

⑤④ Collecteur de courant pour dispositif électrochimique de stockage ou de génération d'énergie électrique.

②② Date de dépôt : 28.07.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *NAWATECHOLOGIES Société anonyme à conseil d'administration — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 05.07.24 Bulletin 24/27.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : VIEU Elodie, NEGRE Léo et ZIMMERMANN Marc.

⑦③ Titulaire(s) : *NAWATECHOLOGIES Société anonyme à conseil d'administration.*

⑦④ Mandataire(s) : *IXAS CONSEIL.*



Description

Titre de l'invention : Collecteur de courant pour dispositif électrochimique de stockage ou de génération d'énergie électrique

Domaine technique de l'invention

[0001] La présente invention concerne le domaine des dispositifs électrochimiques, et plus précisément le domaine des dispositifs électrochimiques pour le stockage et de la génération d'énergie électrique. Elle concerne plus précisément les collecteurs de courant utilisables dans des systèmes et dispositifs électrochimiques de génération d'énergie électrique, telles que les piles à combustible, et dans des systèmes et dispositifs électrochimiques de stockage d'énergie électrique, tels que les batteries (et plus particulièrement les batteries à ions de lithium et les batteries lithium–air) et les supercondensateurs. Ces collecteurs de courant présentent une géométrie particulière qui permet, lors de leur utilisation dans des dispositifs de stockage d'énergie, d'optimiser l'adhésion de la matière active de l'électrode sur le collecteur de courant tout en limitant la résistance d'interface. L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel collecteur de courant, présentant une architecture nouvelle, qui lui confère une excellente conductivité électrique.

Etat de la technique

[0002] Les électrodes des dispositifs de stockage d'énergie, notamment des systèmes électrochimiques sont habituellement réalisées par dépôt d'une matière active sur des films minces conducteurs électriques appelés collecteurs de courant. Les collecteurs de courant permettent de faire circuler le courant électrique vers et/ou depuis la matière active, tout en offrant un support mécaniquement robuste à la matière active. Les principaux collecteurs de courants utilisés dans ces dispositifs de stockage d'énergie sont des feuilles d'aluminium, de cuivre, d'acier inoxydable ou de nickel, d'épaisseur inférieure à 40 μm .

[0003] Les électrodes de ces dispositifs de stockage d'énergie sont généralement constituées de particules de matière active, de liants assurant la cohésion mécanique de l'électrode et de particules conductrices assurant la conductivité électrique au sein de l'électrode.

[0004] Une adhésion suffisante de la matière active sur le collecteur de courant est souhaitable afin d'assurer la processabilité de l'électrode lors des étapes d'assemblage du système électrochimique, par exemple lors d'étapes de découpe ou d'enroulage. Cette adhésion est également souhaitable afin d'optimiser la durée de vie du dispositif de stockage d'énergie le comprenant. Les matériaux employés pour réaliser le collecteur de courant étant différents de ceux présents dans l'électrode, les liants doivent permettre d'assurer à la fois la cohésion de la matière active mais aussi la bonne

adhésion de cette dernière sur le collecteur de courant, ce qui peut en contraindre le choix. De plus, la proportion de liant dans la matière active doit être ajustée afin d'assurer une adhésion suffisante au collecteur de courant. Afin d'optimiser le fonctionnement du système, le transfert électronique entre le collecteur de courant et la matière active doit être le plus efficace possible. Le contact entre le collecteur de courant et la matière active constituée de particules entraîne la formation d'une résistance électrique d'interface. Cette résistance électrique est d'autant plus importante que la quantité de liant dans la matière active est importante. Il existe donc un compromis entre la nécessité d'assurer l'adhésion de la matière active au collecteur de courant et la nécessité de limiter la résistance d'interface.

- [0005] L'augmentation de la proportion de liants et de particules conductrices électrique dans la matière active permet d'assurer à la fois une bonne adhésion et de limiter la résistance d'interface. Cependant, ces éléments ne contribuent pas à la capacité de la matière active à stocker de l'énergie électrique, ce qui est son but premier. Il est souhaitable de maintenir le taux de particules actives le plus élevé possible dans la matière active afin d'obtenir le système de stockage d'énergie le plus efficace possible, tout en diminuant les coûts de production et de matière première.
- [0006] Différents types de collecteur de courant conférant de meilleures performances aux dispositifs de stockage d'énergie électrique les contenant ont été développés. Il est connu de EP 2 500 969 A1 d'utiliser comme collecteur de courant, une feuille d'aluminium comprenant entre 0,01 à 3,0 % massique de particules carbonées dispersées et supportées afin de diminuer la résistance électrique d'interface. De US 8 785 053 B2, il est connu d'utiliser un collecteur de courant comprenant un support et une couche de nanotubes de carbone uniformément distribués, disposée sur ce support, afin de lui conférer une haute résistance à la corrosion.
- [0007] Afin de limiter la corrosion ou d'empêcher l'oxydation du collecteur de courant même lorsque le potentiel de fonctionnement du dispositif de stockage d'énergie électrique est supérieur ou égal au potentiel d'oxydation du matériau formant le collecteur de courant, il est connu de EP 3 716 378 A1 de revêtir le collecteur de courant d'un dispositif de stockage d'énergie électrique, d'une couche d'interface. Cette couche d'interface comprend un liant et un matériau conducteur tel que des particules de carbone notamment sous forme de noir de carbone, de graphite, de graphène ou encore de nanotube de carbone. Il est aussi connu de US 2012/0121974 de protéger le collecteur de courant de la cathode par un revêtement conducteur protecteur poreux comprenant du carbone ou du graphite conducteur.
- [0008] Toutefois, cette couche d'interface génère tout de même une résistance électrique de contact à la fois entre la couche d'interface et le substrat, et entre cette couche d'interface et la matière active. Par ailleurs, la surface de contact entre la matière active

et le collecteur de courant étant faible, il est nécessaire d'utiliser dans cette couche d'interface une quantité importante de particules de carbone.

- [0009] Un objectif de la présente invention est de remédier au moins en partie aux inconvénients de l'art antérieur évoqués ci-dessus.
- [0010] Elle vise en particulier à proposer un collecteur de courant utilisable dans tout système de stockage électrochimique d'énergie permettant d'assurer efficacement l'adhésion de la matière active tout en limitant la résistance d'interface.
- [0011] Elle vise en particulier à proposer un procédé, qui permet de fabriquer de manière simple, fiable et rapide un collecteur de courant présentant une durée de vie très élevée.
- [0012] Elle vise également à proposer un dispositif de stockage d'énergie, de préférence un système de stockage électrochimique d'énergie tel qu'une batterie, un super-condensateur, ou encore une pile à combustible, présentant une durée de vie très élevée.

Objets de l'invention

- [0013] Au moins un des objectifs ci-dessus est atteint par l'intermédiaire d'au moins l'un des objets selon l'invention, tel que présenté ci-après. La présente invention propose comme objets respectifs un collecteur de courant, son procédé de fabrication ainsi qu'un dispositif de stockage d'énergie tel qu'une batterie, ces objets étant libellés dans les revendications annexées.
- [0014] La présente invention propose comme premier objet un collecteur de courant pour système de stockage d'énergie électrochimique ou système de génération électrochimique comprenant :
 - [0015] a. un substrat conducteur électronique,
 - [0016] b. une matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et
 - [0017] c. des nanotubes de carbone comprenant
 - [0018] - une première extrémité dite de transfert, permettant de transférer le courant au substrat, cette première extrémité étant connectée électriquement à la surface dudit substrat conducteur électronique,
 - [0019] - ainsi qu'une deuxième extrémité, opposée à la dite première extrémité, dite de collecte, apte à collecter le courant depuis une matière active externe, notamment d'une électrode.
- [0020] de manière à créer sur la surface dudit substrat conducteur électronique, une couche comprenant une pluralité de régions de collecte, qui sont isolées électriquement les unes des autres par des zones intercalaires de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et où
 - [0021] - chaque région de collecte comprend une pluralité desdits nanotubes de carbone, et
 - [0022] - l'ensemble des deuxièmes extrémités desdits nanotubes de carbone de chaque région de collecte fait sailli au-delà de la surface de la matrice polymérique non

conductrice de l'électricité.

[0023] Selon d'autres caractéristiques du collecteur de courant conforme à l'invention, qui peuvent être prises isolément ou selon toute caractéristique techniquement compatible :

- [0024] – les nanotubes de carbone des régions de collecte ont, en vue de dessus, un espacement moyen intertube inférieur à 100 nm,
- lesdites régions de collecte ont, en vue de dessus, une forme circulaire, et la plus petite distance entre les bords extérieurs desdites régions de collecte est, en vue de dessus, supérieure ou égale à 1 μm , de préférence supérieure à 10 μm ,
- ledit substrat conducteur électronique est choisi parmi le cuivre, l'aluminium, le nickel, l'acier inoxydable, le silicium fortement dopé, le carbone et des matériaux composites comprenant du carbone et, de préférence, parmi des matériaux composites comprenant du carbone et une résine choisie parmi les résines polyester, vinyl ester, epoxy, phenolique, polyimide, polyamide, polypropylene, polyétheréthercétone ou un mélange d'une ou plusieurs de celles-ci,
- ledit substrat conducteur électronique est choisi parmi les substrats plans, les substrats sous forme de grille, les substrats sous forme de fibres et les substrats sous forme de feutre,
- lesdits nanotubes de carbone, connectés électriquement à la surface dudit substrat conducteur électronique, ont
- une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 1 μm et/ou
 - une surface développée supérieure à 100 m^2/g , de préférence supérieure à 250 m^2/g ,
- le rapport volumique matrice polymérique non conductrice de l'électricité / nanotubes de carbone est inférieure à 300 %, de préférence inférieure à 200%, et encore plus préférentiellement inférieure à 70%.

