant thermoactivé, abaisser la température de synthèse engendre une diminution des vitesses de croissance. Pour limiter ce phénomène, il faut se tourner vers des précurseurs dont la décomposition thermique et catalytique est plus favorable à des températures de l'ordre de 600°C. A cet effet, la demande internationale WO 2015/071408 propose un procédé de croissance de VACNT sur différents supports comme, par exemple, des supports en aluminium par abaissement de leur température de croissance et par l'emploi de sources de carbone adaptées [1]. Yoshikawa *et al*, 2008 ont obtenu des VACNT dont la longueur peut atteindre 90 µm sur une feuille d'aluminium en utilisant de l'éthanol en combinaison avec des particules catalytiques en fer et cobalt à une température de croissance d'environ 650°C sous un flux d'argon/hydrogène [2]. Dorfler *et al*, 2013 ont également proposé un procédé pour préparer des VACNT sur une feuille d'aluminium revêtue de catalyseurs par CVD à pression atmosphérique et à 645°C en utilisant de l'éthylène comme source de carbone [3]. De même, Arcila-Velez *et al*, 2014 divulguent un dépôt de VACNT par CVD sur un substrat en aluminium de très faible épaisseur (16 µm) à partir d'un mélange de précurseurs carboné (xylène, acétylène) et catalytique (ferrocène) en présence de gaz (argon et hydrogène) [4]. Enfin, Liatard *et al*, 2015 ont préparé des VACNT, sur de l'aluminium revêtu de fer, via un procédé CVD à une température de croissance de 450°C combinée à un chauffage par filaments chauds 700 W avec, comme précurseur carboné, de l'acétylène et en présence de gaz (argon et hydrogène) [5]. Il convient de noter que ces procédés et notamment ceux décrits dans [1] et [5] permettent d'obtenir des VACNT très denses.

Pour accroître l'énergie stockée des VACNT, une des solutions consiste à les combiner avec des matériaux électroactifs tels que les polymères conducteurs

électroniques (PCE). On parle alors de pseudocapacitance. Dans ce cas, l'énergie est stockée par deux processus simultanés : processus électrostatique et processus redox. Récemment, de nouveaux matériaux d'électrode positive pseudocapacitive à base de VACNT modifiés par des PCE ont démontré une capacitance spécifique importante [6, 7, 8]).

Dans la demande internationale WO 2012/004317 [6], l'électropolymérisation est réalisée en mode galvanostatique pulsé en utilisant des solutions électrolytiques variées contenant comme solvant, soit un solvant protique ou aprotique, soit un liquide ionique. Appliquer une telle technique sur des VACNT dont la densité surfacique est très élevée tels que ceux obtenus sur des substrats en aluminium et selon le protocole notamment décrit dans [1] peut s'avérer problématique. Une telle densité peut empêcher d'obtenir un dépôt de PCE sur toute la profondeur du tapis de VACNT.

En effet, les solvants typiquement employés dans ces procédés électrochimiques présentent plusieurs inconvénients pour des VACNT très denses et obtenus sur des substrats en aluminium comme une grande viscosité ou encore un risque de corrosion du substrat en aluminium [9]. Dans ce cas, les performances en capacitance de stockage et en cyclabilité seraient, en particulier, largement diminuées.

Du fait de l'intérêt grandissant des supercondensateurs, les inventeurs se sont fixé pour but de proposer un procédé industrialisable permettant d'obtenir une électrode notamment destinée à être utilisée dans un supercondensateur qui présente (i) un support en aluminium, (ii) des VACNT sur ledit support et (iii) un polymère organique conducteur de l'électricité déposé sur lesdits VACNT.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention permet de résoudre les problèmes techniques tels que précédemment définis et d'atteindre le but que se sont fixé les inventeurs.

En effet, les travaux des inventeurs ont permis de mettre au point un procédé industrialisable permettant d'obtenir une électrode avec un support à base

d'aluminium sur lequel des nanotubes de carbone sont verticalement alignés et revêtus de polymères organiques conducteurs de l'électricité, ladite électrode présentant des performances en terme de capacitance intéressantes pour notamment une application dans un supercondensateur. Pour rappel, la capacitance est la propriété d'un conducteur électrique à contenir un certain niveau de charge électrique pour un potentiel électrique déterminé.

Plus particulièrement, la présente invention concerne un procédé pour la préparation d'une électrode comprenant un support en un matériau à base d'aluminium, des nanotubes de carbone verticalement alignés et une matrice polymère conductrice de l'électricité, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) synthétiser, sur un support en un matériau à base d'aluminium, un tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés selon la technique de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») à une température inférieure ou égale à 650°C ;

b) déposer électrochimiquement ladite matrice polymère sur lesdits nanotubes de carbone à partir d'une solution électrolytique comprenant au moins un monomère précurseur de ladite matrice, au moins un liquide ionique et au moins un solvant protique ou aprotique.

Les inventeurs ont associé, à la synthèse d'un tapis de VACNT via la technique CVD à une température inférieure ou égale à 650°C adaptée pour être appliquée sur un support léger à base d'aluminium, un dépôt électrochimique de polymères conducteurs de l'électricité dans des conditions particulières permettant d'obtenir un dépôt dans l'épaisseur du tapis de VACNT et ce, sans éroder ledit support. Ces conditions particulières sont liées aux propriétés physico-chimiques de la solution électrolytique. De plus, cette technique de dépôt électrochimique n'est plus limitée à la technique galvanostatique pulsée comme décrit dans [6]. Au contraire, dans la présente invention, toute technique de dépôt électrochimique est utilisable que cette méthode soit cyclique ou pulsée avec, dans ce dernier cas, le courant ou la tension imposé(e).

Dans le cadre de la présente invention, le solvant particulier mis en œuvre lors du dépôt électrochimique est un mélange d'au moins un liquide ionique et d'au moins

un solvant protique ou aprotique. Même si l'ajout d'un solvant protique ou aprotique à un liquide ionique permet de diminuer la viscosité de la solution électrolytique, il n'était pas du tout évident qu'un tel mélange soit adapté pour préparer l'électrode telle que définie dans l'invention. Au contraire, fait surprenant, malgré le caractère corrosif des sels que
 5 peut contenir cette solution électrolytique vis-à-vis de l'aluminium, elle permet de préparer une électrode présentant de bonnes performances et donc particulièrement adaptée à une utilisation dans un supercondensateur.

Dans le procédé selon la présente invention, un support en un matériau à base d'aluminium est utilisé pour les raisons précédemment évoquées i.e. légèreté de
 10 l'électrode et ce, en vue d'un supercondensateur léger. Par « matériau à base d'aluminium », on entend aussi bien un matériau en aluminium non allié qu'un matériau en un alliage d'aluminium tel qu'un alliage d'aluminium et de magnésium, un alliage d'aluminium et de manganèse, un alliage d'aluminium et de cuivre, un alliage d'aluminium et de silicium, un alliage d'aluminium, de magnésium et de silicium ou encore un alliage
 15 d'aluminium et de zinc.

Le support mis en œuvre dans l'invention présente une forme quelconque i.e. une forme adaptée à l'utilisation ultérieure de l'électrode. A titre d'exemples illustratifs, ce support peut présenter une forme plane, une forme filaire (fil ou grille), une forme de ruban, une forme cylindrique creuse ou encore une forme alvéolaire
 20 (mousse). Typiquement le support mis en œuvre dans l'invention présente une épaisseur comprise entre 1 μm et 500 μm , notamment entre 2 μm et 200 μm , en particulier, entre 5 μm et 100 μm et, plus particulièrement, entre 10 μm et 75 μm .

L'étape (a) du procédé selon l'invention consiste à synthétiser, sur le support à base d'aluminium, des nanotubes de carbone verticalement alignés et s'étendant perpendiculairement à la surface du support formant ainsi un tapis de nanotubes dont la base correspond au support.

Le procédé de synthèse mis en œuvre i.e. utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») à une
 30 température inférieure ou égale à 650°C est notamment un des procédés décrits dans

[1,2,3,4,5]. Comme ces techniques sont réalisables par lots (technique dite en anglais « batch-to-batch »)/en défilé continu (technique dite en anglais « roll to roll »), elles sont facilement industrialisables.

Brièvement, cette synthèse se fait en présence d'une source catalytique et d'une source de carbone. La source catalytique peut être pré-déposée sur le support ou, au contraire, être co-injectée avec la source de carbone. La source catalytique est notamment choisie parmi les métallocènes de métal de transition comme, par exemple, le ferrocène, le nickelocène, le cobaltocène ou l'un quelconque de leurs mélanges. La source carbonée qui peut être liquide, solide ou gazeuse est notamment choisie parmi les hydrocarbures, les alcools, le monoxyde de carbone, les halogénures de carbone, le toluène, le cyclohexane, les huiles d'origine végétale, la benzylamine, l'acétonitrile, l'éthylène, l'acétylène, le xylène, le méthane et l'un quelconque de leurs mélanges. Dans un mode de réalisation particulier de cette synthèse, le ferrocène est véhiculé dans le réacteur à l'aide d'une solution de toluène mise sous forme d'aérosol.

Dans le cadre de l'étape (a) du procédé selon l'invention, cette synthèse est avantageusement réalisée à une température comprise entre 500°C et 620°C. De même, cette synthèse est typiquement réalisée à une pression comprise entre 10^3 Pa et 10^5 Pa et, en particulier, entre $0,9 \cdot 10^5$ Pa et 10^5 Pa.

En fonction du protocole particulier utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone lors de l'étape (a) du procédé, la densité des nanotubes de carbone verticalement alignés s'étendant perpendiculairement au support en un matériau à base d'aluminium peut être variable. Cette dernière est avantageusement comprise entre 10^6 et 10^{13} nanotubes.cm⁻² de support. Il est ainsi possible d'avoir un matériau présentant un tapis dense de nanotubes de carbone verticalement alignés, avec de l'ordre de 10^8 à 10^{12} nanotubes.cm⁻² et notamment de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} nanotubes.cm⁻².

De même, suite à la synthèse des nanotubes de carbone verticalement alignés et préalablement à l'étape (b), les nanotubes de carbone verticalement alignés peuvent être soumis à un traitement (ou pré-traitement) oxydant i.e. visant à oxyder la surface des nanotubes mis en œuvre et/ou à préparer la surface à une future oxydation

par formation de radicaux. Une oxydation modifie la surface des nanotubes notamment en fixant et/ou en introduisant, sur les extrémités ou défauts des nanotubes, des groupements riches en oxygène tels que des groupements de type carboxylique (-COOH), hydroxyle (-OH), alcoyle (-OX avec X représentant un groupe alkyle, un groupe acyle ou un groupe aroyle), carbonyle (-C=O), percarbonique (-C-O-OH) et parfois amide (-CONH).

Un tel traitement oxydant repose sur deux grands types de modifications de surface fondés sur :

- des traitements physiques tels qu'un traitement par plasma notamment d'oxygène, un traitement aux UV, un traitement aux rayons X ou γ , un traitement par irradiation aux électrons et aux ions lourds ou

- des traitements chimiques tels qu'un traitement à la potasse alcoolique, un traitement par un acide fort (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄), un traitement à la soude, un traitement par un oxydant fort (KMnO₄, K₂Cr₂O₇, KClO₃ ou CrO₃ dans l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou dans l'acide nitrique), un traitement à l'ozone et un traitement thermique sous atmosphère oxygénée (O₂, H₂O,...).

De tels nanotubes, une fois ce traitement oxydant mis en œuvre, peuvent se présenter sous forme de nanotubes modifiés en surface comme, par exemple, des nanotubes chargés négativement.

L'étape (b) du procédé selon la présente invention consiste à appliquer, de façon électrochimique, sur le tapis de nanotubes de carbone synthétisés lors de l'étape (a) sur le support en un matériau à base d'aluminium, une matrice polymère conductrice de l'électricité.

Par « matrice polymère conductrice de l'électricité », on entend, dans le cadre de la présente invention, une structure se présentant sous forme d'un film (ou gaine), poreux ou non poreux, à la surface des nanotubes de carbone mis en œuvre dans le procédé de l'invention et essentiellement constituée d'un (ou plusieurs) (co)polymère(s) conducteur(s) de l'électricité. Dans le tapis de nanotubes de carbone tels qu'obtenus suite à l'étape (a) du procédé, la matrice polymère est associée aux nanotubes de carbone en étant déposée sur et au niveau de la surface latérale des nanotubes de carbone, pouvant

avantageusement former une gaine autour des nanotubes. Typiquement, avantageusement, l'épaisseur de cette gaine est homogène pour un nanotube de carbone et, de façon plus avantageuse, elle est homogène pour l'ensemble des nanotubes de carbone du tapis.

5 Par « (co)polymère conducteur de l'électricité », on entend, dans le cadre de la présente invention, un (co)polymère dont la chaîne principale polymérique et éventuellement les chaînes latérales présentent au moins une double liaison ou au moins un cycle aromatique. Typiquement, un (co)polymère conducteur de l'électricité est obtenu par polymérisation d'un (ou plusieurs) monomère(s) portant une double liaison et/ou un
10 cycle aromatique et éventuellement un hétéroatome tel qu'un atome d'oxygène, un atome d'azote, un atome de soufre ou un atome de fluor.