[0025] L'invention a également pour objet un dispositif de stockage ou de génération d'énergie électrique tel qu'une batterie, un super-condensateur ou une pile à combustible comprenant un collecteur de courant selon l'invention.

[0026] L'invention a aussi pour objet un système électrochimique de stockage ou de génération d'énergie électrique comprenant un collecteur de courant selon l'invention.

[0027] L'invention a enfin pour objet un procédé de fabrication d'un collecteur de courant comprenant un substrat conducteur électronique, des nanotubes de carbone présentant une extrémité fixée sur la surface dudit substrat conducteur électronique, et une matrice polymérique non conductrice de l'électricité, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- [0028] a. synthétiser, sur le substrat conducteur électronique, des nanotubes de carbone verticalement alignés de manière à former un tapis, de préférence par la technique de dépôt chimique en phase vapeur, ou transférer des nanotubes alignés synthétisés sur un autre substrat sur ledit substrat conducteur électronique;
- [0029] b. déposer, par tout moyen approprié, de préférence par procédé de dépôt en phase liquide, ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, sur lesdits nanotubes de carbone,
- [0030] de manière à créer sur la surface dudit substrat conducteur électronique, une couche comprenant une pluralité de régions de collecte, qui sont isolées électriquement les unes des autres par des zones intercalaires de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et où
- [0031] - chaque région de collecte comprend une pluralité desdits nanotubes de carbone, et
- [0032] - l'ensemble des deuxièmes extrémités desdits nanotubes de carbone alignés de chaque région de collecte fait sailli au-delà de la surface de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité.
- [0033] Avantageusement, le dépôt de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, lors de l'étape b) est réalisé par une méthode choisie parmi l'enduction, la pulvérisation, le trempage-retrait, l'extrusion, l'infiltration en une ou plusieurs étapes, et l'infusion en une ou plusieurs étapes.

Figures

- [0034] L'invention va être décrite ci-après, en référence aux dessins annexés, donnés uniquement à titre d'exemples non limitatifs. Les figures 1 à 10 illustrent certains aspects de l'invention. Les figures 1 à 3 montrent, de manière schématique, un collecteur de courant conforme à l'invention.
- [0035] [Fig.1] est une vue en coupe longitudinale, illustrant un collecteur de courant (1) conforme à l'invention comprenant un substrat conducteur électronique (2), des nanotubes de carbone verticalement alignés (3) formant des régions de collecte (33) et une matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4) formant des zones intercalaires (41) de matrice polymérique non conductrice de l'électricité.
- [0036] [Fig.2] est une vue de dessus, analogue à la [Fig.1], illustrant un collecteur de courant (1) conforme à l'invention, et plus particulièrement, les formes circulaires des régions de collecte (33) comprenant chacune une pluralité de nanotubes de carbone verticalement alignés (3) ainsi que la plus petite distance (d) entre les bords extérieurs desdites régions de collecte.
- [0037] [Fig.3] est une vue en coupe longitudinale, illustrant une électrode (10) d'un système de stockage d'énergie comprenant un collecteur de courant (1) conforme à l'invention et de la matière active (5) disposée sur ce collecteur de courant.

- [0038] [Fig.4] représente de manière schématique, une vue tridimensionnelle en perspective éclatée d'une cellule de type Swagelok™ standardisée, permettant d'évaluer les composants de supercondensateur en voie humide, et faisant apparaître un séparateur central, des électrodes disposées aux deux extrémités du séparateur central et des collecteurs de courant disposées sur les extrémités des électrodes, du côté opposé au séparateur.
- [0039] [Fig.5] représente de manière schématique, une vue tridimensionnelle en perspective éclatée d'une cellule de type Swagelok™ standardisée, permettant d'évaluer les composants de supercondensateur en voie sèche, et faisant apparaître un séparateur central, des électrodes autosupportées disposées aux deux extrémités du séparateur central et des collecteurs de courant disposées sur les extrémités des électrodes autosupportées, du côté opposé au séparateur.
- [0040] [Fig.6] représente de manière schématique, une vue tridimensionnelle éclatée d'une demi-cellule de batterie de type « coin cell 2032 » standardisée, permettant d'évaluer les composants d'une batterie, et faisant apparaître un séparateur central (Celgard 3501 imprégné par une solution électrolytique 1M LiPF₆ dans un mélange de carbonate d'éthyle (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) de rapport EC/DEC (1 :1)), des électrodes disposées aux deux extrémités du séparateur central et des collecteurs de courant disposées sur les extrémités des électrodes, du côté opposé au séparateur.
- [0041] [Fig.7] représente de manière schématique, une vue tridimensionnelle éclatée d'un dispositif de cellule ouverte comprenant un substrat tel qu'un collecteur de courant selon l'invention assemblé avec un séparateur (Celgard 3501) imprégné d'un liquide ionique EMITFSI 99,5% (Solvionic), de manière à former une structure substrat / séparateur / substrat après pressage sous 1 N par serrage des vis des plaques de pressage avec un tournevis dynamométrique.
- [0042] [Fig.8] représente des diagrammes de Nyquist obtenus avec des collecteurs de courant selon l'invention comprenant différents rapports volumiques SBR/C (%), notamment des collecteurs de courant ayant un rapport volumique SBR/C de 153% (×), de 191% (points marqués par des triangles), de 298% (points marqués par des losanges), de 687% (points marqués par des carrés), et un collecteur de courant commercial de type NPC-055D Korea JCC fourni par la société Samwha (--), ainsi que des détails de ces mêmes diagrammes.
- [0043] [Fig.9] représente la Résistance Equivalente Série (ESR) évaluée à partir des diagrammes de Nyquist présentés en [Fig.8], pour différents rapports volumiques SBR/C de différents collecteurs de courant, notamment d'un collecteur de courant commercial de type NPC-055D Korea JCC fourni par la société Samwha (--), des collecteurs de courant selon l'invention comprenant entre 0.15 mg de SBR par cm² et 0.43 mg de SBR par cm² tels qu'élaborés dans l'exemple 3 (points marqués par des disques

noirs), des couches de VACNT telles qu'élaborées dans l'exemple 1 sans revêtement polymérique (points marqués par des triangles), et des collecteurs de courant selon l'invention comprenant plus de 1 mg de SBR par cm² tels qu'élaborés dans l'exemple 3 (points marqués par des carrés).

[0044] [Fig.10] montre les résultats de tests d'évaluation visuelle de la résistance mécanique d'un collecteur de courant commercial de type NPC-055D Korea JCC fourni par la société Samwha, d'une couche de VACNT supportée telle qu'élaborée dans l'exemple 1 sans revêtement polymérique, et celle de collecteurs de courant selon l'invention, pour différents rapports volumiques SBR/C.

Description de l'invention

[0045] Nous décrivons ici un collecteur de courant selon l'invention, en nous référant aux figures 1, 2 et 3. La présente invention décrit un collecteur de courant (1) pour système ou dispositif électrochimique de stockage ou de génération d'énergie électrique comprenant :

- [0046] a. un substrat conducteur électronique (2),
- b. une matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4), et
- c. des nanotubes de carbone qui sont avantageusement des nanotubes verticalement alignés (3), ci-après VACNT de l'anglais « Vertically Aligned Carbon NanoTubes », lesdits nanotubes comprenant
 - une première extrémité dite de transfert (31), permettant de transférer le courant au substrat, cette première extrémité étant fixée sur la surface dudit substrat conducteur électronique, et connectée électriquement à la surface dudit substrat conducteur électronique,
 - ainsi qu'une deuxième extrémité (32), opposée à la dite première extrémité, dite de collecte, apte à collecter le courant depuis une matière active (5) externe, notamment d'une électrode.

[0047] de manière à créer sur la surface dudit substrat conducteur électronique (2), une couche comprenant une pluralité de régions de collecte, qui sont isolées électriquement les unes des autres par des zones intercalaires de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et où

- [0048] – chaque région de collecte comprend une pluralité desdits nanotubes de carbone, et
- l'ensemble des deuxièmes extrémités desdits nanotubes de carbone de chaque région de collecte fait sailli au-delà de la surface de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité.

[0049] L'invention sera ci-dessous expliquée principalement en relation avec des nanotubes de carbone verticalement alignés, qui représentent un mode de réalisation particulièrement avantageux de l'invention. Cela ne limite cependant pas la portée de

l'invention aux nanotubes verticalement alignés : à titre d'exemple, les nanotubes peuvent être alignés autrement que verticalement, tout en restant parallèles les uns aux autres (par exemple ils peuvent être penchés), ou ils peuvent être non alignés les uns par rapport aux autres. Par ailleurs, les nanotubes peuvent avoir été synthétisés (i.e. déposés par un procédé chimique, typiquement en phase vapeur) sur ce substrat électroniquement conducteur, ou ils peuvent avoir été transféré mécaniquement sur ledit substrat électroniquement conducteur, après avoir été synthétisés sur un autre substrat. Un transfert de nanotubes verticalement alignés d'un substrat sur un autre peut se faire avec des techniques connues de l'homme du métier ; un exemple sera donné ci-dessous.

- [0050] La présence de nanotubes de carbone verticalement alignés (3) sur le substrat conducteur électronique (2), désignée ci-après couche de nanotubes de carbone verticalement alignés ou tapis de VACNT, permet d'offrir de nombreux point de contact électrique pour la matière active (5), grâce à leur surface spécifique importante et leur orientation verticale. La synthèse des VACNT sur le substrat conducteur électronique (2) permet d'assurer un contact électrique direct entre le substrat conducteur électronique (2) et la matière active (5) à travers les tubes unitaires des VACNT. Ceci permet de limiter la quantité de particules conductrices dans la matière active mais aussi de diminuer significativement la résistance d'interface entre la matière active (5) et le substrat conducteur électronique (2).
- [0051] La présence d'une matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4) permet d'améliorer l'adhésion des VACNT au substrat. Elle offre des zones d'accroche purement polymérique à la matière active (5) de l'électrode, libérant le choix des liants assurant la cohésion mécanique de l'électrode. Le fait d'utiliser une telle matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4) permet de diminuer significativement la quantité de liant au sein de l'électrode. La matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4) est, de préférence, un matériau non conducteur électronique, et présente, avantageusement, une bonne conductivité ionique.
- [0052] Les inventeurs ont remarqué que l'enrobage des VACNT directement synthétisés sur un substrat conducteur électronique (2), par une matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4) permettait de générer une porosité bimodale particulièrement adaptée à l'application visée. En effet, le tapis de VACNT synthétisé présente avantageusement un espacement inter-tube régulier inférieur à 100 nm, de préférence de l'ordre de 5 à 50 nm selon les conditions de synthèse. La matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4) est avantageusement élaborée à partir de tout polymère approprié non conducteur de l'électricité ou mélange de polymères appropriés non conducteur de l'électricité, tels que le poly(styrène/butadiène) connu sous le sigle SBR (provenant de l'anglais Styrene-Butadiene Rubber), la carboxyméthylcellulose connue sous le sigle

CMC ou encore le poly(acide acrylique) connu sous le sigle PAA.

- [0053] La matrice polymérique non conductrice de l'électricité, notamment le ou les polymères constituant cette matrice polymérique seront choisis en fonction de l'utilisation finale du collecteur de courant selon l'invention, du dispositif de stockage d'énergie le comprenant, notamment de la tenue en température en fonctionnement ciblé par le dispositif, des différents matériaux constituant ledit dispositif, tels que la matière active des électrodes. On utilisera tout particulièrement du poly(styrène/butadiène) comme matrice polymérique car il présente une bonne tenue en température, une bonne compatibilité chimique, électrochimique envers les matières actives et liants utilisés dans des électrodes de batteries, et il est peu coûteux.
- [0054] Le dépôt de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4) sur le substrat conducteur électronique (2) préalablement revêtu par des nanotubes de carbone verticalement alignés (3) crée, de manière surprenante, et ce quel que soit son procédé de dépôt, sur la surface dudit substrat conducteur électronique (2), une couche comprenant une pluralité de régions de collecte (33), qui sont isolées électriquement les unes des autres par des zones intercalaires (41) de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et où chaque région de collecte (33) comprend une pluralité desdits nanotubes de carbone verticalement alignés (3).
- [0055] Avantagusement, les nanotubes de carbone verticalement alignés des régions de collecte (33) ont un espacement moyen inter-tube inférieur à 100 nm afin d'assurer un contact électrique direct suffisant entre le substrat conducteur électronique (2) et la matière active (5), notamment d'une électrode. Lesdites régions de collecte (33) ont avantagusement une forme circulaire et la plus petite distance (d) entre les bords extérieurs desdites régions de collecte est supérieure ou égale à 1 μm , de préférence supérieure à 10 μm , préférentiellement comprise entre 1 et 50 μm . Cette distance se trouve être de l'ordre de la taille des particules de matières active habituellement utilisées dans les électrodes des systèmes de stockage d'énergie électrochimique. Cette structure particulière du collecteur de courant selon l'invention présente à la fois des zones très adaptées à l'accroche de la matière active (i.e. zones intercalaires de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité) et des zones très adaptées à la conduction électrique (i.e. régions de collecte). Les régions de collecte (33) et les zones intercalaires (41) de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité sont réparties de manière homogène à la surface du collecteur de courant, ne générant pas d'inhomogénéités dans l'adhésion ou la conduction électrique, qui pourraient être préjudiciables au fonctionnement du dispositif de stockage d'énergie comprenant un tel collecteur de courant selon l'invention.
- [0056] Le collecteur de courant selon l'invention permet, de manière optimale, d'assurer efficacement l'adhésion de la matière active tout en limitant la résistance d'interface

lorsque :

- [0057] – les nanotubes de carbone verticalement alignés des régions de collecte (33) ont un espacement moyen inter-tube inférieur à 100 nm, et
- lesdites régions de collecte (33) ont une forme circulaire, et où la plus petite distance (d) entre les bords extérieurs desdites régions de collecte est supérieure ou égale à 1 μm , de préférence supérieure à 10 μm , préférentiellement comprise entre 1 et 50 μm .
- [0058] Les nanotubes de carbone verticalement alignés (3), connectés électriquement à la surface dudit substrat conducteur électronique (2), ont avantageusement une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 1 μm afin de minimiser la masse additionnelle liée à l'utilisation de ces nanotubes de carbone verticalement alignés (3) i.e. minimiser le poids final du collecteur de courant selon l'invention, et *in fine* d'optimiser le système de stockage d'énergie électrochimique comprenant un tel collecteur de courant selon l'invention.
- [0059] Les nanotubes de carbone verticalement alignés (3), connectés électriquement à la surface dudit substrat conducteur électronique (2), ont avantageusement une surface développée supérieure à 100 m^2/g , de préférence supérieure à 250 m^2/g afin de maximiser le contact entre la matière active (5) externe, notamment d'une électrode et les nanotubes de carbone, de préférence les extrémités (32) dites de collecte des nanotubes de carbone.
- [0060] Le rapport volumique matrice polymérique non conductrice de l'électricité / nanotubes de carbone du collecteur de courant selon l'invention, ci-après aussi appelé rapport volumique matrice polymérique/C, est avantageusement inférieur à 300 %, de préférence inférieur à 200%, et encore plus préférentiellement inférieur à 70%. Ce rapport volumique est déterminé en fonction de la quantité de nanotubes de carbone et celle du ou des polymères constituant la matrice polymérique non conductrice de l'électricité présentes au sein du collecteur de courant selon l'invention, et de leurs densités théoriques respectives. Un rapport volumique matrice polymérique/C inférieur à 300 %, de préférence inférieur à 200%, et encore plus préférentiellement inférieur à 70%, permet avantageusement d'assurer efficacement l'adhésion de la matière active tout en limitant la résistance d'interface existant entre le substrat conducteur électronique et la matière active de l'électrode, et ce quel que soit la nature chimique de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité. Le rapport volumique matrice polymérique/C est avantageusement choisi en fonction de l'application finale du dispositif de stockage d'énergie comprenant un collecteur de courant selon l'invention.
- [0061] La forme du substrat conducteur électronique est avantageusement adaptée à l'architecture du dispositif de stockage d'énergie le comprenant. Le substrat conducteur électronique peut ainsi être choisi parmi les substrats plans, les substrats

sous forme de grille, les substrats sous forme de fibres et les substrats sous forme de feutre. La nature chimique du substrat conducteur électronique est notamment choisie en fonction des modalités de fonctionnement du dispositif de stockage d'énergie le comprenant et des procédés utilisés lors de la fabrication de ce dispositif de stockage d'énergie. Le substrat conducteur électronique peut être un métal, un alliage de métaux ou encore des matériaux composites comprenant du carbone appelés ci-après matériaux carbonés. Il est, de préférence, choisi parmi le cuivre, l'aluminium, le nickel, l'acier inoxydable, le silicium fortement dopé, le carbone et des matériaux composites comprenant du carbone et, de préférence, des matériaux composites comprenant du carbone et une résine choisie parmi les résines polyester, vinyl ester, epoxy, phenolique, polyimide, polyamide, polypropylene, polyétheréthercétone ou un mélange d'une ou plusieurs de celles-ci.