La matrice polymère mise en œuvre dans le cadre de la présente invention est avantageusement constituée d'un (ou plusieurs) (co)polymère(s) choisi(s) parmi les polyfluorènes, les polypyrrènes, les polynaphtalènes, les polypyrrroles, les
15 polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polyanilines, les polythiophènes, ou encore des polymères de type ABA composés d'une unité B aromatique telle que benzène, thiophène, pyrrole, carbazole, fluorène, éventuellement fonctionnalisée par des chaînes alkyles, alcoxy, oligoéthers, thioéthers, ou alcène ou alcyne conjugués et d'unités A électropolymérisables du type thiophène, alkylthiophène, 3,4-alkylènedioxythiophène et
20 leurs dérivés ou encore pyrrole, alkylpyrrole, N-alkylpyrrole, 3,4-alkylènedioxypyrrole et leurs dérivés.

De façon avantageuse, la matrice polymère mise en œuvre dans le cadre de la présente invention est avantageusement constituée d'un (ou plusieurs) (co)polymère(s) choisi(s) parmi les polypyrrroles, les polycarbazoles, les polyanilines et les
25 polythiophènes.

L'homme du métier connaît différents monomères précurseurs utilisables pour obtenir, par polymérisation, les polymères ci-dessus listés.

A titre d'exemples, les polypyrrroles peuvent être obtenus par polymérisation d'un (ou plusieurs) monomère(s) choisi(s) parmi le pyrrole et les dérivés du
30 pyrrole. Un dérivé du pyrrole est avantageusement un pyrrole substitué par au moins un

substituant choisi parmi un (hétéro)alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique en C1 à C10 et notamment en C1 à C5, éventuellement substitué ; un atome d'halogène ; un groupement –OH ; un groupement –COOH ; un alcoxyalkyle en C2 à C20 et notamment en C2 à C10, éventuellement substitué ; un polyéther d'alcoyle ; un polyéther d'alkylène ; un (hétéro)aryle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué ou un (hétéro)aralkyle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué. Un tel dérivé de pyrrole est notamment un alkylpyrrole, un N-alkylpyrrole ou un 3,4-alkylènedioxypyrrole. Un dérivé d'un pyrrole peut également être un pyrrole substitué par au moins deux substituants formant un groupement pontant en C1 à C10 et notamment en C1 à C5 comprenant éventuellement un hétéroatome. A titre d'exemples de dérivés de pyrrole utilisables, on peut citer le 3-méthyl pyrrole, le 3-éthyl pyrrole, le 3-butyl pyrrole, le 3-bromo pyrrole, le 3-méthoxy pyrrole, le 3,4-dichloro pyrrole et le 3,4-dipropoxy pyrrole.

Par « éventuellement substitué », on entend dans le cadre de la présente invention un groupement qui peut être substitué par –OH, –COOH, un atome d'halogène ou un alkyle en C1 à C4.

A titre d'exemples, les polycarbazoles peuvent être obtenus par polymérisation d'un (ou plusieurs) monomère(s) choisi(s) parmi le carbazole et les dérivés du carbazole. Un dérivé du carbazole est avantageusement un carbazole substitué par au moins un substituant choisi parmi un (hétéro)alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique en C1 à C10 et notamment en C1 à C5, éventuellement substitué ; un atome d'halogène ; un groupement –OH ; un groupement –COOH ; un alcoxyalkyle en C2 à C20 et notamment en C2 à C10, éventuellement substitué ; un polyéther d'alcoyle ; un polyéther d'alkylène ; un (hétéro)aryle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué ou un (hétéro)aralkyle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué. Un dérivé d'un carbazole peut également être un carbazole substitué par au moins deux substituants formant un groupement pontant en C1 à C10 et notamment en C1 à C5 comprenant éventuellement un hétéroatome.

A titre d'exemples, les polyanilines peuvent être obtenus par polymérisation d'un (ou plusieurs) monomère(s) choisi(s) parmi l'aniline et les dérivés de

l'aniline. Un dérivé de l'aniline est avantageusement une aniline substituée par au moins un substituant choisi parmi un (hétéro)alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique en C1 à C10 et notamment en C1 à C5, éventuellement substitué ; un atome d'halogène ; un groupement –OH ; un groupement –COOH ; un alcoxyalkyle en C2 à C20 et notamment en C2 à C10, éventuellement substitué ; un polyéther d'alcoyle ; un polyéther d'alkylène ; un (hétéro)aryle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué ou un (hétéro)aralkyle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué. Un dérivé de l'aniline peut également être une aniline substituée par au moins deux substituants formant un groupement pontant en C1 à C10 et notamment en C1 à C5 comprenant éventuellement un hétéroatome.

A titre d'exemples, les polythiophènes peuvent être obtenus par polymérisation d'un (ou plusieurs) monomère(s) choisi(s) parmi le thiophène et les dérivés du thiophène. Un dérivé du thiophène est avantageusement un thiophène substitué par au moins un substituant choisi parmi un (hétéro)alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique en C1 à C10 et notamment en C1 à C5, éventuellement substitué ; un atome d'halogène ; un groupement –OH ; un groupement –COOH ; un alcoxyalkyle en C2 à C20 et notamment en C2 à C10, éventuellement substitué ; un polyéther d'alcoyle ; un polyéther d'alkylène ; un (hétéro)aryle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué ou un (hétéro)aralkyle en C3 à C20 et notamment en C4 à C16, éventuellement substitué. Parmi les thiophènes substitués par au moins un (hétéro)aryle en C3 à C20, on peut citer les thiophènes substitués par au moins un aryle en C3 à C20 perfluoré. Un dérivé d'un thiophène peut également être un thiophène substitué par au moins deux substituants formant un groupement pontant en C1 à C10 et notamment en C1 à C5 comprenant éventuellement un hétéroatome. A titre d'exemples de dérivés de thiophène utilisables, on peut citer le 3-acide acétique thiophène, le 3,4-éthylènedioxythiophène, le 3-méthylthiophène, le 3,4-diméthylthiophène, le 3-éthylthiophène, le 3-butylthiophène, le 3-bromothiophène, le 3-méthoxythiophène, le 3,4-diméthoxythiophène, le 3,4-dichlorothiophène, le 3,4-dipropoxythiophène et le 3-perfluorophénylthiophène.

Avantageusement, l'étape (b) du procédé selon l'invention comprend les sous-étapes consistant à :

b₁) mettre en contact les nanotubes de carbone synthétisés sur un support en un matériau à base d'aluminium tels que précédemment définis avec une solution électrolytique contenant le (ou les) monomère(s) précurseur(s) de ladite matrice polymère conductrice, au moins un liquide ionique et au moins un solvant protique ou aprotique ;

b₂) polariser lesdits les nanotubes de carbone moyennant quoi ladite matrice polymère conductrice est électrochimiquement déposée sur lesdits les nanotubes de carbone.

Comme précédemment expliqué, les éléments essentiels de la solution électrolytique mise en œuvre dans le procédé selon l'invention sont un ou plusieurs monomère(s) différents, précurseur(s) de la matrice polymère conductrice de l'électricité, au moins un liquide ionique et au moins un solvant protique ou aprotique.

Dans le cadre de la présente invention, un « liquide ionique » est un sel organique dans un état liquide à une température inférieure à 100°C et notamment dans un état liquide à température ambiante (i.e. 22°C ± 5°C).

Parmi ces liquides ioniques, on peut citer des liquides ioniques ayant au moins un cation protique ou aprotique, substitué ou non, choisi parmi la famille du pyridinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium, imidazolium, pyrazolium, thiazolium, oxazolium, triazolium, ammonium, pyrrolidinium, pyrrolinium, pyrrolium, piperidinium et au moins un anion, organique ou non, substitué ou non, choisi parmi F⁻; Cl⁻; Br⁻; I⁻; NO₃⁻; N(CN)₂⁻; BF₄⁻; ClO₄⁻; PF₆⁻; RSO₄⁻; RSO₃⁻; RCOO⁻ où R est un groupe alkyle ou phényle; (CF₃)₂PF₄⁻; (CF₃)₃PF₃⁻; (CF₃)₄PF₃⁻; (CF₃)₅PF⁻; (CF₃)₆P⁻; (CF₂SO₃⁻)₂; (CF₂CF₂SO₃⁻)₂; (CF₃SO₂)₂N⁻; CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻; (CF₃SO₂)₂CH⁻; (SF₅)₃C⁻; (CF₃SO₂)₃C⁻; [O(CF₃)₂C₂(CF₃)₂O]₂PO⁻; CF₃(CF₂)₇SO₃⁻; CNSe⁻; CNS⁻; le bis(oxalato)borate et un anion dérivé de l'imidazole.

D'autres exemples de cations utilisables pour le liquide ionique mis en œuvre dans la présente invention sont décrits dans la demande internationale WO 2012/004317 [6] (page 24, lignes 1 à 22). De même, d'autres liquides ioniques

utilisables dans le cadre de la présente invention sont décrits dans la demande internationale WO 2008/016990 [10] (page 18, lignes 5 à 23).

Avantageusement, le liquide ionique mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est choisi dans le groupe constitué par un dialkylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([DAPyr][TFSI]), un dialkylpyrrolidinium bis(fluorométhylsulfonyl)imide ([DAPyr][FSI]), un dialkylpyrrolidinium tétrafluoroborate ([DAPyr][BF₄]), un dialkylpyrrolidinium hexafluorophosphate ([DAPyr][PF₆]), un dialkylpyrrolidinium selenocyanate ([DAPyr][SeCN]), un dialkylpyrrolidinium thiocyanate ([DAPyr][SCN]), un bromure de dialkylpyrrolidinium ([DAPyr][Br]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([EMI][TFSI]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorométhylsulfonyl)imide ([EMI][FSI]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([EMI][BF₄]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([EMI][PF₆]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium selenocyanate ([EMI][SeCN]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium thiocyanate ([EMI][SCN]), le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BMI][TFSI]), le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([BMI][BF₄]), le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([BMI][PF₆]), l'iodure de 1-méthyl-3-n-hexylimidazolium ([MHIm][I]) et le butyltriméthylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BtMA][TFSI]).

Par « solvant protique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un solvant qui comporte au moins un atome d'hydrogène susceptible d'être libéré sous forme de proton et avantageusement choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'eau désionisée, l'eau distillée, acidifiées ou basiques, l'acide acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids moléculaire tels que l'éthylèneglycol, et leurs mélanges.

Par « solvant aprotique », on entend, dans le cadre de la présente invention, un solvant qui n'est pas susceptible de libérer un proton ou d'en accepter un dans des conditions non extrêmes et avantageusement choisi parmi les alcanes halogénés tels que le dichlorométhane ; la diméthylformamide (DMF) ; les cétones tels que l'acétone ou la 2-butanone ; l'acétonitrile ; le carbonate de propylène, la gamma-butyrolactone (GBL),

le tétrahydrofuranne (THF); la N-méthylpyrrolidone (NMP); le diméthylsulfoxyde (DMSO) et leurs mélanges.

Dans un mode de réalisation particulier, le solvant de la solution électrolytique mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est un mélange d'au moins un liquide ionique tel que précédemment défini et d'au moins un solvant protique tel que précédemment défini.

Dans un autre mode de réalisation particulier, le solvant de la solution électrolytique mise en œuvre dans le procédé selon l'invention est un mélange d'au moins un liquide ionique tel que précédemment défini et d'au moins un solvant aprotique tel que précédemment défini. En particulier, dans ce mode de réalisation, le solvant aprotique est de l'acétonitrile, le liquide ionique pouvant être l'un quelconque des liquides ioniques précédemment envisagés.

Les proportions de liquide ionique et de solvant protique ou aprotique dans la solution électrolytique mise en œuvre dans la présente invention varient en fonction de la viscosité du liquide ionique afin de conserver une faible viscosité globale à cette solution assurant une bonne diffusion des espèces au sein du milieu liquide remplissant les espaces inter-tubes. Ces proportions peuvent être de 30 à 85% en volume pour le solvant protique ou aprotique et le complément à 100% pour le liquide ionique. Ainsi, le mélange peut comporter entre 65 et 85% en volume de solvant protique ou aprotique et entre 15 et 35% en volume de liquide ionique et notamment environ 75% (i.e. $75\% \pm 5\%$) en volume de solvant protique ou aprotique et environ 25% (i.e. $25\% \pm 5\%$) en volume de liquide ionique. Un exemple particulier d'un tel mélange est un mélange à environ 75% en volume d'acétonitrile et à environ 25% de [EMI][TFSI] ou de [EMI][BF₄]. En variante, le mélange peut comporter entre 40 et 60% en volume de solvant protique ou aprotique et entre 40 et 60% en volume de liquide ionique et notamment environ 50% (i.e. $50\% \pm 5\%$) en volume de solvant protique ou aprotique et environ 50% (i.e. $50\% \pm 5\%$) en volume de liquide ionique. Un exemple particulier d'un tel mélange est un mélange à environ 50% en volume d'acétonitrile et à environ 50% de [EMI][TFSI] ou de [EMI][BF₄].

Le (ou les) monomère(s) précurseur(s) de la matrice polymère conductrice est(sont) présent(s) dans la solution électrolytique en une quantité maximale

déterminée par rapport à leur solubilité dans le solvant employé i.e. le mélange d'au moins un liquide ionique et d'au moins un solvant protique ou aprotique.

Comme précédemment évoqué, la solution électrolytique doit présenter une viscosité adaptée pour permettre une pénétration entre les nanotubes de carbone (espacement inter-tubes compris entre quelques nm et la centaine de nm) de manière homogène sur toute l'épaisseur du tapis comprise généralement entre quelques microns et quelques centaines de microns. La viscosité de la solution électrolytique mise en œuvre dans le cadre de l'invention dépend fortement de la nature et de la proportion de liquide ionique dans cette dernière. Typiquement, cette viscosité est comprise entre 0,37 mPa.s et 200 mPa.s et avantageusement entre 1,0 mPa.s et 36 mPa.s dans les conditions standards de température et de pression.