- [0062] On décrit maintenant la réalisation de nanotubes de carbone verticalement alignés sous forme de tapis.
- [0063] Des nanotubes de carbone verticalement alignés, sous forme de tapis, quasiment exempts de sous-produits et présentant des caractéristiques physico-chimiques contrôlées (longueur, diamètre, densité des nanotubes de carbone), peuvent être réalisés sur un substrat conducteur électronique, par tout moyen, et sont avantageusement synthétisés par procédé de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition en anglais, plus connu sous le sigle CVD).
- [0064] Les tapis ou couches de nanotubes de carbone verticalement alignés peuvent être réalisés par ce procédé en une ou deux étapes sur la surface du substrat conducteur électronique. Les nanotubes de carbone, obtenus par l'un ou l'autre de ces procédés, ont avantageusement un diamètre compris entre 5 nm et 50 nm, ce qui assure un bon compromis en la surface développée (qui doit être grande pour améliorer le contact électrique) et la conductivité électrique intrinsèque des nanotubes.
- [0065] Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur en une étape à partir d'aérosols, de préférence à partir d'une solution de ferrocène dans le toluène, permet de synthétiser, sur des substrats de natures différentes, des nanotubes de carbone verticalement alignés présentant des caractéristiques physico-chimiques modulables en fonction de l'application visée, en contrôlant notamment le diamètre, la longueur et la densité des nanotubes de carbone, et ce dans une large gamme. Dans ce procédé en une étape, les précurseurs carbonés et catalytiques sont injectés simultanément dans le réacteur, à une température comprise entre 550°C et 850°C, de manière à induire la nucléation et la croissance des nanotubes de carbone. La température de synthèse est avantageusement d'environ 800°C. Il s'agit d'un procédé à bas coût et facilement industrialisable. Ce procédé permet d'obtenir des nanotubes de carbone ayant un diamètre avantageusement compris entre 20 et 40 nm pour une densité de 10^9 nanotubes de carbone/

cm² et plus généralement un diamètre compris entre 5 et 50nm pour une densité comprise entre 10⁸ et 10¹² nanotubes/cm².

[0066] Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur en deux étapes comprend le dépôt d'une couche d'un matériau catalyseur réalisé préalablement à l'étape de nucléation et de croissance des nanotubes de carbone à partir d'une source carbonée gazeuse, telle que l'acétylène. L'utilisation de l'acétylène permet d'abaisser la température de synthèse à une température inférieure à 650°C. Cela offre la possibilité de faire croître des nanotubes de carbone sur des substrats présentant une température de fusion plus faible tel que l'aluminium. Ce procédé permet avantageusement d'obtenir des nanotubes de carbone ayant un diamètre inférieur à 5 nm, plus denses que ceux obtenus par le procédé en une étape (densité supérieure ou égale à 10¹¹ nanotubes de carbone/nm²).

[0067] Par ailleurs, le taux de croissance et l'épaisseur du film de nanotubes de carbone peuvent être ajustés en contrôlant la température de réaction, ou en ajustant la concentration d'acétylène dans le réacteur. L'ajustement de la taille des particules de catalyseur, du matériau catalyseur employé, des réactifs et/ou des espèces additives, de la température, de la pression et d'autres paramètres, par des méthodes connues de l'homme du métier, permet de contrôler, de manière appropriée, la morphologie et la densité des nanotubes de carbone verticalement alignés dans ces couches ou tapis de VACNT.

[0068] Le substrat conducteur électronique, comme indiqué précédemment, peut être du silicium fortement dopé, un métal ou un alliage de métaux, des matériaux carbonés. Pour la croissance sur métaux ou sur substrats carbonés, le dépôt d'une sous-couche barrière, de préférence de SiO_x, préalablement à la croissance des nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur est parfois nécessaire pour éviter la diffusion de carbone dans le substrat, ou pour promouvoir la réactivité du catalyseur. Pour les procédés en une étape, ce dépôt précède l'alimentation du réacteur en pré-curseurs de catalyseur et de carbone nécessaires à la croissance des nanotubes de carbone. Pour les procédés en deux étapes ce dépôt précède le dépôt du catalyseur. Un dépôt sur un substrat en aluminium ne nécessite pas de déposer une sous-couche barrière car l'oxyde natif agit déjà comme une sous-couche barrière.

[0069] On décrit maintenant la réalisation d'un collecteur de courant selon l'invention.

[0070] Sur les tapis ou couches de nanotubes de carbone verticalement alignés supporté(e)s, on dépose par tout moyen approprié, de préférence par un procédé de dépôt en phase liquide, une matrice polymérique non conductrice de l'électricité de manière à obtenir un collecteur de courant selon l'invention. Le dépôt de cette matrice polymérique permet de créer sur la surface du substrat conducteur électronique, une couche comprenant une pluralité de régions de collecte, qui sont isolées électriquement les

unes des autres par des zones intercalaires de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et où

- [0071] – chaque région de collecte comprend une pluralité desdits nanotubes de carbone verticalement alignés, et
 - l'ensemble des deuxièmes extrémités desdits nanotubes de carbone verticalement alignés de chaque région de collecte fait sailli au-delà de la surface de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité.
- [0072] Avantageusement, le dépôt de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité est réalisé par tout moyen approprié, de préférence par une méthode choisie parmi l'enduction, la pulvérisation, le trempage-retrait d'une phase liquide dans laquelle le ou les polymères sont dissous dans un solvant adéquat. Ce solvant est, ensuite extrait, notamment par évaporation. Le dépôt de la matrice polymérique peut également être réalisé par extrusion, infiltration en une ou plusieurs étapes ou encore par infusion en une ou plusieurs étapes. Après dépôt de la matrice polymérique, le collecteur de courant selon l'invention peut également subir une étape de pressage à chaud ou de lamination, afin de consolider sa structure mécanique.
- [0073] Ces méthodes de dépôt sont simples, et rapides à mettre en œuvre. La méthode utilisée pour déposer ladite matrice polymérique sera notamment choisie en fonction de la nature chimique de la matrice polymérique employée.

Exemples

- [0074] L'invention est illustrée ci-dessous par des exemples qui cependant ne limitent pas l'invention. Ces exemples portent sur la préparation de collecteur de courant selon l'invention et leur évaluation au regard d'un collecteur de courant commercial. Le collecteur de courant commercial, utilisé à titre comparatif, est une feuille référencée NPC-055D Korea JCC fournie par la société Samwha. Le collecteur de courant commercial est constitué d'une feuille d'aluminium d'épaisseur 50 μm , revêtue sur ces deux faces opposées par un revêtement de carbone d'épaisseur comprise entre 1 et 2 μm , et comprenant des particules de noir de carbone ayant un diamètre moyen de 160 μm intégrées dans un liant polymérique.
- [0075] Exemple 1 : Réalisation des tapis de VACNT en une seule étape par procédé de dépôt chimique en phase vapeur
- [0076] Des nanotubes de carbone verticalement alignés ont été synthétisés sur un substrat en aluminium par procédé de dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition en anglais, plus connu sous le sigle CVD), à partir de ferrocène en solution dans le toluène, d'hydrogène et d'acétylène.
- [0077] Pour ce faire, un substrat en aluminium d'épaisseur 20 μm est approvisionné de façon continue dans un réacteur roll-to-roll. La chambre réactionnelle est alimentée en argon, acétylène, hydrogène, vapeurs de ferrocène et de toluène. La température du substrat

dans la chambre réactionnelle est de 615°C. La pression dans la chambre réactionnelle est la pression atmosphérique (plus ou moins 15 Pa). La vitesse de défilement du substrat d'aluminium est ajustée de sorte que le temps de passage du substrat dans la chambre réactionnelle soit égal à 2 min. En sortie du réacteur roll-to-roll, le substrat est recouvert d'une couche de VACNT d'épaisseur égale à 2 µm.

- [0078] Exemple 2 : Réalisation des tapis de VACNT en deux étapes par procédé de dépôt chimique en phase vapeur
- [0079] Une plaque de silicium de 6 pouces (type p, 1-10 Ω.cm, Silicon Quest International) a été approvisionnée puis nettoyée à l'aide d'une solution « piranha » standard comprenant un volume de peroxyde d'hydrogène pour trois volumes d'acide sulfurique. Un film de catalyseur à motifs de 1/10 nm Fe/Al₂O₃ a ensuite été déposé sur cette plaque de silicium nettoyée, par évaporation par faisceau d'électrons en un seul cycle de pompage à l'aide d'un Temescal VES-2550 couplé à un contrôleur de dépôt de film FDC-8000. Le motif de catalyseur a été fabriqué par décollage d'une couche de photorésine à inversion d'image d'un µm d'épaisseur (AZ-5214E), qui a elle-même été modelée par photolithographie. Le catalyseur a été déposé sur toute la surface de la plaque de silicium. Les zones où le catalyseur a été déposé sur la photorésine ont ensuite été éliminées par trempage dans un bain d'acétone pendant 5 minutes, avec une sonication douce. L'épaisseur du film de catalyseur a été mesurée pendant le dépôt à l'aide d'un moniteur à cristal de quartz et a été confirmée ultérieurement par spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS).
- [0080] La plaque de silicium revêtue du film à motif de Fe/Al₂O₃ a été introduit dans un four tubulaire en quartz à pression atmosphérique monozone (Lindberg), ayant un diamètre intérieur de 22 mm sur le plateau chauffant de 30 cm de long. Le four a ensuite été portée à la température de consigne de 700°C en 30 minutes puis maintenue pendant 15 minutes supplémentaires sous 400 cm³ standard / minute d'Argon. Un mélange d'argon (Ar, 99,999 %, Airgas), d'éthylène (C₂H₄, 99,5 %, Airgas) et d'hydrogène (H₂, 99,999 %, BOC) sous un flux de 100/500/200 cm³ standard / minute de C₂H₄/H₂/Ar a ensuite été introduit dans le four tubulaire, afin d'induire le développement de nanotubes de carbone. Ce flux a été maintenu pendant 1 minute afin de permettre la croissance des nanotubes de carbone.
- [0081] Les flux d'H₂ et de C₂H₄ ont ensuite été interrompus et un flux de 400 cm³ standard/min d'Argon a été maintenu pendant 10 minutes supplémentaires afin de déplacer les réactifs gazeux du four tubulaire, avant d'être réduit à un léger flux pendant le refroidissement du four à une température inférieure à 100° C.
- [0082] Une couche de nanotubes de carbone principalement orientés perpendiculairement au substrat, i.e. une couche de VACNT, d'environ 5 µm d'épaisseur a été obtenue.
- [0083] Exemple 3 : Préparation d'un collecteur de courant selon l'invention