Comme précédemment indiqué, le dépôt électrochimique de la matrice polymère conductrice de l'électricité sur les nanotubes de carbone lors de l'étape (b) ou lors de la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention peut impliquer soit une méthode cyclique, soit une méthode statique pulsée ou non avec soit la tension, soit le courant qui est imposé(e). Dans un mode de réalisation particulier, il est possible de réaliser ce dépôt électrochimique en combinant ces différentes méthodes. En d'autres termes, le procédé de dépôt par voie électrochimique peut se faire par une méthode cyclique et/ou une méthode galvanostatique pulsée ou continue et/ou une méthode potentiostatique pulsée ou continue. Le procédé de dépôt consiste à oxyder un monomère précurseur présent dans l'électrolyte pour le polymériser et assurer son dépôt sous forme d'un polymère électro-conducteur autour et sur les nanotubes de carbone.

Le dépôt électrochimique lors de l'étape (b) ou lors de la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention est typiquement réalisé dans une cellule électrochimique équipée de deux électrodes (électrode de travail et contre-électrode) ou trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode et électrode de référence). L'électrode de travail (ou anode) correspond au support en aluminium doté des nanotubes de carbone, tandis que la contre-électrode (ou cathode) est, par exemple, une grille de platine ou une plaque de titane platiné ou une pâte de noir de carbone et de carbone activé encapsulés dans une

grille d'inox ou une pâte de noir de carbone, de carbone activé et de téflon encapsulés dans une grille d'inox pour le contact électrique. La contre-électrode présente une surface et une capacitance adaptées à la surface et à la capacitance de l'électrode de travail. Lorsqu'elle est présente, l'électrode de référence qui permet de connaître, à tout moment, la valeur de la tension au niveau de l'électrode de travail est typiquement en métal comme, par exemple, un fil d'argent ou un fil de platine.

Le dispositif électrochimique mis en œuvre dans l'invention comprend une cellule électrochimique telle que précédemment définie associée à un générateur de courant ou de tension.

La méthode cyclique de dépôt électrochimique ou voltammétrie cyclique consiste à faire varier le potentiel de l'électrode de travail à une vitesse de balayage donnée. La gamme de tension appliquée est choisie en fonction de la plage de potentiels désirée pour l'électrode de travail. Avantagusement, lors de l'étape (b) ou lors de la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention, la tension peut varier de -3 à +3 V en fonction du monomère et de l'électrolyte choisis. Le courant varie en fonction de la taille de l'échantillon de telle manière que la densité de courant soit de l'ordre de 10 mA.cm⁻². La vitesse de balayage est notamment comprise entre 2 et 500 mV/s, en particulier, entre 3 et 100 mV/s et, plus particulièrement, entre 5 et 20 mV/s. Le nombre de cycles est notamment compris entre 15 et 200 et, en particulier, entre 25 et 150. A titre d'exemples illustratifs de conditions utilisées lors de la voltammétrie cyclique pour le monomère 3-methylthiophène (3MT), on peut citer :

- une tension imposée entre -0,5 et 1,5 V à une vitesse de balayage de 20 mV/s pendant 50 cycles ; ou

- une tension imposée entre -0,2 et 1,4 V à une vitesse de balayage de 5 mV/s pendant 100 cycles.

La méthode potentiostatique pulsée ou galvanostatique pulsée consiste à enchaîner des temps de dépôt du polymère électro-conducteur (t_{ON}) et des temps de repos (t_{OFF}) en appliquant, entre la cathode et l'anode, une tension ou respectivement un courant. Dans le cadre du procédé selon l'invention, le temps de dépôt correspond à l'oxydation du monomère précurseur. Cette oxydation se fait en imposant soit un courant

pendant un temps donné (t_{ON}) (chronopotentiométrie), soit une tension pendant un temps donné (t_{ON}) (chronoampérométrie). Pendant t_{OFF} , le monomère n'est pas oxydé ce qui lui laisse le temps de diffuser au sein du tapis de nanotubes de carbone. Ce temps de repos t_{OFF} peut se faire par une ouverture du circuit électrique ou bien en imposant un courant ou une tension plus bas que celui imposé durant le temps de dépôt t_{ON} et ne permettant pas d'oxyder le monomère. Lors de ce temps de repos t_{OFF} , une agitation de la solution électrolytique peut être mise en œuvre pour faciliter la diffusion du monomère au sein du tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés.

Le générateur de courant ou tension du dispositif est apte à délivrer un courant ou une tension pulsée de manière discontinue, notamment durant des périodes t_{ON} de l'ordre de 5 ms à 10 s, par exemple de l'ordre de 250 ms (i.e. $250 \text{ ms} \pm 20 \text{ ms}$), et des périodes t_{OFF} telles qu'entre 50 ms et 10 s, par exemple de l'ordre de 1,50 s (i.e. $1,50 \text{ s} \pm 150 \text{ ms}$). Le ratio t_{ON}/t_{OFF} est généralement compris entre 1/60 et 2 et, en particulier, entre 1/10 et 1.

Dans le cas de la chronopotentiométrie pulsée ou non pulsée, le courant imposé lors du temps de dépôt t_{ON} correspond à une valeur déterminée qui est adaptée afin d'obtenir une tension suffisante pour oxyder le monomère précurseur. Cette valeur déterminée est fonction du type de monomères précurseurs mis en œuvre et de la viscosité de la solution électrolytique. Par exemple, dans le cas du monomère 3MT, pour une surface de recouvrement par les nanotubes de carbone de l'ordre de 1 cm^2 , et pour une solution électrolytique dont le solvant est composé d'acétonitrile (75% en volume) et de EMITFSI (25% en volume), la valeur déterminée du courant est d'environ 4 mA. Le ratio t_{ON}/t_{OFF} peut par exemple varier de 0,05 à 1.

Dans le cas de la chronoampérométrie pulsée ou non pulsée, la tension imposée lors du temps de dépôt t_{ON} correspond à une valeur déterminée qui est adaptée afin d'obtenir un courant suffisant pour oxyder le monomère précurseur. Cette valeur déterminée est fonction du type de monomères précurseurs mis en œuvre et de la viscosité de la solution électrolytique. Par exemple, dans le cas du monomère 3MT, pour une surface de recouvrement par les nanotubes de carbone de l'ordre de 1 cm^2 , et pour une solution électrolytique dont le solvant est composé d'acétonitrile (75% en volume) et de EMITFSI

(25% en volume), la valeur déterminée de la tension est d'environ 1,5 V (i.e. $1,5 \text{ V} \pm 0,2 \text{ V}$).
Le ratio $t_{\text{ON}}/t_{\text{OFF}}$ peut varier de 0,05 à 1.

La durée de l'étape (b) ou de la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention mettant en œuvre soit une méthode voltammétrie cyclique, soit une méthode, potentiostatique ou galvanostatique, pulsée ou non pulsée est variable de quelques minutes à plusieurs heures. Typiquement, cette durée est comprise entre 5 min et 8 h, avantageusement entre 10 min et 4 h et, en particulier, entre 15 min et 2 h. Elle dépend de la quantité de polymère à déposer pour avoir un dépôt homogène autour des nanotubes de carbone verticalement alignés. L'homme du métier saura adapter, sans effort inventif, cette durée en fonction de la densité et de la longueur des nanotubes de carbone verticalement alignés et de la quantité de matrice polymère à déposer.

Enfin, il est possible de combiner les méthodes potentiostatiques pulsées ou galvanostatiques pulsées. Il est par exemple possible de fixer d'abord la tension (chronoampérométrie) afin d'oxyder le polymère électro-conducteur déjà déposé lors des cycles précédents puis de fixer le courant (chronopotentiométrie) afin d'oxyder le monomère, puis de laisser le circuit électrique ouvert pour laisser diffuser le monomère au sein des nanotubes de carbone verticalement alignés.

L'étape (b) et notamment la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention sont réalisées à une température comprise entre 15°C et 100°C et avantageusement à température ambiante (i.e. $22^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$). La température pourra être adaptée en fonction de la viscosité désirée pour la solution électrolytique.

Par ailleurs, l'étape (b) et notamment la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention sont réalisables sous atmosphère non contrôlée. En variante, elles peuvent être réalisées dans une atmosphère ayant le moins d'oxygène et d'eau possible. A cet effet, on peut envisager de réaliser cette étape et cette sous-étape en atmosphère inerte. Pour cela, un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote peut être employé pour générer cette atmosphère inerte. L'utilisation d'une atmosphère inerte associée à un bullage d'un gaz inerte dans la solution électrolytique permet de supprimer l'oxygène éventuellement présent dans cette dernière.

Il convient de noter que le dépôt électrochimique lors de l'étape (b) et notamment la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention peut être industrialisé, par exemple par une technique en batch to batch ou en défilé continu (technique dite en anglais « roll to roll ») avec le support en un matériau à base d'aluminium baignant dans une solution électrolytique telle que précédemment définie.

La durée de l'étape (b) et notamment de la sous-étape (b₂) du procédé selon l'invention, permet d'ajuster le pourcentage en masse de la matrice polymère conductrice de l'électricité par rapport à la masse totale du composite correspondant aux nanotubes de carbone verticalement alignés revêtus de cette matrice polymère conductrice de l'électricité pour maximiser la capacitance du composite une fois fabriqué et ce, afin de fournir un supercondensateur utilisant un tel composite en tant qu'électrode, qui présente une capacitance la plus élevée possible. La matrice polymère conductrice de l'électricité représente un pourcentage massique par rapport à la masse totale dudit composite pouvant aller jusqu'à 99%, notamment compris entre 5 et 95% et, en particulier, entre 10 et 80%. La masse de la matrice polymère conductrice de l'électricité et celle du composite peuvent être obtenues par ATG pour « Analyse Thermo Gravimétrique » et/ou par pesée et/ou par intégration du courant ayant traversé le circuit électrique durant l'étape de polymérisation.

Suite à l'étape (b) et notamment suite à la sous-étape (b₂), le procédé selon l'invention peut présenter une étape de rinçage et éventuellement une étape de séchage.

L'étape de rinçage a, pour but principal, de nettoyer, de retirer les résidus/impuretés du type monomères ou oligomères qui resteraient sur des parties du support, des nanotubes de carbone ou de la matrice polymère et qui n'auraient pas été déposés. De tels résidus/impuretés pourraient engendrer des problèmes lors de l'étape d'encapsulation et des dysfonctionnements du supercondensateur. Avantageusement, l'étape de rinçage est réalisée en faisant tremper le support en un matériau à base d'aluminium doté des nanotubes de carbone et de la matrice polymère conductrice d'électricité dans un solvant organique tel qu'acétonitrile, acétone, éthanol ou isopropanol. Le rinçage consiste à faire tremper le support en un matériau à base

d'aluminium doté des nanotubes de carbone et de la matrice polymère conductrice d'électricité dans le solvant pendant un temps variable de 2 à 30 min et en renouvelant l'opération si besoin jusqu'à cinq fois par exemple.

De plus, l'étape optionnelle de séchage du support en un matériau à base d'aluminium doté des nanotubes de carbone et de la matrice polymère conductrice d'électricité peut être réalisée en laissant ce dernier, une fois rincé, à l'air libre afin que le solvant utilisé pour le rinçage s'évapore. En variante, ce séchage peut être effectué en chauffant le support en un matériau à base d'aluminium doté des nanotubes de carbone et de la matrice polymère conductrice d'électricité, sous vide ou au moyen d'une lampe infrarouge. Cette variante peut être mise en œuvre dans le cas d'un procédé en continu.

La présente invention concerne également une électrode susceptible d'être préparée par le procédé selon l'invention tel que précédemment défini. Cette électrode présente un support en un matériau à base d'aluminium sur une surface duquel se trouvent des nanotubes de carbone verticalement alignés, revêtus d'une matrice polymère conductrice de l'électricité. Il s'agit donc d'une électrode monocouche.

Tout ce qui a été précédemment indiqué sur le support en un matériau à base d'aluminium s'applique également à l'électrode selon la présente invention.

Avantageusement, la densité des nanotubes de carbone verticalement alignés, dans l'électrode selon la présente invention peut être variable. Cette dernière est avantageusement comprise entre 10^6 et 10^{13} nanotubes.cm⁻² d'électrode. Il est ainsi possible d'avoir un matériau présentant un tapis dense de nanotubes de carbone verticalement alignés, avec de l'ordre de 10^8 à 10^{12} nanotubes.cm⁻² et notamment de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} nanotubes.cm⁻².

Le pourcentage en masse de la matrice polymère conductrice de l'électricité exprimée par rapport à la masse totale du composite comprenant les nanotubes de carbone et cette matrice polymère est compris entre 5 et 80%. A titre d'exemples particuliers illustratifs, ce pourcentage peut être de l'ordre de 20% (i.e. $20\% \pm 5\%$) ou de l'ordre de 40% (i.e. $40\% \pm 5\%$).

Dans l'électrode selon l'invention, les nanotubes de carbone présentent avantageusement une longueur supérieure à 10 μm . Dans certains modes de réalisation, cette longueur peut être supérieure à 20 μm , voire supérieure à 30 μm ou à 50 μm .

Enfin, l'électrode selon l'invention possède avantageusement une
 5 capacitance d'au moins 15 mF/cm^2 .