- [0084] Les couches de VACNT supportées précédemment obtenues et telles qu'élaborées dans l'exemple 1 et dans l'exemple 2, ont été revêtues par un copolymère du butadiène et du styrène (connu sous le sigle SBR, de l'anglais Styrène-Butadiène Rubber) par enduction par trempage (dip coating en anglais). Pour ce faire, une solution de toluène comprenant 20 mg de SBR par mL a été préparée. Les couches de VACNT, précédemment obtenues, ont été trempées dans cette solution avec une vitesse de trempage de 10 mm/s, puis sont ensuite restées immergées dans cette solution pendant 10 secondes avant d'en être retirées à une vitesse de 10 mm/s.
- [0085] Afin d'évaluer l'influence du rapport volumique matrice polymérique / C, abrégé ci-après dans les exemples, rapport volumique SBR / C, des collecteurs de courant selon l'invention ont été élaborés en effectuant plusieurs cycles, de trempage-immersion-retrait, tels qu'indiqués précédemment, dans la solution de toluène comprenant 20 mg de SBR par mL.
- [0086] Afin d'élaborer un collecteur de courant selon l'invention comprenant 4.5 mg de SBR par cm², une solution de toluène comprenant 100 mg de SBR par mL a été préparée, puis a été coulée à la pipette sur une couche de VACNT supportée telle qu'élaborée dans l'exemple 1.
- [0087] Des collecteurs de courant selon l'invention élaborés à partir de couches de VACNT supportées telles que synthétisées dans l'exemple 1 et comprenant entre 0.15 mg de SBR par cm² et 4.5 mg de SBR par cm² ont ainsi été obtenus. Les propriétés de ces collecteurs de courant ont été comparées notamment par spectroscopie d'impédance, à celles de couches de VACNT supportées telles qu'élaborées dans l'exemple 1 sans revêtement polymérique, à celles de substrat en aluminium et à celles du collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC fourni par la société Samwha.
- [0088] Exemple 4 : Evaluation des collecteurs de courant selon l'invention
- [0089] 4.1 : dans des cellules de supercondensateur de type Swagelok™ comprenant des électrodes humides à base de carbone activé
- [0090] Dans un mortier, 85 % massique de charbon actif (i.e. carbone activé (ci-après CA) servant de matière active), 10 % massique de polyfluorure de vinylidène utilisé comme liant (Kynar 3103) et 5 % massique de noir de carbone (Timcal™) ont été mélangés dans de la N-Méthyl-2-pyrrolidone abrégé ci-après NMP. La solution visqueuse obtenue a ensuite été déposée par enduction à la racle (en anglais, doctor blade) à une épaisseur de 200 µm, sur un collecteur de courant selon l'invention tel qu'élaboré dans l'exemple 3 comprenant en moyenne 0,23 mg SBR / cm², et à titre comparatif, sur un substrat d'aluminium, et sur le collecteur de courant commercial. Après séchage à l'étuve, des disques de collecteurs de courant + électrode ont été découpés et assemblés, en boîte à gants, avec un séparateur (Celgard EPP 1208) imprégné par un électrolyte ACN NEt₄BF₄ 1M (ABCR) comme indiqué en [Fig.4], de manière à

former une cellule de supercondensateur de type Swagelok™.

[0091] Les mesures en spectroscopie d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique, avec une tension constante fixée à 0,02V et un balayage en fréquence entre 400 kHz et 100 mHz. La Résistance Equivalente Série (couramment abrégée ESR, de l'anglais « Equivalent Series Resistance ») a été évaluée à partir des mesures effectuées en spectroscopie d'impédance et présentée ci-après dans le tableau 1.

[0092] [Tableaux1]

Collecteur de courant utilisé	Résistance Equivalente Série [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Substrat d'aluminium	0,37
Collecteur de courant selon l'invention comprenant en moyenne 0,23 mg de SBR par cm^2	0,80
Collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha)	1,29

[0093] 4.2 : dans des cellules de supercondensateur de type Swagelok™ comprenant des électrodes autosupportées

[0094] 95 % massique de CA de référence YP80F (Kuraray), 5% massique d'une solution aqueuse comprenant 60% de polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Sigma Aldrich) ont été mélangés dans de l'éthanol, sous agitation magnétique et chauffage. La pâte obtenue a ensuite été aplatie jusqu'à atteindre une épaisseur d'environ 150 μm , puis des disques ont été découpés dans les films obtenus et séchés à l'étuve. Les électrodes autosupportées encore appelées électrodes « dry » en anglais, ainsi obtenues ont ensuite été assemblées, en boîte à gants, avec un substrat servant de collecteur de courant, un séparateur (Celgard EPP 1208) imprégné par un électrolyte ACN NEt_4BF_4 1M (ABCR) comme indiqué en [Fig.5], de manière à former une cellule de supercondensateur de type Swagelok™.

[0095] A titre comparatif, la cellule de supercondensateur de type Swagelok™ a été réalisée avec des substrats, servant de collecteur de courant, différents à savoir, un substrat d'aluminium, un collecteur de courant selon l'invention tel qu'élaboré dans l'exemple 3 comprenant en moyenne 0,23 mg SBR / cm^2 , et le collecteur de courant commercial précité. La Résistance Equivalente Série (ESR) a été évaluée à partir des mesures effectuées en spectroscopie d'impédance et présentée ci-après dans le tableau 2.

[0096] [Tableaux2]

Collecteur de courant utilisé	Résistance Equivalente Série [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Substrat d'aluminium	0,61
Collecteur de courant selon l'invention comprenant en moyenne 0,23 mg de SBR par cm^2	0,85
Collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha)	1,35

[0097] 4.3 : dans une demi-cellule de batterie cellule de type « coin cells 2032 »

[0098] - réalisation d'une couche de cathode en LiFePO_4 sur un substrat pouvant servir de collecteur de courant

[0099] Dans un mortier, 75% massique de LiFePO_4 ci-après LFP (Sigma Aldrich), 5% massique de polyfluorure de vinylidène (PVdF) utilisé comme liant (Kynar 1810) et 20% massique de noir de carbone (Norit) ont été mélangés dans de la N-Méthyl-2-pyrrolidone, connue sous le sigle NMP. La solution visqueuse obtenue a ensuite été déposée par enduction à la racle (en anglais, doctor blade) à une épaisseur de 100 μm , sur un collecteur de courant selon l'invention tel qu'élaboré dans l'exemple 3 comprenant en moyenne 0,23 mg SBR / cm^2 , et à titre comparatif, sur un substrat d'aluminium afin d'obtenir une couche de cathode. Après séchage à l'étuve, des disques de collecteurs de courant + électrode ont été découpés puis assemblés, en boîte à gants, avec un séparateur (Celgard 3501) imprégné avec une solution électrolytique de LiPF_6 à 1M dans un mélange de carbonate d'éthyle (ci-après EC) et de carbonate de diéthyle (ci-après DEC) de rapport EC/DEC (1 :1) (Sigma Aldrich), et un disque de lithium métal, comme indiqué en [Fig.6], de manière à former une demi-cellule de batterie.

[0100] Les mesures en spectroscopie d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique, avec une tension constante fixée à 0V et un balayage en fréquence entre 10 kHz et 100 mHz. La Résistance Equivalente Série (ESR) a été évaluée à partir des mesures en effectuées en spectroscopie d'impédance et présentée ci-après dans le tableau 3.

[0101] [Tableaux3]

Collecteur de courant utilisé	Résistance Equivalente Série ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Substrat d'aluminium	110
Collecteur de courant selon l'invention comprenant en moyenne 0,23 mg de SBR par cm^2	23

[0102] - réalisation d'une couche de cathode en $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ sur un substrat pouvant servir de collecteur de courant

[0103] Un revêtement de $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ci-après NMC811 a été réalisé sur un substrat pouvant servir de collecteur de courant. Dans un mortier, 222.5 g de NMC811, 3.18 g de polyfluorure de vinylidène (PVdF) utilisé comme liant et 1.36 g de noir de carbone ont été mélangés dans 74.1 g de N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP). La solution obtenue a une fraction solide de 75.1% et une viscosité de 2910 mPa à 25 °C. Cette solution visqueuse a ensuite été déposée par enduction à la racle (en anglais, doctor blade) à une épaisseur de 100 μm , sur un collecteur de courant selon l'invention tel qu'élaboré dans l'exemple 3 comprenant en moyenne 0,23 mg SBR / cm^2 , et à titre comparatif, sur un substrat d'aluminium afin d'obtenir une couche de cathode. Après séchage à l'étuve, permettant d'éliminer la NMP, des disques de collecteurs de courant + électrode ont été découpés puis assemblés, en boîte à gants, avec un séparateur (Celgard 3501) imprégné avec 40 μL d'une solution électrolytique de LiPF_6 à 1M dans un mélange de carbonate d'éthyle (ci-après EC) et de carbonate de diéthyle (ci-après DEC) de rapport EC/DEC (1 :1) (Sigma Aldrich), et un disque de lithium métallique, comme indiqué en [Fig.6], de manière à former une demi-cellule de batterie.

[0104] Les électrodes réalisées comprennent 98% massique de NMC811 comme matière active, 0.6% massique de carbone conducteur et 1.4% massique de PVdF.

[0105] Les électrodes réalisées ont été caractérisées par test d'impulsion de puissance et par mesure de chute ohmique dans les mêmes conditions opératoires.

[0106] 4.4 : Evaluation du collecteur de courant selon l'invention par spectroscopie d'impédance

[0107] Des collecteurs de courant selon l'invention comprenant entre 0.15 mg de SBR par cm^2 et 4.5 mg de SBR par cm^2 tels qu'élaborés dans l'exemple 3, des couches de VACNT telles qu'élaborées dans l'exemple 1 sans revêtement polymérique, un substrat en aluminium et le collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha), ont été évalués par spectroscopie d'impédance.

[0108] Pour ce faire, chacun de ces substrats a été introduit dans un dispositif de cellule « ouverte » comme présenté en [Fig.7] et assemblé avec un séparateur (Celgard 3501)

imprégné d'un liquide ionique EMITFSI 99,5% (Solvionic) comme électrolyte, de manière à former une structure substrat / séparateur / substrat.

[0109] Les mesures en spectroscopie d'impédance ont été effectuées en mode potentiostatique, avec une tension constante fixée à 0,02V et un balayage en fréquence entre 400 kHz et 100 mHz.

[0110] Les diagrammes de Nyquist obtenus avec ces différents substrats sont présentés en [Fig.8] ; ils permettent d'évaluer la Résistance Equivalente Série (ESR) ainsi que la résistance parallèle additionnelle liée à la diffusion des ions comme indiqué dans la publication de D. Larcher et al., « *Le stockage de l'énergie dans le monde des transports* », Chimie et transports, EDP Science (2014) Chapitre 13. La Résistance Equivalente Série (ESR) a été évaluée à partir des mesures en effectuées en spectroscopie d'impédance et présentée ci-après dans le tableau 4 et représentée ci-après en [Fig.9] en fonction du rapport volumique SBR/C des collecteurs de courant selon l'invention, au regard du collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha).

[0111] [Tableaux4]

Substrat évalué	Collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha)	Collecteurs de courant selon l'invention comprenant une couche de VACNT supportée et revêtue par du SBR							
Masse de SBR [mg/cm ²]	-	0	0,15	0,32	0,43	1	1,25	1,95	4,5
Rapport volumique SBR/carbone [%]	-	0	23	49	66	153	191	298	687
Résistance Equivalente Série [Ω.cm ²]	4,4	2,5	2,7	3,9	4,3	5,7	5,9	6,7	81,0

[0112] La résistance mécanique des différents collecteurs de courant selon l'invention a été évaluée visuellement, comme illustré en [Fig.10], par grattage au doigt (à gauche des échantillons) et rayure à la pince (à droite des échantillons). Les collecteurs de courant selon l'invention, notamment comprenant un rapport volumique de SBR/C de 49% et de 687 % présentent une meilleure résistance mécanique qu'une couche de VACNT supportée telle qu'élaborée dans l'exemple 1 ou qu'un collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha).

[0113] Les propriétés des collecteurs de courant selon l'invention sont résumées dans le

tableau 5 ci-après.

[0114] [Tableaux5]

Substrat évalué	Résistance Equivalente Série ESR [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
Couches de VACNT telles qu'élaborées dans l'exemple 1 sans revêtement polymérique	2,5
Collecteurs de courant selon l'invention comprenant entre 0.15 mg de SBR par cm^2 et 0.43 mg de SBR par cm^2 tels qu'élaborés dans l'exemple 3	$2,7 < \text{ESR} < 4,3$
Collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha)	4,4
Collecteurs de courant selon l'invention comprenant plus de 1 mg de SBR par cm^2 tels qu'élaborés dans l'exemple 3	$> 5,7$

[0115] Exemple 5 : Report de nanotubes verticalement alignés de leur substrat de croissance vers un autre substrat

[0116] Un échantillon de nanotubes verticalement alignés (sous la forme d'un tapis d'une épaisseur d'environ 30 μm) a été réalisé conformément à l'exemple 1, sur un substrat en acier inoxydable au lieu d'un substrat d'aluminium. L'échantillon a ensuite été compressé mécaniquement contre un collecteur de courant de cuivre (12 μm d'épaisseur) sans revêtement de surface, grâce à une calandre de laboratoire, à rouleaux en acier inoxydable (TOB-JS-300), avec un gap de 30 μm et une pression maximale de 500 N/mm. En sortie de calandre, les nanotubes de carbone étaient reportés sur le collecteur de courant en cuivre : ils se présentaient sous la forme d'un tapis de VACNT sur substrat cuivre.

Revendications

[Revendication 1] Collecteur de courant (1) pour système de stockage d'énergie électrique ou système de génération électrique comprenant :

- a. un substrat conducteur électronique (2),
- b. une matrice polymérique non conductrice de l'électricité (4), et
- c. des nanotubes de carbone (3), lesdits nanotubes comprenant
 - une première extrémité dite de transfert (31), permettant de transférer le courant au substrat, cette première extrémité étant fixée sur la surface dudit substrat conducteur électronique (2) et connectée électriquement à cette dernière,
 - ainsi qu'une deuxième extrémité (32), opposée à la dite première extrémité, dite de collecte, apte à collecter le courant depuis une matière active externe, notamment d'une électrode.

de manière à créer sur la surface dudit substrat conducteur électronique (2), une couche comprenant une pluralité de régions de collecte, qui sont isolées électriquement les unes des autres par des zones intercalaires de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et où

- chaque région de collecte comprend une pluralité desdits nanotubes de carbone, et
- l'ensemble des deuxièmes extrémités desdits nanotubes de carbone de chaque région de collecte fait sailli au-delà de la surface de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité.

[Revendication 2] Collecteur de courant selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits nanotubes de carbone sont alignés, et de préférentiellement substantiellement perpendiculairement alignés par rapport au substrat, ces nanotubes substantiellement perpendiculairement alignés par rapport au substrat étant appelés ici « nanotubes de carbone verticalement alignés ».

[Revendication 3] Collecteur de courant selon la revendication 2 caractérisé, en vue de dessus, en ce que

- a. les nanotubes de carbone verticalement alignés des régions de

collecte ont un espacement moyen intertube inférieur à 100 nm, et/ou

- b. lesdites régions de collecte ont une forme circulaire et en ce que la plus petite distance entre les bords extérieurs desdites régions de collecte est supérieure ou égale à 1 μm , de préférence supérieure à 10 μm .

[Revendication 4] Collecteur de courant, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit substrat conducteur électronique est choisi parmi le cuivre, l'aluminium, le nickel, l'acier inoxydable, le silicium fortement dopé, le carbone et des matériaux composites comprenant du carbone et, de préférence, parmi des matériaux composites comprenant du carbone et une résine choisie parmi les résines polyester, vinyl ester, epoxy, phenolique, polyimide, polyamide, polypropylene, polyétheréthercétone ou un mélange d'une ou plusieurs de celles-ci.

[Revendication 5] Collecteur de courant, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit substrat conducteur électronique est choisi parmi les substrats plans, les substrats sous forme de grille, les substrats sous forme de fibres et les substrats sous forme de feutre.

[Revendication 6] Collecteur de courant, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdits nanotubes de carbone verticalement alignés, connectés électriquement à la surface dudit substrat conducteur électronique, ont

- a. une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 1 μm et/ou
- b. une surface développée supérieure à 100 m^2/g , de préférence supérieure à 250 m^2/g .

[Revendication 7] Collecteur de courant, selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport volumique matrice polymérique non conductrice de l'électricité / nanotubes de carbone est inférieure à 300 %, de préférence inférieure à 200%, et encore plus préférentiellement inférieure à 70%.