La présente invention concerne aussi l'utilisation d'une telle électrode ou susceptible d'être préparée par le procédé de l'invention comme électrode positive/négative d'un dispositif de stockage et de restitution de l'électricité tel qu'un
 10 supercondensateur ou une batterie, comme électrode pour dispositif photovoltaïque, dans les matériaux pour le stockage du CO_2 ou comme électrode pour capteurs électrochimiques. Ainsi, la présente invention concerne un dispositif comprenant une électrode selon la présente invention ou susceptible d'être préparée par le procédé de l'invention, ledit dispositif étant choisi dans le groupe constitué par un dispositif de
 15 stockage et de restitution de l'électricité tel qu'un supercondensateur ou une batterie ; un dispositif photovoltaïque ; un matériau pour le stockage du CO_2 et un capteur électrochimique.

Dans un mode de réalisation particulier, un dispositif de stockage et de restitution de l'électricité selon l'invention comprend au moins deux électrodes mono-
 20 couche (positive et négative) ou bien au moins trois électrodes dont deux électrodes monocouches (positives) et une électrode double couche (négative). Pour rappel, une électrode monocouche ne comporte qu'une seule surface active, tandis qu'une électrode double couche comporte deux surfaces actives respectivement sur ses deux faces opposées.

A titre d'exemples illustratifs et non limitatifs, le dispositif de stockage et restitution d'électricité selon l'invention peut comprendre :

1) un assemblage asymétrique avec une électrode selon l'invention, par exemple, un support en un matériau à base d'aluminium avec des nanotubes de carbone verticalement alignés et revêtus d'une matrice en poly(3-méthylthiophène)

(Al/VACNT/P3MT) pour la ou les électrode(s) positive(s) et une électrode de carbone activé monocouche ou double couche ;

Ou

2) un assemblage asymétrique de type 2 avec deux électrodes selon l'invention, l'électrode positive pouvant être du type Al/VACNT/P3MT et l'électrode négative pouvant correspondre à un support en un matériau à base d'aluminium avec des nanotubes de carbone verticalement alignés et revêtus d'une matrice en polypyrrole (Al/VACNT/PPy) ;

Ou

3) un assemblage asymétrique de type 3 avec deux électrodes selon l'invention, un polymère conjugué dopable p et n étant présent sur chacune des électrodes de VACNT, par exemple, Al/VACNT/Poly(fluorophénylthiophène) pour les électrodes négative et positive ;

Ou

4) un assemblage asymétrique de type 4 avec deux polymères conjugués différents dopables p et n sur chacune des électrodes de VACNT, par exemple, Al/VACNT/Poly(fluorophénylthiophène) en négative et Al/VACNT/P3MT en positive.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un dispositif de stockage et de restitution de l'électricité tel qu'un supercondensateur qui comprend au moins deux électrodes et un électrolyte séparant les deux électrodes, au moins l'une des électrodes étant une électrode selon l'invention ou susceptible d'être préparée par un procédé selon l'invention,

ledit procédé de fabrication comprenant les différentes étapes pour assembler les deux électrodes avec en interface l'électrolyte, l'ensemble étant contenu dans un boîtier d'encapsulation pour former ledit dispositif de stockage et de restitution de l'électricité.

L'assemblage se fait de manière connue et, par exemple, de la manière suivante, en considérant un boîtier constituant un contenant pour agencer les électrodes et l'électrolyte :

a') découpe des électrodes, dont au moins une est une électrode selon l'invention ou susceptible d'être préparée par un procédé de préparation selon l'invention, et découpe de séparateurs, aux dimensions voulues en fonction du type d'assemblage (symétrique ou asymétrique) et de la forme géométrique et dimensions du boîtier d'encapsulation (batterie du type pile cylindrique, pile bouton, ou du type nommé sous l'expression anglaise « pouch-cell », ...);

b') solidarisation de rubans de connexion électrique externes sur chaque électrode, tel que par soudage par ultrason;

c') assemblage des électrodes à un séparateur;

d') solidarisation tel que par soudage par ultrasons, des rubans de connexion électrique externes aux bornes extérieures positive et négative du boîtier;

e') mise en place de l'assemblage électrodes/séparateur dans le boîtier, l'ordre des étapes (d') et (e') pouvant être inversé;

f') ajout et diffusion de l'électrolyte dans l'assemblage électrodes/séparateur; et

g') scellement du boîtier.

Selon la nature souhaitée du dispositif de stockage et de restitution de l'électricité, à savoir symétrique ou asymétrique, les électrodes négative et positive seront découpées aux dimensions voulues. Un système symétrique possède de manière connue l'électrode négative et l'électrode positive qui sont de nature et de masse quasi identiques, voire identiques. A contrario, pour un système asymétrique, l'électrode négative présente une nature ou une masse différente de celles de l'électrode positive.

L'électrode positive du dispositif de stockage et de restitution de l'électricité consiste en une électrode selon l'invention, i.e. un support en un matériau à base d'aluminium avec des nanotubes de carbone et une matrice polymère conductrice de l'électricité. L'électrode négative est, par exemple, en carbone activé.

Pour l'assemblage, le séparateur peut être une membrane poreuse à base cellulosique, ou à base de polyéthylène ou polypropylène (Nafion®, Celgard®,...), ou encore en fibre de verre. Le séparateur et l'électrolyte peuvent parfois ne former qu'un seul ensemble, en particulier lorsque les électrolytes sont solides ou en gel.

Avantageusement, le procédé de fabrication de l'invention utilise un ou des séparateur(s) à membrane poreuse avec un électrolyte liquide ou un électrolyte en gel.

Afin d'obtenir une capacitance volumique optimale pour le dispositif de stockage et de restitution de l'électricité, il est nécessaire de maximiser la surface géométrique de contact entre les électrodes négative et positive et l'électrolyte, tout en minimisant le volume du boîtier, des électrodes et de l'électrolyte. A cette fin, deux types d'assemblage sont privilégiés :

- l'empilement des électrodes qui impliquent une soudure commune aux électrodes de même type (négatives ou positives) dans le cas où le dispositif tel qu'un supercondensateur comporte plusieurs électrodes positives, ou

- l'enroulement des électrodes positive et négative sur un ou deux axe(s) formant soit un système cylindrique, soit un système prismatique enroulé.

Avantageusement, l'électrolyte du dispositif est choisi parmi les mêmes composés que ceux choisis pour la solution électrolytique mise en œuvre pour le dépôt de la matrice polymère conductrice de l'électricité par voie électrochimique lors de l'étape (b) du procédé de préparation selon l'invention. Ainsi, tout ce qui a été précédemment décrit pour le mélange de solvants utilisé dans la solution électrolytique s'applique également à l'électrolyte du dispositif.

En variante, l'électrolyte entre les deux électrodes peut comprendre

- soit au moins un solvant protique et/ou aprotique et au moins un sel dissout dans le solvant tel qu'un sel d'imidazolium, un sel de pyrrolidinium ou un sel d'ammonium,

- soit au moins un liquide ionique protique et/ou aprotique pur,

Une fois l'électrolyte ajouté et diffusé dans l'assemblage électrodes/séparateur(s), le boîtier est scellé soit par collage thermoplastique (par exemple, pour les Pouch-Cell), soit par scellage mécanique (recouvrement métallique et/ou plastique, pour notamment les piles bouton et cylindrique) ou soudage métallique pour notamment les piles prismatiques et cylindriques de plus grandes dimensions.

Pour certains types de boîtier tel qu'une pile cylindrique à corps métallique, il est nécessaire d'isoler le boîtier métallique du contact extérieur pour des raisons de sécurité électrique, via l'ajout d'un revêtement isolant électrique.

5 D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention apparaîtront encore à l'homme du métier à la lecture des exemples ci-après donnés à titre illustratif et non limitatif, en référence aux figures annexées.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

10 La Figure 1 présente la morphologie typique des tapis de NTC alignés perpendiculairement à la surface du support de croissance en Al utilisés dans le cadre de la présente invention.

Les Figures 2A à 2D présentent des images en microscopie électronique à balayage de l'impact de la corrosion observé électrochimiquement sur une électrode
15 comprenant un support en aluminium doté de NTC alignés perpendiculairement à la surface du support mais ne présentant pas de polymère électro-conducteur.

La Figure 3 présente les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues pour le support en aluminium doté de nanotubes de carbone alignés avant le dépôt du polymère électro-conducteur (Al/VACNT) ou après ce dépôt (Al/VACNT/P3MT).

20 Les Figures 4A à 4C présentent les vues en coupe du tapis de nanotubes de carbone dans trois zones respectives de ce tapis : en partie supérieure du tapis à l'opposé du support (Figure 4A), en partie centrale (Figure 4B) et en partie inférieure (Figure 4C), alors que les Figures 4D à 4F montrent la cartographie EDX correspondante en
25 partie supérieure du tapis à l'opposé du support (Figure 4D), en partie centrale (Figure 4E) et en partie inférieure (Figure 4F).

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

I. Remarques préliminaires.

Les exemples de réalisation d'électrodes selon l'invention décrits ci-après mettent en évidence leur performance quant à leur capacitance, le but étant de proposer des électrodes à forte capacitance pour être utilisées dans des dispositifs de stockage et restitution de l'électricité du type supercondensateurs.

Pour l'ensemble des exemples de réalisation présentés ci-après et des exemples comparatifs, la synthèse des NTC sur le support en aluminium est réalisée par CVD à 615°C à partir de l'acétylène en tant que source carbonée couplée au ferrocène en tant que précurseur catalytique et en présence d'hydrogène et d'argon. Le ferrocène est véhiculé dans le réacteur à l'aide d'une solution de toluène (10% en masse de ferrocène dissous dans le toluène) mise sous forme d'aérosol dans une gamme de débit allant de 0,7 à 7 mL/h. La morphologie typique des tapis de NTC alignés perpendiculairement à la surface du support de croissance en Al ainsi obtenus est représentée en Figure 1.

Le contrôle des différentes longueurs des NTC alignés sur le support en aluminium présentées au travers des exemples de réalisation décrits ci-après est établi par ajustement de paramètres de synthèse tels que la durée d'injection des précurseurs ou le ratio des gaz constituant l'atmosphère de réaction ($\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$). Ces paramètres ne seront pas décrits pour chacun des exemples et l'homme du métier peut trouver toute information complémentaire nécessaire pour effectuer et contrôler la synthèse des NTC alignés sur support en aluminium dans la demande internationale WO 2015/071408 [1].

II. Effet de l'électrolyte sur un supercondensateur à collecteur en aluminium.

Afin d'étudier l'effet de l'électrolyte dans lequel l'électrode est cyclé, une électrode de support en aluminium dotée de nanotubes de carbone et ne comportant aucun polymère électro-conducteur a été utilisée.

Cette électrode comprend, plus particulièrement, un support en aluminium présentant une surface active de $1,13 \text{ cm}^2$ et des nanotubes de carbone

verticalement alignés de longueur 65 μm et de densité surfacique en nanotubes importante, de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} NTC/ cm^2 . Cette électrode a été préparée comme exposé au point I ci-dessus.

L'électrolyte dans lequel a été cyclée cette électrode est un mélange connu pour être très corrosif pour les substrats d'électrode en aluminium [9] i.e. du bis(trifluorométhylsulfonyl)amidure de lithium à 1mol/L dans l'acétonitrile.

La Figure 2 montre des images en microscopie électronique à balayage de l'impact de la corrosion électrochimique observée sur l'électrode testée après 2000 cycles. La corrosion sur l'électrode engendre des craquellements du tapis de NTC (Figure 2A), des décollements du tapis (Figure 2B) ainsi que des piqûres de corrosion (Figure 2C) et des craquellements de la surface du support (Figure 2D).

III. Préparation d'une électrode selon l'invention et caractérisation.

III.1. Protocole opératoire.

Un support en aluminium présentant une surface active de 1,13 cm^2 et comprenant des nanotubes de carbone verticalement alignés de longueur 25 μm et de densité surfacique en nanotubes importante, de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} NTC/ cm^2 a été préparé comme exposé au point I ci-dessus.

Un polymère électro-conducteur du type poly(3-méthylthiophène) (ou P3MT) est déposé sur ce support en aluminium doté des NTC par voie électrochimique.

Le dispositif électrochimique utilisé pour réaliser ce dépôt par voie électrochimique comprend, par exemple, de manière connue, un socle en inox sur lequel l'échantillon est déposé surmonté d'un corps cylindrique en téflon.

La technique d'électrochimie utilisée est à trois électrodes. L'électrode de travail est constituée de l'échantillon avec les nanotubes de carbone tandis que la contre-électrode est une pâte composite de noir de carbone et de carbone activé. L'ensemble est emprisonné dans une grille d'inox. L'électrode de référence est un fil d'argent.

L'électrolyte contenu dans le dispositif électrochimique est un mélange à 50:50 en volume d'acétonitrile et d'EMITFSI, dans lequel est ajouté le monomère 3-méthylthiophène à une concentration de 0,4 M.

La technique d'électrochimie choisie est la voltammétrie cyclique. La tension est imposée entre -0,5 V et 1,5 V à une vitesse de balayage de 20 mV/s pendant 50 cycles.

Dans ces conditions, on obtient une électrode dans laquelle la proportion de polymère électro-conducteur par rapport au composite c'est-à-dire les nanotubes de carbone et le polymère électro-conducteur est inférieur à 50% en masse.

III.2. Etude de la capacitance de l'électrode préparée au point III.1.

Afin de caractériser la capacitance par unité de surface de l'électrode selon l'invention et la comparer à celle de la même électrode (même support en aluminium doté des nanotubes de carbone et même surface spécifique) mais sans polymère électro-conducteur, la technique de voltammétrie cyclique a été utilisée en imposant une tension entre -0,5 à 1,5 V à une vitesse de balayage de 10 mV/s pendant 5 cycles.

La caractérisation de la capacitance fournit une capacitance de 204 mF/cm² pour l'électrode selon l'invention (support en aluminium doté de nanotubes de carbone fonctionnalisés par du P3MT, tandis que la capacitance de l'électrode comparative sans polymère électro-conducteur est de 29 mF/cm² (Figure 3). La capacitance est multipliée par 7 pour l'électrode selon l'invention possédant un polymère électro-conducteur associé aux nanotubes de carbone verticalement alignés sur un support en aluminium.

Le polymère électro-conducteur permet de fournir une capacitance bien plus grande qu'en l'absence de polymère.

IV. Variante de préparation d'une électrode selon l'invention et caractérisation.

IV.1. Protocole opératoire.

Comparé au protocole opératoire du point III.1, cet exemple illustratif met en œuvre un support en aluminium doté de nanotubes de carbone présentant une plus grande hauteur et un autre électrolyte pour fonctionnaliser les nanotubes de carbone avec du P3MT.

A cet effet, un support en aluminium présentant une surface active de $1,13 \text{ cm}^2$ et comprenant des nanotubes de carbone verticalement alignés de longueur $70 \text{ }\mu\text{m}$ et de densité surfacique en nanotubes importante, de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} NTC/cm^2 a été préparé comme exposé au point I ci-dessus.

Le dispositif et la technique électrochimiques mis en œuvre sont identiques à ceux utilisés dans le protocole opératoire du point III.1.

Par contre, l'électrolyte contenu dans le dispositif électrochimique est un mélange à 50:50 en volume d'acétonitrile et d'EMI-BF₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium tétrafluoroborate), dans lequel a été ajouté le monomère 3-méthylthiophène à une concentration de $0,2 \text{ mol/L}$. De plus, lors de la voltammétrie cyclique, la tension est imposée entre $-0,2$ et $1,4 \text{ V}$ à une vitesse de balayage de 5 mV/s pendant 100 cycles.

Dans ces conditions, on obtient une électrode dans laquelle la proportion de polymère électro-conducteur par rapport au composite c'est-à-dire les nanotubes de carbone et le polymère électro-conducteur est d'au moins 85% en masse.

IV.2. Etude de la capacitance de l'électrode préparée au point IV.1.

Afin de caractériser la capacitance par unité de surface de l'électrode selon l'invention et la comparer à celle de la même électrode (même support en aluminium doté des nanotubes de carbone et même surface spécifique) mais sans polymère électro-conducteur, la technique de voltammétrie cyclique a été utilisée en imposant une tension entre $-0,2$ à $1,4 \text{ V}$ à une vitesse de balayage de 10 mV/s pendant 5 cycles.

La caractérisation de la capacitance fournit une capacitance de 1077 mF/cm^2 pour l'électrode selon l'invention (support en aluminium doté de nanotubes de carbone fonctionnalisés par du P3MT, tandis que la capacitance de l'électrode comparative sans polymère électro-conducteur est de 27 mF/cm^2 . La capacitance est multipliée par 40 pour l'électrode selon l'invention possédant un polymère électro-conducteur associé aux nanotubes de carbone verticalement alignés sur un support en aluminium.

Dans cette variante de préparation, le polymère électro-conducteur permet également de fournir une capacitance bien plus grande qu'en l'absence de polymère.

5 IV.3. Caractérisation du dépôt de P3MT selon le protocole du point IV.1.

Une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX) a été réalisée sur l'électrode préparée selon le protocole du point IV.1.

10 Les cartographies EDX en partie supérieure du tapis de nanotubes de carbone à l'opposé du support (Figure 4D), en partie centrale du tapis (Figure 4E) et en partie inférieure du tapis de nanotubes (Figure 4F) présentent toutes, comme pic principal, celui du soufre attestant de la présence de P3MT dans toutes les zones du tapis de nanotubes testées et donc de l'homogénéité du dépôt de P3MT sur toute la hauteur des nanotubes de carbone. Le pic du fluor est, quant à lui, quasi-inexistant permettant
15 d'affirmer qu'il ne reste, dans le composite, quasiment pas d'anions tétrafluoroborate initialement présents dans l'électrolyte utilisé pour déposer le P3MT.

Ainsi, le procédé de l'invention permet de fabriquer des électrodes dont la densité des nanotubes de carbone verticalement alignés, la longueur de ces nanotubes de carbone verticalement alignés et la proportion de polymère électro-conducteur seront
20 adaptées en fonction de la capacitance voulue pour l'électrode et, au final, de la capacitance voulue pour le supercondensateur comprenant au moins une électrode selon l'invention.

V. Supercondensateur comprenant une électrode selon l'invention.

25 V.1. Préparation d'un supercondensateur S1 selon l'invention.

Le supercondensateur, désigné supercondensateur ou pile S1, se présente sous la forme d'une pile bouton du type CR2032, à électrodes asymétriques, et comporte :

- une électrode, dite électrode NTC1, de nanotubes de carbone verticalement alignés sur un support en aluminium associés à un polymère électroconducteur obtenu à partir du 3-méthylthiophène ;

- une électrode de carbone activé ;

5 - un séparateur entre les deux électrodes en polypropylène de 25 μm tel que le produit commercialisé sous le nom Celgard® 2500 ;

- un électrolyte séparant les deux électrodes à base d'acétonitrile et d'EMITFSI.

10 L'électrode NTC1 présente une surface de 1,13 cm^2 , des nanotubes de carbone verticalement alignés dont la hauteur est d'environ 84 μm , une densité surfacique en nanotubes importante (de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} NTC/ cm^2) avec une surface de dépôt du P3MT sur l'ensemble de la surface active de 1,13 cm^2 .

15 En ce qui concerne la préparation de l'électrode NTC1, l'électrolyte du dispositif de dépôt électrochimique du P3MT est un mélange à 75:25 en volume d'acétonitrile et d'EMITFSI dans lequel est ajouté le monomère 3-méthylthiophène à une concentration de 0,4 M. La technique électrochimique choisie est la chronoampérométrie. La tension est imposée à 1,55 V par pulse de 250 ms et avec, entre chaque pulse, une ouverture du circuit de 1,5 s jusqu'à l'obtention d'un ratio massique polymère/composite

20 de 20%.

Les électrodes de la pile et le séparateur ont été séchés dans un four en verre, du type Büchi®, sous vide entre 50 et 80°C.

25 L'électrolyte de la pile S1 est un mélange à 40:60 en masse d'acétonitrile et d'EMITFSI avec 10% en masse de sel LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate) en tant qu'additif anti-corrosion. Il convient de noter que cet électrolyte est comparable à l'électrolyte fortement corrosif utilisé au point II ci-dessus : même anion, même solvant et des propriétés de transport proches.

L'électrolyte a été disposé dans le boîtier contenant les électrodes et le séparateur sous atmosphère inerte d'argon.

V.2. Préparation d'un supercondensateur S2 selon l'invention.

Le supercondensateur, désigné supercondensateur ou pile S2, se distingue du supercondensateur S1 au niveau des caractéristiques relatives aux nanotubes de carbone, du ratio massique du P3MT et de l'électrolyte de la pile qui ne comprend aucun additif anti-corrosion.

La pile S2 comporte une électrode, désignée pile NTC2, qui présente une surface de $1,13 \text{ cm}^2$, des nanotubes de carbone verticalement alignés dont la hauteur est d'environ $80 \text{ }\mu\text{m}$, une densité surfacique en nanotubes importante (de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} NTC/cm^2) avec une surface de dépôt du P3MT sur l'ensemble de la surface active de $1,13 \text{ cm}^2$ et ce, dans un ratio massique polymère/composite de 40%.

Les deux électrodes NTC1 et NTC2 sont extrêmement proches au regard de la longueur des nanotubes de carbone et de la densité ($2,25$ et $3,48 \text{ mg/cm}^2$). En revanche, la quantité de polymère électro-conducteur est deux fois plus importante pour l'électrode NTC2.

L'électrolyte de la pile S2 est le même que celui de la pile S1 i.e. un mélange à 40:60 en masse d'acétonitrile et d'EMITFSI mais, en revanche, sans additif anticorrosif.

V.3. Préparation d'un supercondensateur Scomp comparatif.

Le supercondensateur comparatif, désigné supercondensateur ou pile Scomp, correspond à une pile bouton telle que les piles S1 et S2, hormis que les électrodes de support en aluminium dotées des nanotubes de carbone, i.e. les électrodes NTCcomp positive et négative, ne comportent aucun polymère électro-conducteur.

Les électrodes NTCcomp présentent une surface de $1,13 \text{ cm}^2$, des nanotubes de carbone verticalement alignés dont la hauteur est d'environ $65 \text{ }\mu\text{m}$ et une densité surfacique en nanotubes importante (de l'ordre de 10^{11} à 10^{12} NTC/cm^2).

Les deux électrodes NTCcomp sont proches au regard de la longueur des nanotubes de carbone et de la masse surfacique des électrodes NTC1 et NTC2.

L'électrolyte de la pile Scomp est le même que celui de la pile S2 i.e. un mélange à 40:60 en masse d'acétonitrile et d'EMITFSI sans additif anticorrosif.

V.4. Capacitance en charge/décharge et efficacité coulombique des supercondensateurs S1, S2 et Scomp.

Les Tableaux I, II et III ci-après résument les capacitances en charge et décharge et l'efficacité coulombique au 1^{er} cycle et après 1500 cycles, ainsi que le taux de rétention de capacitance de la pile S1, de la pile S2 et de la pile Scomp respectivement. Le taux de rétention de capacitance est le pourcentage normalisé de capacitance après cyclage. On entend par « cycle », le fait de charger et décharger totalement le système.

Tableau I (Pile S1)

Cycle	1er	Après 1500 cycles	Rétention %
C(système-charge) / mF/cm ²	133,9	111,9	83,5
C(système-décharge) mF/cm ²	132,9	110,0	82,8
Efficacité coulombique / %	99,27	98,34	-

Tableau II (Pile S2)

Cycle	1 ^{er} cycle	Après 1500 cycles	Rétention %
C(système-charge) / mF/cm ²	170,3	128,1	75,2
C(système-décharge) mF/cm ²	168,0	126,0	75,0
Efficacité coulombique / %	98,68	98,59	-

Tableau III (Pile Scomp)

Cycle	1 ^{er} cycle	Après 1500 cycles	Rétention %
C(système-charge) / mF/cm ²	29,8	24,4	81,9
C(système-décharge) mF/cm ²	26,5	24,0	90,5
Efficacité coulombique / %	89,11	98,47	-

Les piles S1 et S2 fournissent donc une cyclabilité sur plus de 1500 cycles sans dysfonctionnement.

5 La performance de la pile S2 au regard de ses cycles de charge et décharge est comparable à celle de la pile S1. En outre, la présence d'un additif anti-corrosion n'est pas forcément nécessaire malgré l'utilisation d'un électrolyte potentiellement corrosif pour le collecteur en aluminium.

10 La performance de la pile Scomp au regard de ses cycles de charge et décharge et en absence d'un additif anti-corrosion dans l'électrolyte mis en œuvre est très inférieure à celle des piles S1 et S2.

15 Par conséquent, l'électrode de l'invention à base d'un support en aluminium permet de fournir un supercondensateur allégé en poids, tout en fournissant de bonnes performances au regard de la capacitance sans risque de corrosion de l'électrode grâce à la présence des nanotubes de carbone verticalement alignés associés au polymère électriquement conducteur.

RÉFÉRENCES

[1] Demande internationale WO 2015/071408 au nom du CEA publiée le 21 mai 2015 ;

[2] Yoshikawa *et al*, 2008, « An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition », *Nanotechnology*, vol. 19, 245607 ;

[3] Dorfler *et al*, 2013, « High power supercap electrodes based on vertically aligned carbon nanotubes on aluminum », *J. of Power Sources*, vol. 227, pages 218-228 ;

[4] Arcila-Velez *et al*, 2014, « Roll-to-roll synthesis of vertically aligned carbon nanotube electrodes for electrical double layer capacitors », *Nano Energy*, vol. 8, pages 9-16 ;

[5] Liatard *et al*, 2015, « Vertically aligned carbon nanotubes on aluminum as a light-weight positive electrode for lithium-polysulfide batteries », *Chemical Communications*, vol. 51, pages 7749-7752 ;

[6] Demande internationale WO 2012/004317 aux noms du CEA, Université François Rabelais & Université de Cergy Pontoise publiée le 12 janvier 2012 ;

[7] Lagoutte *et al*, 2014, « Poly(3-methylthiophene)/vertically aligned multi-walled carbon nanotubes: electrochemical synthesis, characterizations and electrochemical storage properties in ionic liquids », *Electrochimica Acta*, vol. 130, pages 754-765 ;

[8] Warren *et al*, 2015, « Electrochemically synthesized and vertically aligned carbon nanotube–polypyrrole nanolayers for high energy storage devices », *Sensors and Actuators A*, vol. 231, pages 65-73 ;

[9] Kühnel & Balducci, 2014, « Comparison of the anodic behavior of aluminium current collectors in imide based ionic liquids and consequences on the stability of high voltage supercapacitors », *J. Power Sources*, vol. 249, pages 163-171 ;

[10] Demande internationale WO 2008/016990 au nom de Ada Technologies publiée le 7 février 2008.

REVENDEICATIONS

1) Procédé pour la préparation d'une électrode comprenant un support en un matériau à base d'aluminium, des nanotubes de carbone verticalement alignés et une matrice polymère conductrice de l'électricité, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

a) synthétiser, sur un support en un matériau à base d'aluminium, un tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés selon la technique de dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD pour « Chemical Vapor Deposition ») à une température inférieure ou égale à 650°C ;

b) déposer électrochimiquement ladite matrice polymère sur lesdits nanotubes de carbone à partir d'une solution électrolytique comprenant au moins un monomère précurseur de ladite matrice, au moins un liquide ionique et au moins un solvant protique ou aprotique.