[Revendication 8] Dispositif de stockage ou de génération d'énergie électrique tel qu'une batterie, un super-condensateur ou une pile à combustible, caractérisé en

ce qu'il comprend un collecteur de courant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

[Revendication 9]

Procédé de fabrication d'un collecteur de courant comprenant un substrat conducteur électronique, des nanotubes de carbone présentant une extrémité fixée sur la surface dudit substrat conducteur électronique, et une matrice polymérique non conductrice de l'électricité, ledit procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- a. synthétiser, sur le substrat conducteur électronique, des nanotubes de carbone verticalement alignés de manière à former un tapis, de préférence par la technique de dépôt chimique en phase vapeur, ou transférer des nanotubes alignés synthétisés sur un autre substrat sur ledit substrat conducteur électronique;
- b. déposer, par tout moyen approprié, de préférence par procédé de dépôt en phase liquide, ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, sur lesdits nanotubes de carbone,

de manière à créer sur la surface dudit substrat conducteur électronique, une couche comprenant une pluralité de régions de collecte, qui sont isolées électriquement les unes des autres par des zones intercalaires de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, et où

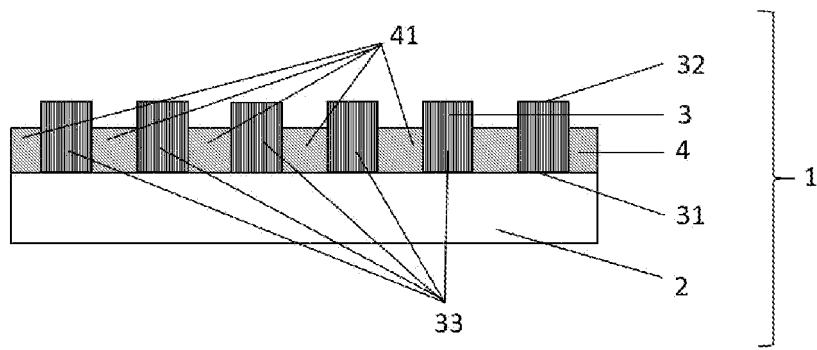
- chaque région de collecte comprend une pluralité desdits nanotubes de carbone, et
- l'ensemble des deuxièmes extrémités desdits nanotubes de carbone de chaque région de collecte fait sailli au-delà de la surface de la matrice polymérique non conductrice de l'électricité.

[Revendication 10]

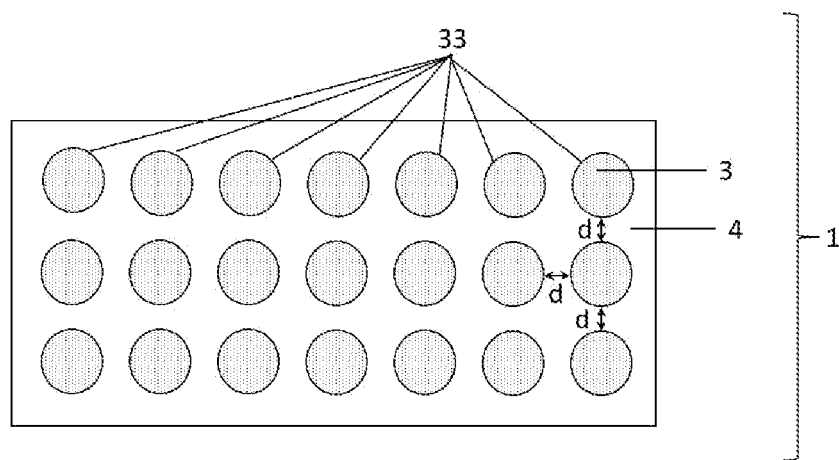
Procédé de fabrication d'un collecteur de courant comprenant un substrat conducteur électronique, des nanotubes de carbone présentant une extrémité fixée sur la surface dudit substrat conducteur électronique, et une matrice polymérique non conductrice de l'électricité, selon la revendication 9, caractérisé en ce que le dépôt de ladite matrice polymérique non conductrice de l'électricité, lors de l'étape b) est réalisé par une méthode choisie parmi l'enduction, la pulvérisation, le trempage-retrait, l'extrusion, l'infiltration en une ou plusieurs étapes, et

l'infusion en une ou plusieurs étapes.

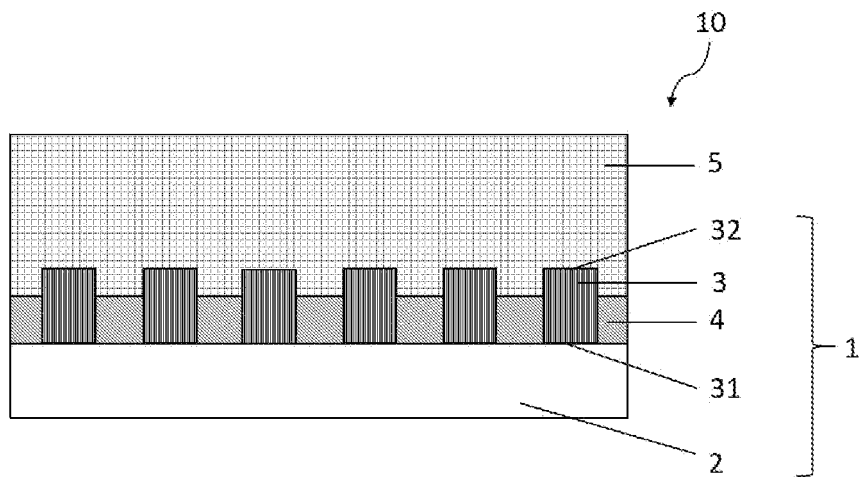
[Fig. 1]



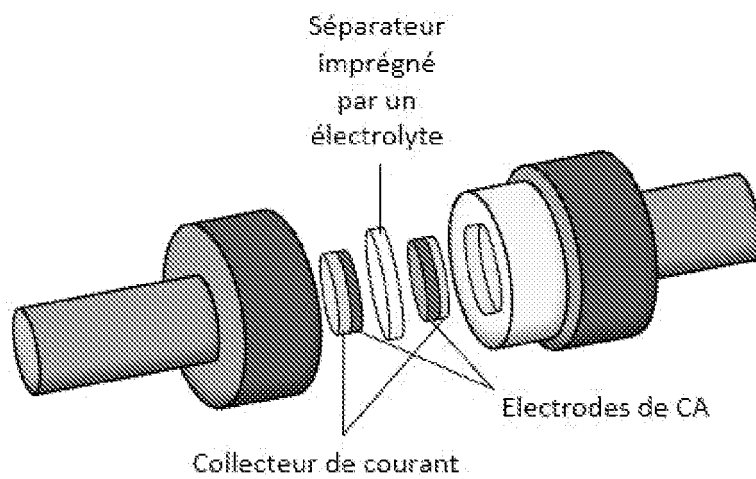
[Fig. 2]



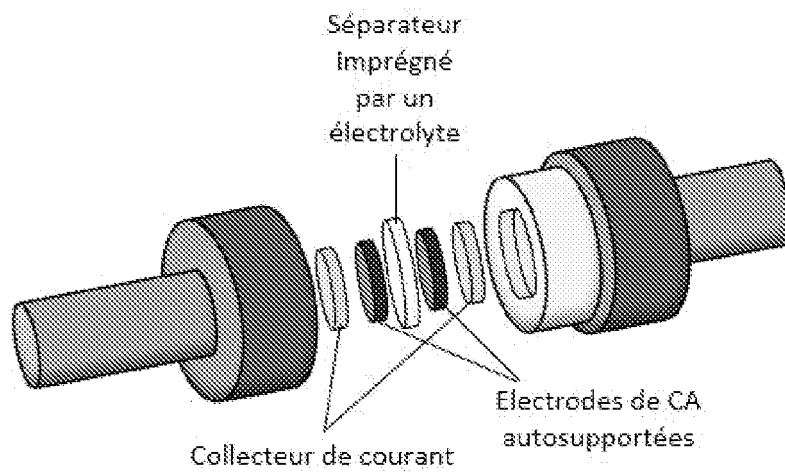
[Fig. 3]



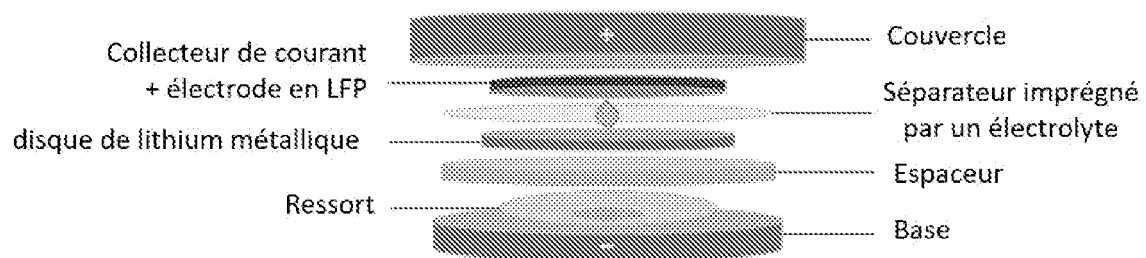
[Fig. 4]



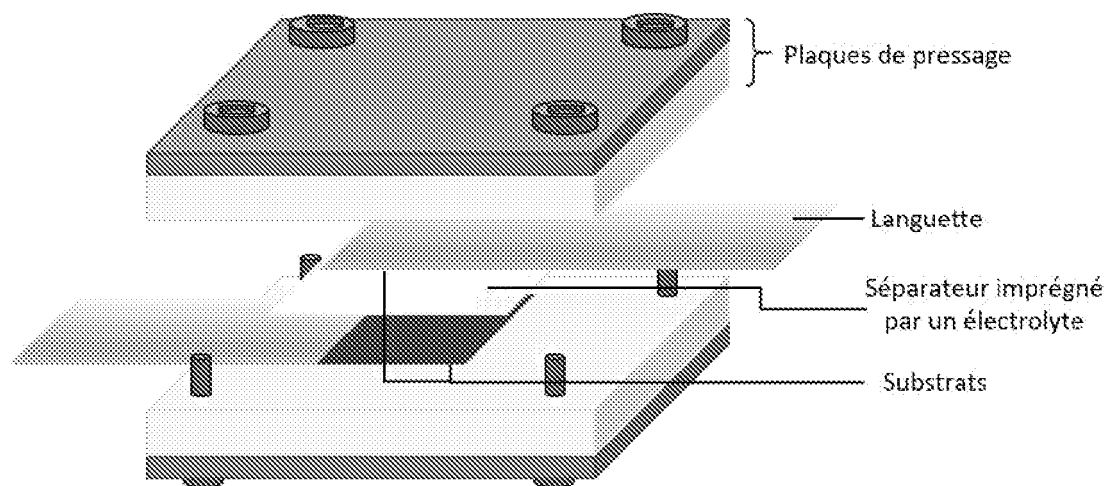
[Fig. 5]



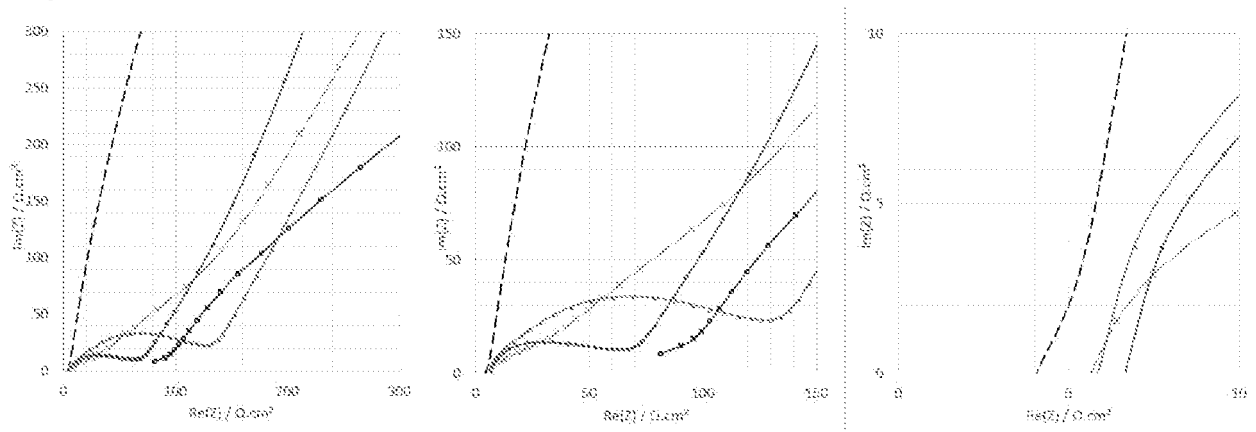
[Fig. 6]



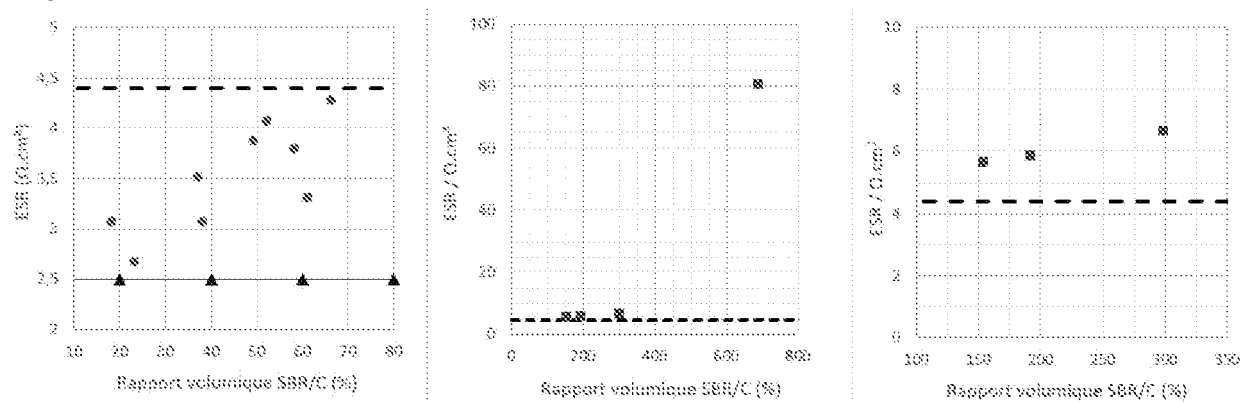
[Fig. 7]



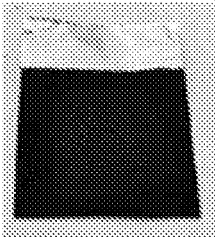
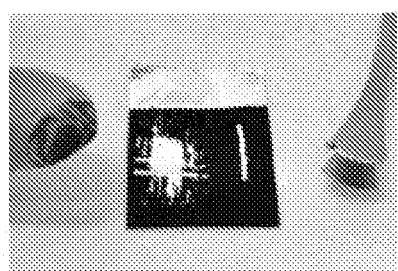
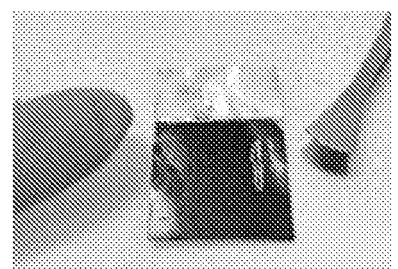
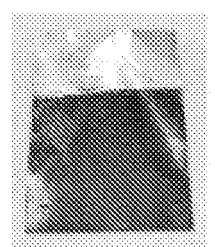
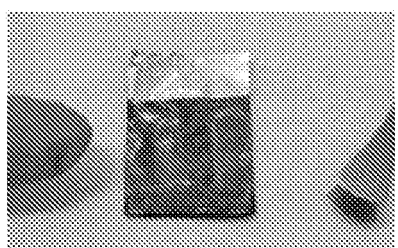
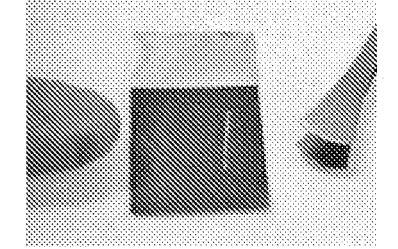
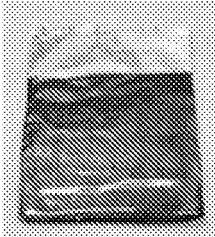
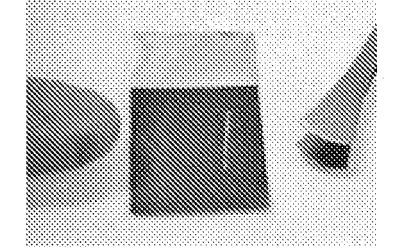
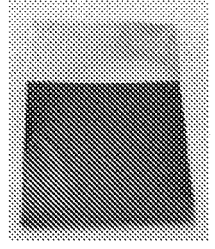
[Fig. 8]



[Fig. 9]



[Fig. 10]

Nature des collecteurs de courant évalués	Collecteurs de courant avant test	Collecteurs de courant après test, i.e.	
		après grattage du collecteur de courant au doigt (à gauche des échantillons)	après rayure à la pince (à droite des échantillons)
Couche de VACNT supportée telle qu'élaborée dans l'exemple 1 sans revêtement polymérique			
Collecteur de courant selon l'invention, comprenant un rapport volumique SBR/C de 49%			
Collecteur de courant selon l'invention, comprenant un rapport volumique SBR/C de 687 %			
Collecteur de courant commercial NPC-055D Korea JCC (Samwha)			

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

NEANT

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

US 2017/062870 A1 (LIATARD SEBASTIEN [FR]
ET AL) 2 mars 2017 (2017-03-02)

FR 2 986 662 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE
ATOMIQUE [FR]) 9 août 2013 (2013-08-09)

US 2009/316335 A1 (SIMON PATRICE [FR] ET
AL) 24 décembre 2009 (2009-12-24)

US 2020/227212 A1 (PINAULT MATHIEU [FR] ET
AL) 16 juillet 2020 (2020-07-16)

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

NEANT