2) Procédé de préparation selon la revendication 1, caractérisé en ce que la synthèse lors de ladite étape (a) est réalisée à une température comprise entre 500°C et 620°C.

3) Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que, suite à ladite étape (a) et préalablement à ladite étape (b), les nanotubes de carbone verticalement alignés sont soumis à un traitement oxydant.

4) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite matrice polymère conductrice de l'électricité est constituée d'un (ou plusieurs) (co)polymère(s) choisi(s) parmi les polypyrroles, les polycarbazoles, les polyanilines et les polythiophènes.

5) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit liquide ionique est un liquide ionique ayant au moins un cation protique ou aprotique, substitué ou non, choisi parmi la famille du pyridinium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrazinium, imidazolium, pyrazolium, thiazolium, oxazolium, triazolium, ammonium, pyrrolidinium, pyrrolinium, pyrrolium, piperidinium et au moins un anion, organique ou non, substitué ou non choisi parmi F^- ; Cl^- ; Br^- ; I^- ; NO_3^- ; $N(CN)_2^-$; BF_4^- ; ClO_4^- ; PF_6^- ; RSO_4^- ; RSO_3^- ; $RCOO^-$ où R est un groupe alkyle ou phényle; $(CF_3)_2PF_4^-$; $(CF_3)_3PF_3^-$; $(CF_3)_4PF_3^-$; $(CF_3)_5PF_3^-$; $(CF_3)_6P^-$; $(CF_2SO_3^-)_2$; $(CF_2CF_2SO_3^-)_2$; $(CF_3SO_2)_2N^-$; $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$; $(CF_3SO_2)_2CH^-$; $(SF_5)_3C^-$; $(CF_3SO_2)_3C^-$; $[O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O]_2PO^-$; $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$; $CNSe^-$; CNS^- ; le bis(oxalato)borate et un anion dérivé de l'imidazole.

6) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit liquide ionique est choisi dans le groupe constitué par un dialkylpyrrolidinium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([DAPyr][TFSI]), un dialkylpyrrolidinium bis(fluorométhylsulfonyl)imide ([DAPyr][FSI]), un dialkylpyrrolidinium tétrafluoroborate ([DAPyr][BF₄]), un dialkylpyrrolidinium hexafluorophosphate ([DAPyr][PF₆]), un dialkylpyrrolidinium selenocyanate ([DAPyr][SeCN]), un dialkylpyrrolidinium thiocyanate ([DAPyr][SCN]), un bromure de dialkylpyrrolidinium ([DAPyr][Br]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([EMI][TFSI]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(fluorométhylsulfonyl)imide ([EMI][FSI]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([EMI][BF₄]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([EMI][PF₆]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium selenocyanate ([EMI][SeCN]), le 1-éthyl-3-méthylimidazolium thiocyanate ([EMI][SCN]), le 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BMI][TFSI]), le 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate ([BMI][BF₄]), le 1-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate ([BMI][PF₆]), l'iodure de 1-méthyl-3-n-hexylimidazolium ([MHIm][I]) et le butyltriméthylammonium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([BtMA][TFSI]).

7) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit solvant aprotique est de l'acétonitrile.

8) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la viscosité de ladite solution électrolytique est comprise entre 0,37 mPa.s et 200 mPa.s et avantageusement entre 1,0 mPa.s et 36 mPa.s dans les conditions standards de température et de pression.

9) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit procédé de dépôt par voie électrochimique se fait par une méthode cyclique et/ou une méthode galvanostatique, pulsée ou continue, et/ou une méthode potentiostatique, pulsée ou continue.

10) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite matrice polymère conductrice de l'électricité représente un pourcentage massique par rapport à la masse totale du composite correspondant aux nanotubes de carbone verticalement alignés revêtus de cette matrice polymère conductrice de l'électricité allant jusqu'à 99%.

11) Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que, suite à ladite étape (b), le procédé présente une étape de rinçage et éventuellement une étape de séchage.

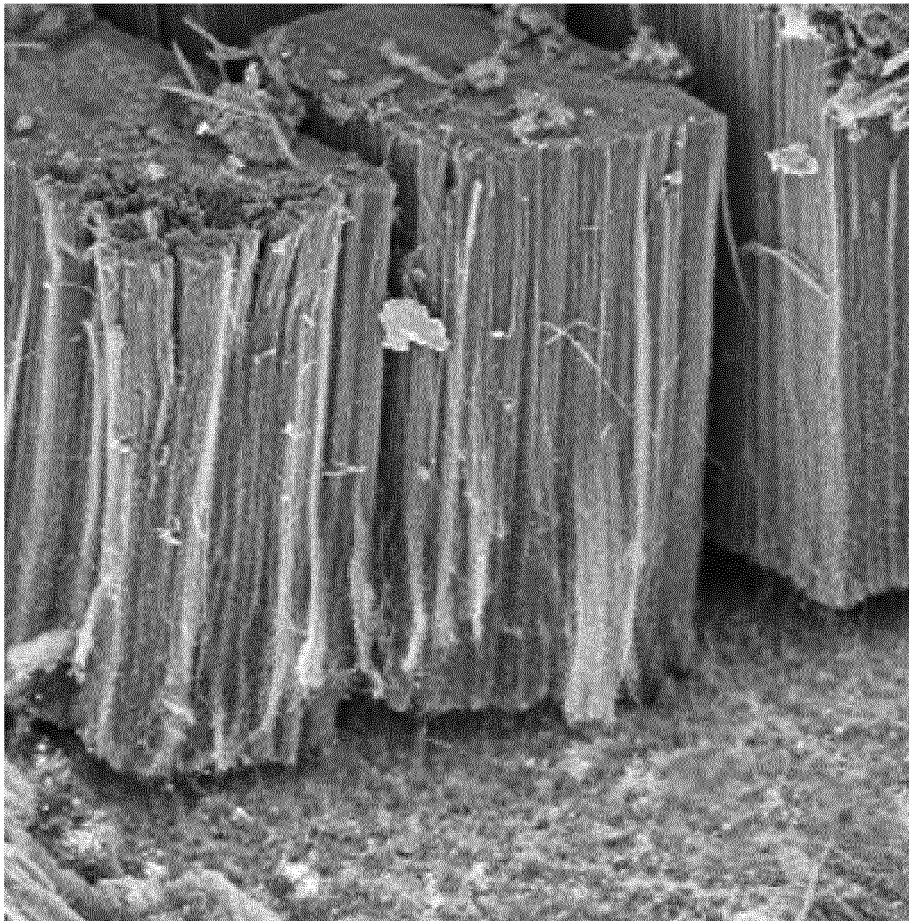


FIG.1

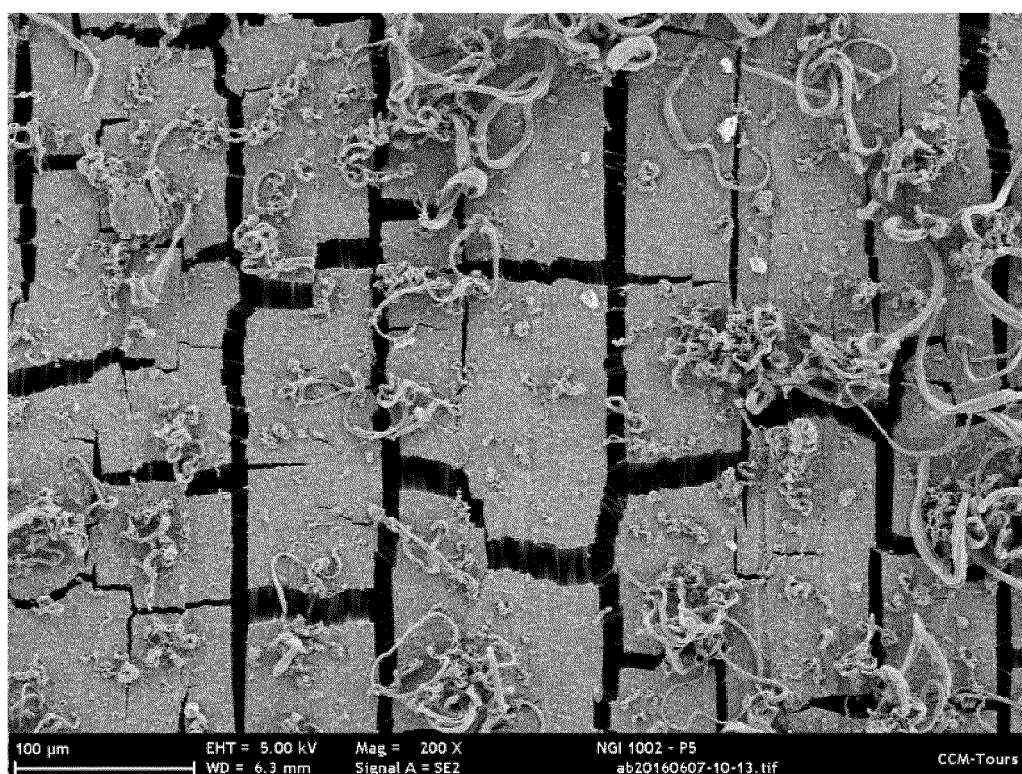


FIG.2A

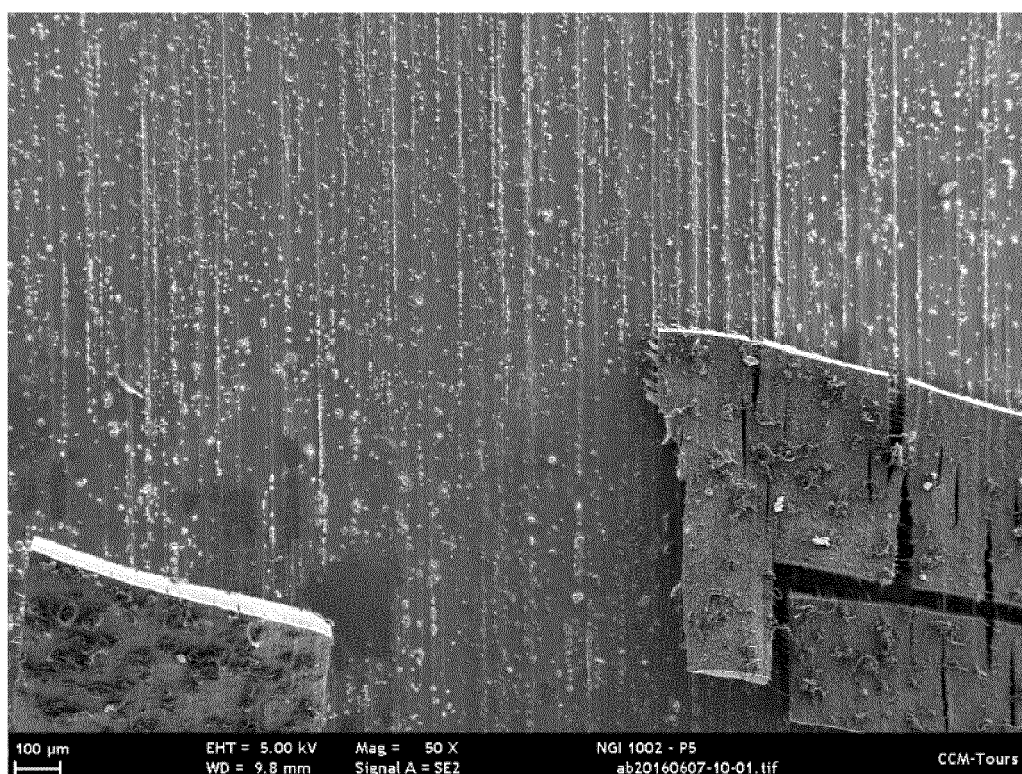


FIG.2B

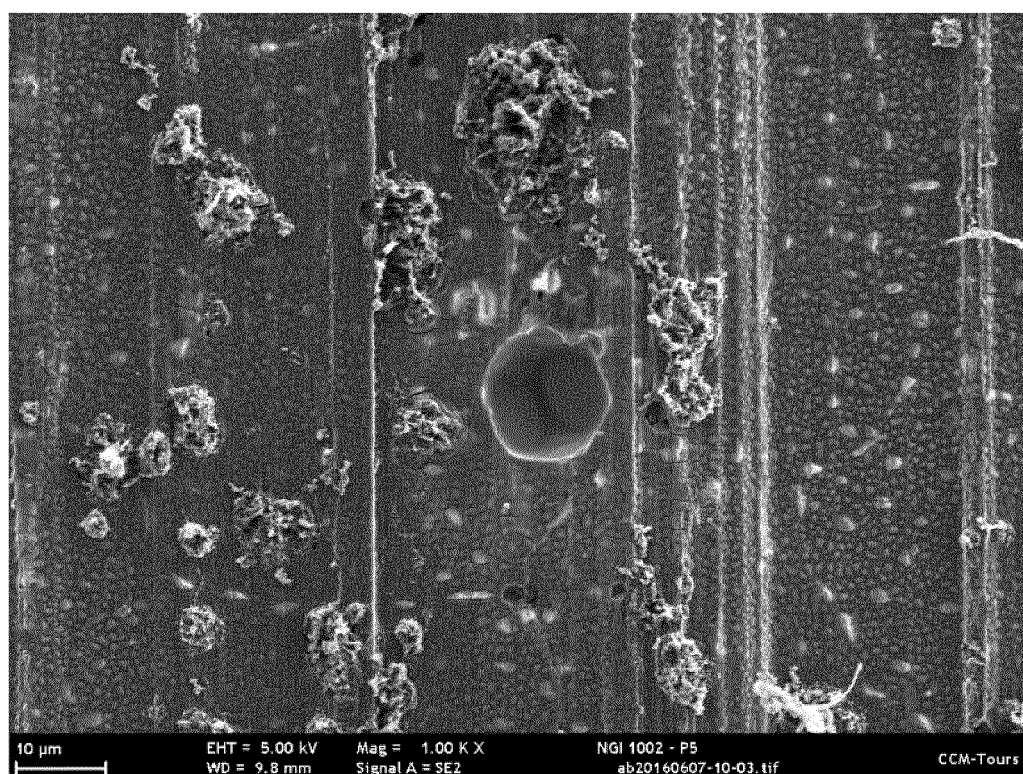


FIG.2C

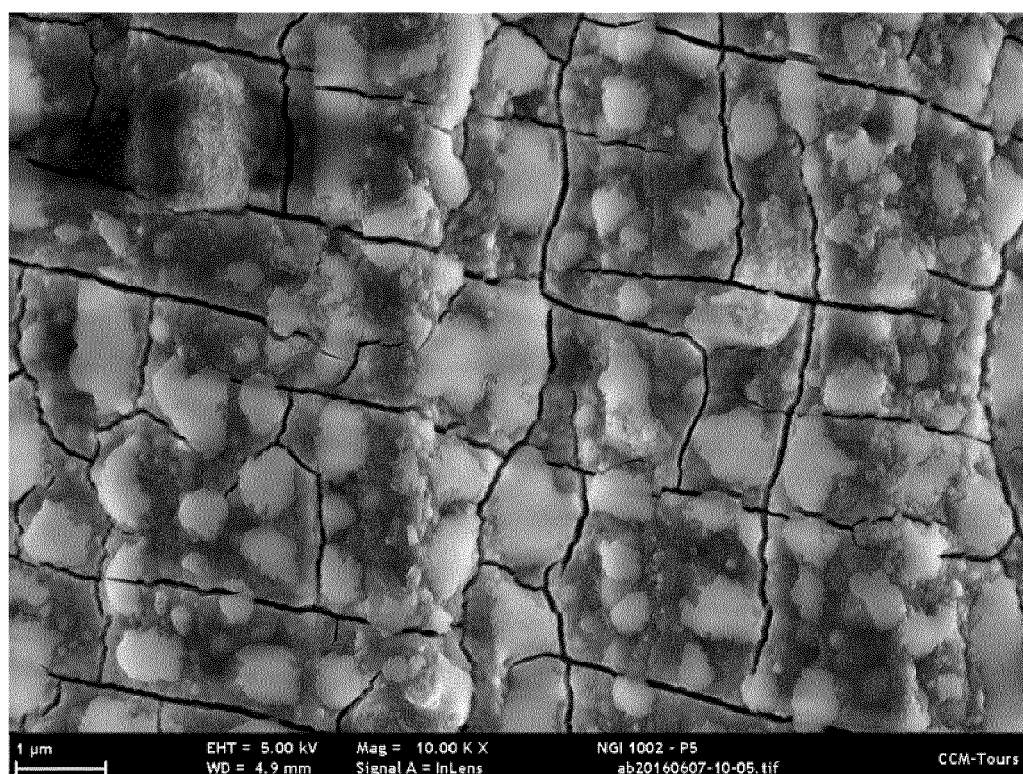


FIG.2D

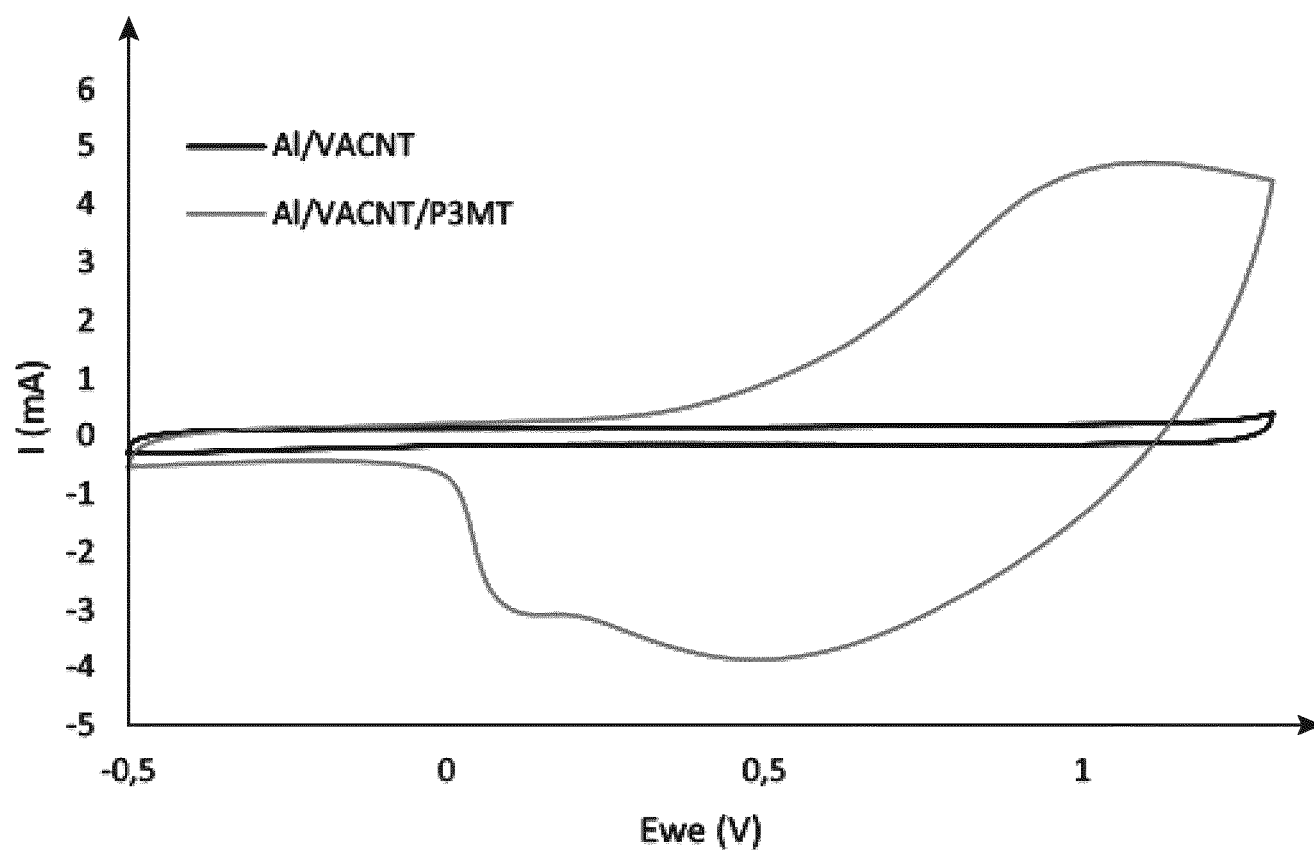


FIG.3

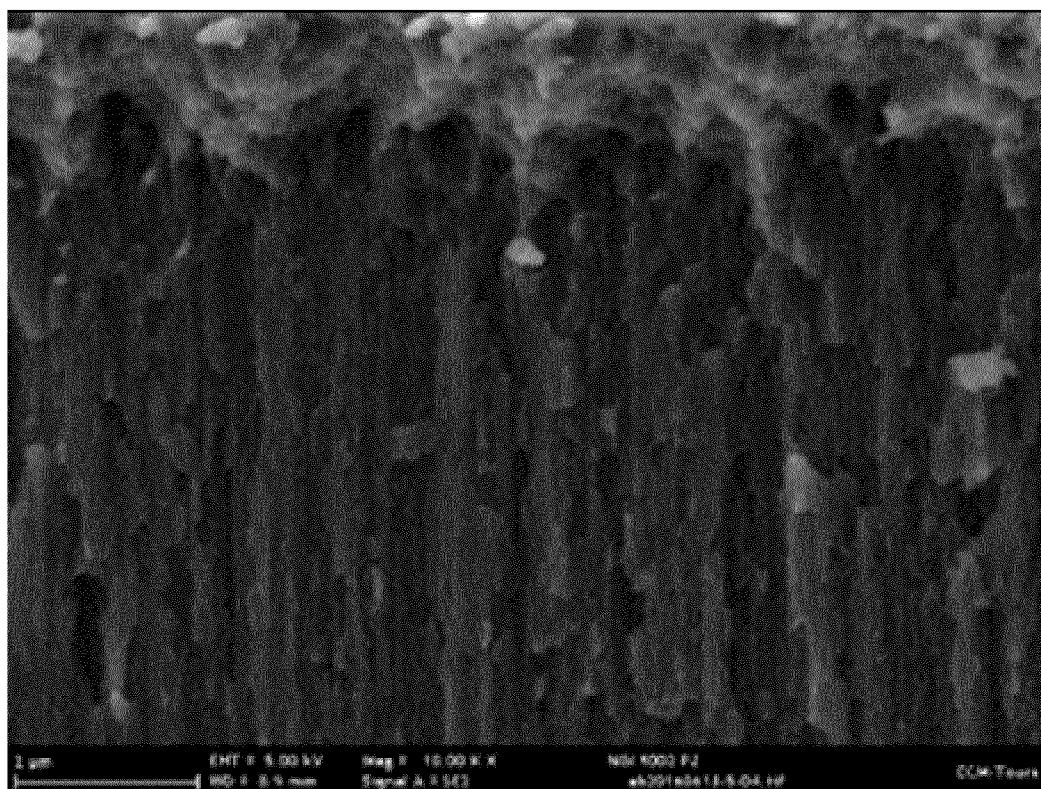


FIG.4A

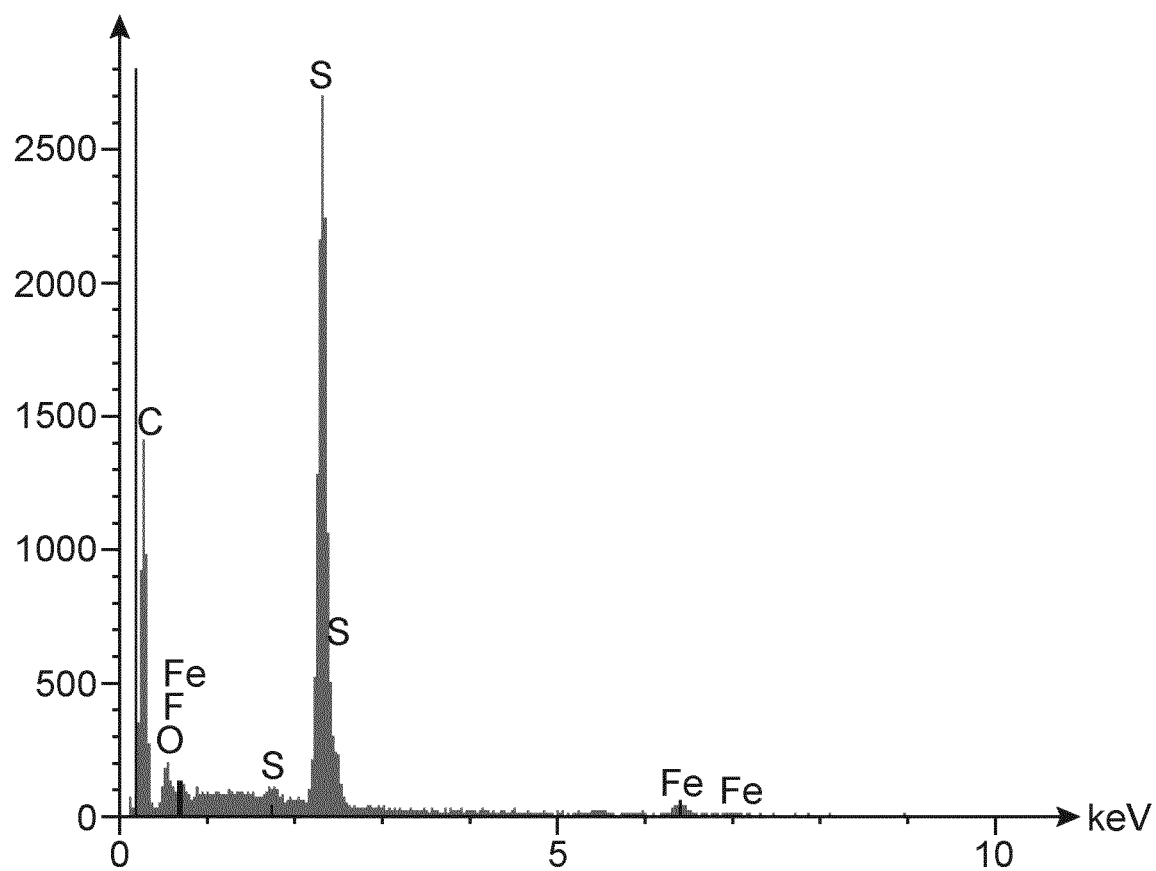


FIG.4D

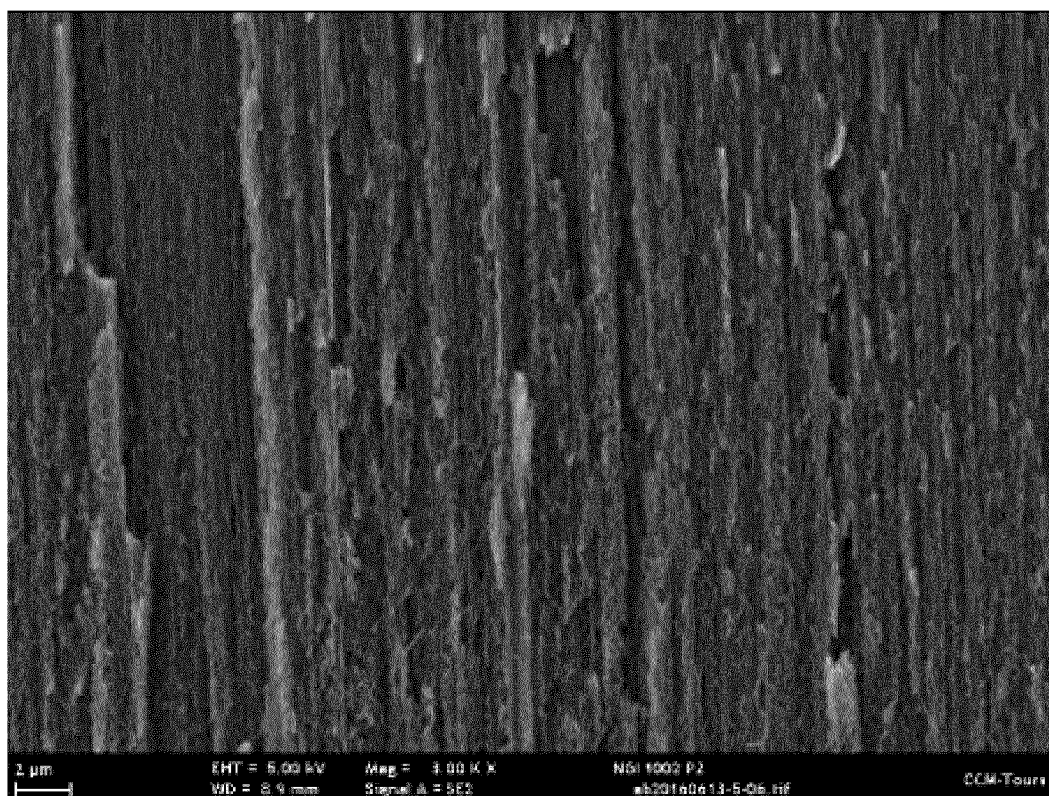


FIG.4B

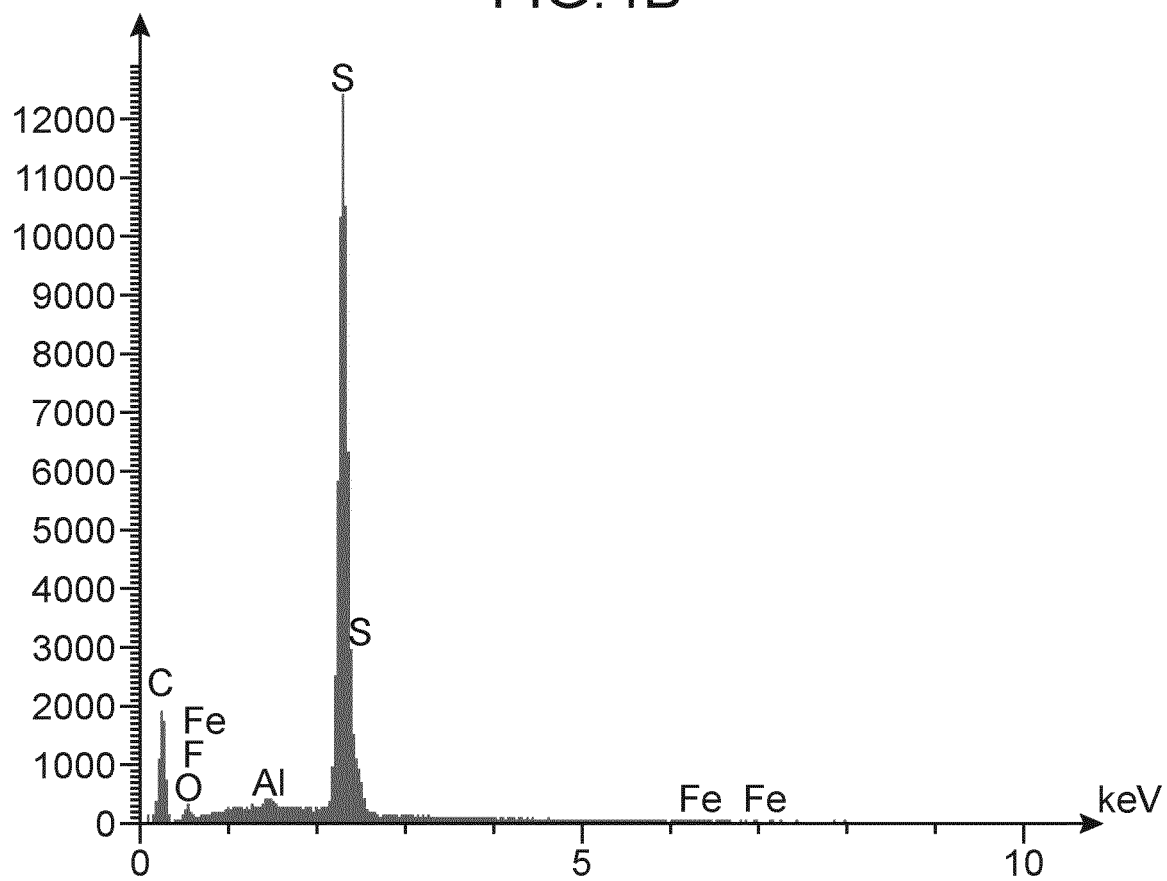


FIG.4E

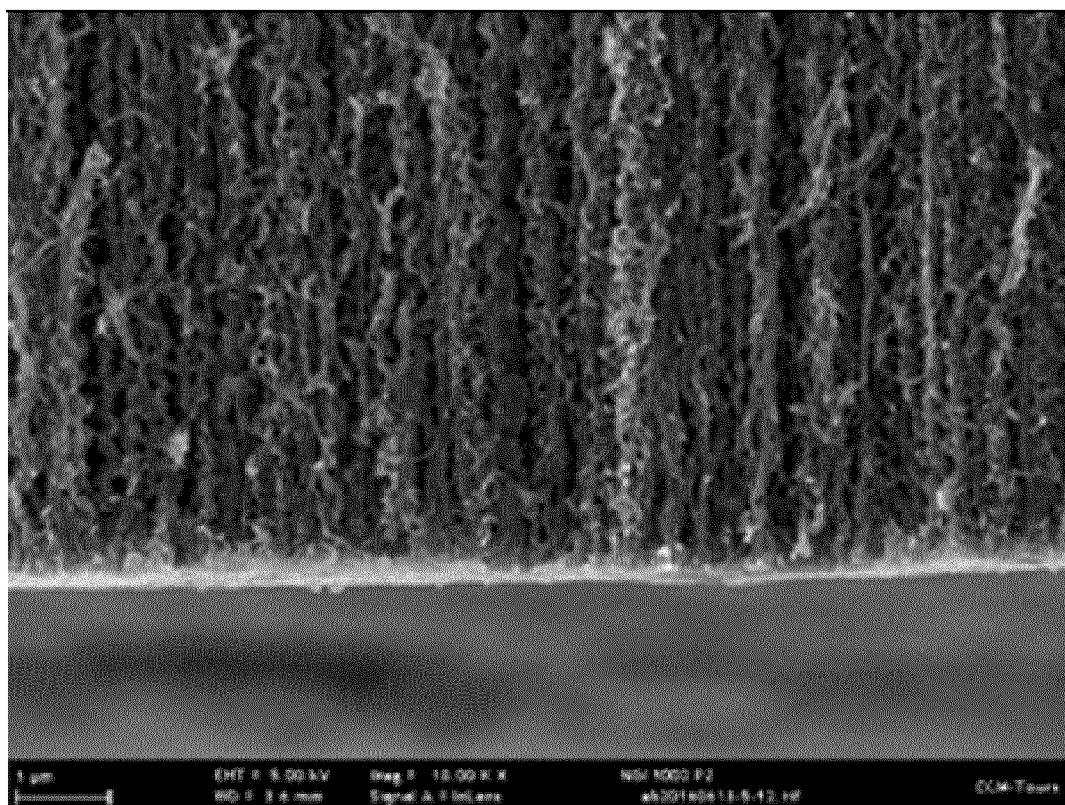


FIG.4C

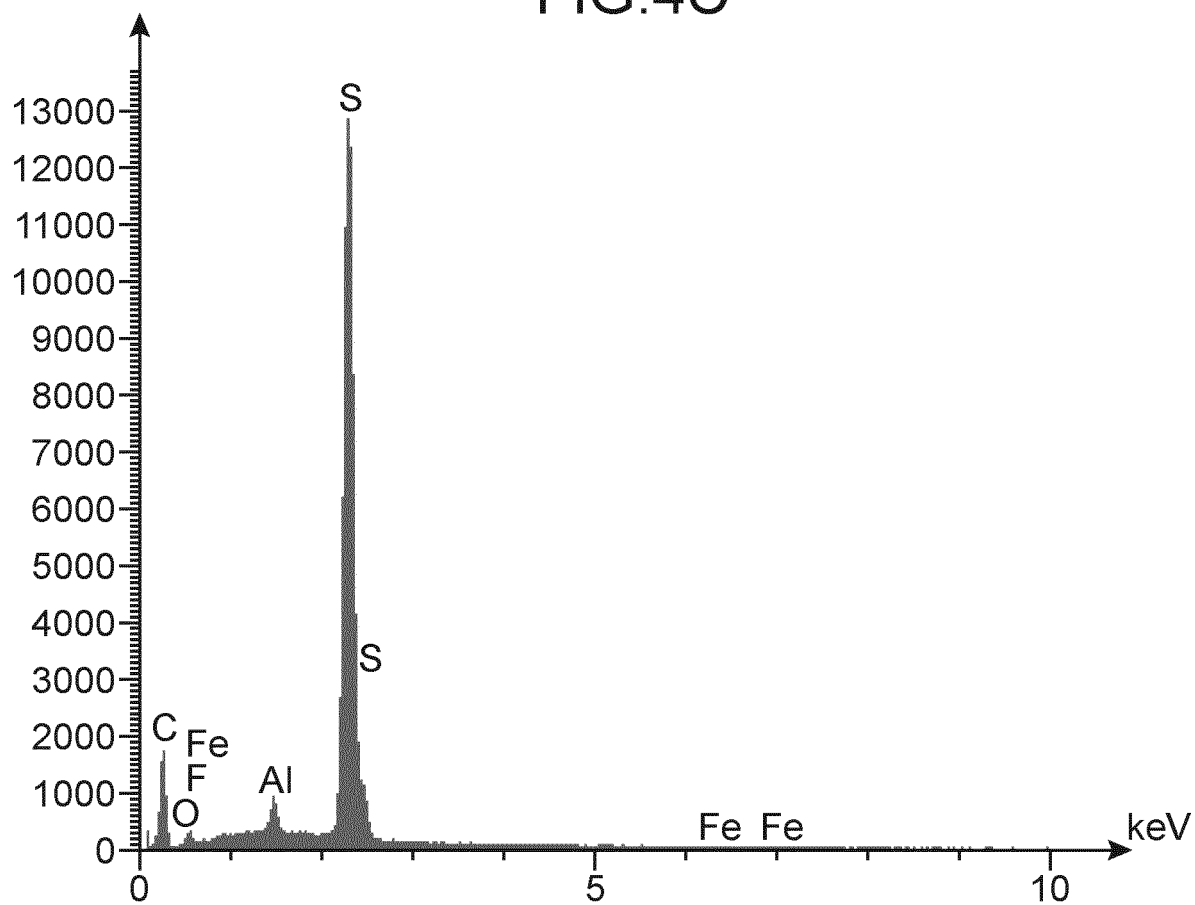


FIG.4F

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

FAN HUANG ET AL: "Exploring Aligned-Carbon-Nanotubes@Polyaniline Arrays on Household AI as Supercapacitors", CHEMSUSCHEM, vol. 5, no. 5, 12 mars 2012 (2012-03-12), pages 888-895, XP055410057, DE ISSN: 1864-5631, DOI: 10.1002/cssc.201100553

WO 2012/004317 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; UNIV RABELAIS FRANCOIS [FR]; UNIV) 12 janvier 2012 (2012-01-12)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

HAO ZHANG ET AL: "Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, vol. 10, no. 7, 15 mai 2008 (2008-05-15), pages 1056-1059, XP055407920, NL ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/j.elecom.2008.05.007

XIAOYI CAI ET AL: "Binary metal sulfides and polypyrrole on vertically aligned carbon nanotube arrays/carbon fiber paper as high-performance electrodes", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A: MATERIALS FOR ENERGY AND SUSTAINABILITY, vol. 3, no. 44, 18 août 2015 (2015-08-18), pages 22043-22052, XP055407907, GB ISSN: 2050-7488, DOI: 10.1039/C5TA05961E

ROSEANNE WARREN ET AL: "Electrochemically synthesized and vertically aligned carbon nanotube-polypyrrole nanolayers for high energy storage devices", SENSORS AND ACTUATORS A: PHYSICAL, vol. 231, 23 juillet 2014 (2014-07-23), pages 65-73, XP055407911, NL ISSN: 0924-4247, DOI: 10.1016/j.sna.2014.07.010

WO 2010/117339 A1 (AGENCY SCIENCE TECH & RES [SG]; TIAN ZHI QUN [SG]; LIM SAN HUA [SG]; P) 14 octobre 2010 (2010-10-14)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT