



HAL
open science

Dépôt de silicium en lit fluidisé sur poudres de nanotubes de carbone pour anodes de batteries Li-ion

Nicolas Coppey, Laure Noé, Philippe Serp, Marc Monthieux, Brigitte Caussat

► To cite this version:

Nicolas Coppey, Laure Noé, Philippe Serp, Marc Monthieux, Brigitte Caussat. Dépôt de silicium en lit fluidisé sur poudres de nanotubes de carbone pour anodes de batteries Li-ion. Science et Technologie des Poudres STP 2012, Jul 2012, Toulouse, France. pp.0. hal-04104520

HAL Id: hal-04104520

<https://hal.science/hal-04104520>

Submitted on 24 May 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>
Eprints ID: 6233

To cite this document:

Coppey, Nicolas and Noé, Laure and Serp, Philippe and Monthieux, Marc and Caussat, Brigitte *Dépôt de silicium en lit fluidisé sur poudres de nanotubes de carbone pour anodes de batteries Li-ion.* (2012) In: Science et Technologie des Poudres STP 2012, 4-6 Juillet 2012, Toulouse, France

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: staff-oatao@inp-toulouse.fr

DÉPÔT DE SILICIUM EN LIT FLUIDISÉ SUR POUDRES DE NANOTUBES DE CARBONE POUR ANODES DE BATTERIES LI-ION

N. COPPEY(1), L. NOÉ(2), P. SERP(3), M. MONTHIOUX(2), B. CAUSSAT(1)*

◆(1) Université de Toulouse, Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET/INP Toulouse
/UMR CNRS 5503, 4, Allée Emile Monso, BP 84234, F-31432 Toulouse Cedex 4

◆(2) CEMES, UPR CNRS 8011, 29, rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse Cedex 4

◆(3) Université de Toulouse, Laboratoire de Chimie de Coordination, ENSIACET/INP Toulouse
/UPR CNRS 8241, 4, Allée Emile Monso, BP 74233, F-31432, Toulouse Cedex 4

* e-mail : brigitte.caussat@ensiacet.fr

Résumé. La technologie Lithium-ion est largement utilisée pour le stockage de l'énergie dans les équipements électroniques et les véhicules électriques. Les recherches en cours concernent notamment l'augmentation de la densité d'énergie et de la durée de vie des batteries. Le graphite, fréquemment utilisé comme matériau d'anode, peut être avantageusement remplacé par des nanomatériaux hybrides, alliant la forte densité d'énergie du silicium aux nanotubes de carbone qui possèdent des propriétés électriques et mécaniques remarquables.

Le procédé de Dépôt Chimique à partir d'une phase Vapeur (CVD) en lit fluidisé est particulièrement performant pour revêtir de façon uniforme des poudres, y compris des micro et nano poudres, par des matériaux divers. Des expériences de dépôt de silicium par CVD en lit fluidisé à partir de silane SiH_4 ont été menées sur des nanotubes de carbone multiparois enchevêtrés en pelotes de 450 microns de diamètre médian (ARKEMA Graphistrength®), couvrant la gamme de 10 à 65% en masse de silicium déposé. Des pré-traitements oxydants à partir d'air et de vapeur d'eau ont été effectués dans le réacteur à lit fluidisé, dans le but de créer des sites de nucléation pour le silicium sur la surface des nanotubes.

La distribution en taille des pelotes, leur densité ainsi que leur surface spécifique ont été mesurées pour différentes fractions massiques de silicium déposé. La morphologie et le diamètre moyen des pelotes sont conservés jusqu'à des quantités de silicium proche de 50% en masse dans le matériau final. De plus les études en Microscopie Electronique en Transmission (TEM) couplées à une analyse chimique EDAX montrent que le dépôt a eu lieu à l'intérieur des pelotes, uniformément du bord jusqu'au cœur, et sous forme de nanoparticules individualisées partiellement oxydées.

Un dépôt uniforme et finement divisé était requis pour un usage comme matériau d'anode de batterie Li-ion. Les tests applicatifs sont en cours, ils visent à démontrer la meilleure densité d'énergie vis-à-vis du graphite, et la tenue en cyclage charge-décharge de ce nanomatériau hybride innovant.

Mots Clés. Nanotubes de carbone, Fluidisation, Lit fluidisé, CVD, Silicium, Silane, Li-ion

1. INTRODUCTION

La technologie lithium-ion est largement utilisée pour le stockage d'énergie dans les appareils électroniques nomades et dans les véhicules électriques. Elle se démarque des autres technologies d'accumulateur par sa densité d'énergie et de puissance, sa sécurité d'usage, sa durée de vie et son coût de fabrication (Armand et Tarascon, 2008). Les recherches concernent notamment le matériau d'insertion du lithium à l'anode, où le graphite majoritairement employé peut être avantageusement remplacé par du silicium, possédant une capacité spécifique dix fois supérieure à celle du graphite. Cependant, le silicium doit être dispersé et associé à un meilleur conducteur électrique, pour limiter le phénomène de détérioration de l'électrode habituellement observé avec ce matériau, ainsi que pour diminuer la polarisation obtenue pour des densités de courant élevées (Obrovac et Christensen, 2004 ; Kasavajjula et coll., 2007). Les nanofibres et nanotubes de carbone alignés verticalement ou en réseau aléatoire ont été étudiés comme support au silicium (Cui et coll., 2010 ; Chen et coll., 2011 ; Wang et coll., 2011), les auteurs utilisant la pulvérisation cathodique ou la CVD

conventionnelle pour déposer du silicium sur le support carboné. Nos travaux sont basés sur le dépôt chimique à partir de gaz, en lit fluidisé (FBCVD), qui permet un dépôt sur poudres uniforme de matériaux variés.

La surface des nanotubes de carbone est peu réactive et ne favorise pas le dépôt d'autres matériaux. Il existe différentes voies d'oxydation partielle, ayant pour but la création de groupements fonctionnels contenant de l'oxygène, favorisant ainsi l'apparition de sites préférentiels pour la nucléation d'autres espèces. Habituellement réalisés en voie liquide, ces traitements peuvent aussi être mis en œuvre en phase gaz, ce qui permet de supprimer les étapes de rinçage et de filtration. Suri et Coleman (2011) ont utilisé de l'air chauffé à 350 °C pour purifier des nanotubes de carbone monoparois en oxydant une partie du carbone amorphe présent en surface des nanotubes. Toutefois, le procédé n'élimine pas entièrement le carbone amorphe et ne peut pas détruire les particules catalytiques de fer piégées dans les nanotubes. Xia et coll. (2009) ont soumis des nanotubes de carbone à des vapeurs de HNO₃ concentré, afin de fonctionnaliser leur surface en vue d'applications en catalyse. Chauffés entre 125 et 250 °C pendant 5 à 15 h, les nanotubes voient leur concentration en oxygène de surface augmenter, tout en conservant leur morphologie et leur masse volumique de grain. D'autres auteurs ont également utilisé de l'acide nitrique, ainsi que de l'eau, vaporisés avec de l'air, pour purifier complètement des nanotubes (Rong et coll., 2010). L'air humidifié permet de supprimer le carbone amorphe en chauffant les nanotubes à 500 °C pendant 30 min, puis le traitement acide à 500 °C pendant 2 h élimine les particules métalliques, aboutissant à une perte notable de la masse, tout en conservant la morphologie initiale des agrégats de nanotubes.

Dans notre étude, nous souhaitons tester des pré-traitements à la vapeur d'eau ou à l'air sans acide, pour étudier des voies de fonctionnalisation transposables à l'échelle industrielle (compatibles avec le procédé de synthèse des nanotubes) qui minimiseraient les effets environnementaux. Nous présentons donc dans cet article les résultats d'expériences de dépôt de silicium en lit fluidisé sur nanotubes de carbone bruts de synthèse, et sur ceux ayant reçu un pré-traitement oxydant réalisé en lit fluidisé à partir d'eau ou d'air.

2. EXPÉRIMENTAL

2.1 Description du réacteur de CVD

L'installation expérimentale a été détaillée dans une publication précédente (Coppey et coll., 2011). Il s'agit d'un cylindre vertical en acier inoxydable de 8,3 cm de diamètre interne et de 1 m de hauteur. En pied de colonne, une plaque perforée en acier permet une distribution homogène du gaz, dont la bride est refroidie par eau afin d'éviter une décomposition précoce du précurseur.

En tête de colonne, une cartouche filtrante collecte les fines particules éluées. Les parois du réacteur sont chauffées à l'aide de deux fours électriques externes, leurs températures étant régulées par des thermocouples reliés à des régulateurs électroniques. Plusieurs autres thermocouples sont placés à l'intérieur d'une tige de 6 mm de diamètre placée au centre du réacteur, pour mesurer le profil axial de température.

Les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique. Le réacteur est alimenté avec de l'azote de haute pureté (Alpha 1, Air Liquide) ainsi que du silane SiH₄ de qualité électronique, grâce à un débitmètre massique (FC7710CD, Aera) et à un débitmètre à flotteur (GT1355, Brooks Instruments), respectivement. Ce choix technique a été fait en raison du risque de colmatage partiel du capillaire à l'intérieur du débitmètre massique, dû aux risques d'entrée d'air dans la ligne d'alimentation en silane et à l'absence de pompe à vide pour purger la ligne. La lecture du débit sur le débitmètre à flotteur peut être affectée d'une incertitude de 5 %. Un capteur de pression différentielle à réponse rapide (LPX5480, Druck) mesure la perte

de charge à travers le lit. Le logiciel DasyLab[®], installé sur un PC, permet une acquisition en temps réel des températures et de la pression.

Des nanotubes de carbone multi-parois Graphistrength[®], fournis par Arkema (appelés CNT par la suite) ont été utilisés sans purification préalable. Ils possèdent entre 10 et 15 parois, pour un diamètre externe moyen de 12 nm, avec des défauts visibles sur les parois, tels que des excroissances ou des impuretés. Leur surface spécifique B.E.T. a été mesurée à 233 m²/g. Ils sont agencés en pelotes à peu près sphériques. Le diamètre médian des pelotes de CNT est de 450 µm et leur masse volumique de grain vaut 0,92 g/cm³, ce qui les classe dans le groupe A de la classification de Geldart, relatif à la fluidisabilité des poudres (Geldart, 1973). Des expériences de fluidisation de ces pelotes dans une colonne en verre nous ont permis de vérifier que la fluidisation a lieu de façon homogène, c'est à dire avec un excellent mélange entre la phase solide et la phase gaz, sans bulles.

2.2 Techniques de caractérisation

Les pelotes de CNT ont été analysées après chaque essai de pré-traitement et de dépôt CVD. La masse de silicium déposé a été mesurée par pesée du lit et par analyse élémentaire ICP-AES (iCAP6300, Thermo-Fisher) après minéralisation par fusion alcaline. La morphologie des dépôts a été observée par microscopie électronique FEG-SEM (6700S, Jeol) et TEM (CM30, Philips), couplé à une sonde EDAX pour l'identification des espèces chimiques, et opérant à 150 kV afin de minimiser les effets d'irradiation. Le diamètre des nanoparticules a été estimé par traitement des images obtenues en TEM à grossissement de 70 000X, dont la méthode a été détaillée dans une publication précédente (Coppey et *coll.*, 2011). L'analyse thermo-gravimétrique (TGA) a été réalisée grâce à une microbalance (SDT Q600, TA Instruments) sous air à une vitesse de 10 °C/min. L'analyse de taille des pelotes a été réalisée par diffraction laser (MasterSizer2000, Malvern Instruments) après dispersion sous air à une surpression de 0,1 bar, en moyennant le résultat de 10 mesures. La surface spécifique a été mesurée par méthode B.E.T. (ASAP2010, Micromeritics), après 2 h de dégazage à 200 °C. La masse volumique du squelette des CNT a été mesurée par pycnométrie à l'hélium (Accupyc1330, Micromeritics) et la masse volumique de grain par pycnométrie à l'éthanol.

2.3 Expériences de dépôt de silicium

Pour chaque expérience, un lit de 100 g de CNT a été utilisé, correspondant à une hauteur de lit fixe de 2,3 fois la section de la colonne. La concentration de silane à l'entrée du réacteur a été fixée à 10 % en volume, la température en bas du lit à 500 °C, et le rapport initial de fluidisation U_0/U_{mf} à 4 pour toutes les expériences de dépôt. Nous avons vérifié lors de travaux précédents (Cadoret et *coll.*, 2010 et Coppey et *coll.*, 2011) que ces conditions permettent un dépôt en régime chimique, pour lequel la vitesse des réactions de décomposition du silane est faible par rapport à la vitesse de transport des espèces gazeuses à proximité de la surface des CNT. L'intégralité de cette surface est alors accessible pour la nucléation, aboutissant à un dépôt uniforme du bord jusqu'au cœur des pelotes de CNT. Les expériences ont été réalisées pour obtenir une gamme de masse de silicium déposé comprise entre 10 et 65% de la masse totale, en jouant sur la durée des dépôts. L'essai Sxx correspond ainsi à x % massique de Si déposé sur les CNT.

2.4 Expériences de dépôt avec pré-traitement

Le dépôt de silicium fait intervenir des réactions en phase hétérogène, qui peuvent être favorisées si l'affinité des espèces réactives est grande pour la surface considérée. Des pré-traitements, de nature oxydante ont été réalisés, afin d'augmenter la surface recouverte par le silicium, et obtenir un dépôt plus finement divisé. Ils sont mis en œuvre en phase gaz, dans la

colonne de CVD en lit fluidisé, constituant une étape préalable au dépôt. Le réacteur a été alimenté pendant 1h avec de l'air synthétique (mélange N_2/O_2 80/20) ou avec de la vapeur d'eau, diluée dans l'azote à l'aide d'un bulleur thermostaté à 50 °C. La masse totale d'eau évaporée a été estimée à 4,8 g, à partir de la pression de vapeur saturante de l'eau calculée à la température du bulleur. La colonne a été portée à une température fixée entre 300 et 650 °C (tableau 1), en accord avec l'analyse TGA sous air, qui montre que l'oxydation des nanotubes débute à partir de 490 °C (figure 1). Ensuite, le lit de CNT a été inerté à l'azote pendant 1h avant d'être alimenté en mélange N_2/SiH_4 pour l'étape de dépôt, dans des conditions similaires à l'essai S30. Chacun de ces essais a été précédé par une expérience de traitement oxydant sans dépôt, afin d'étudier l'influence de ce dernier sur les CNT seuls.

échantillon	oxydant	température (°C)
A3	air	300
A4	air	420
W4	eau	420
W6	eau	650

Tableau 1 : Conditions expérimentales des tests de pré-traitement

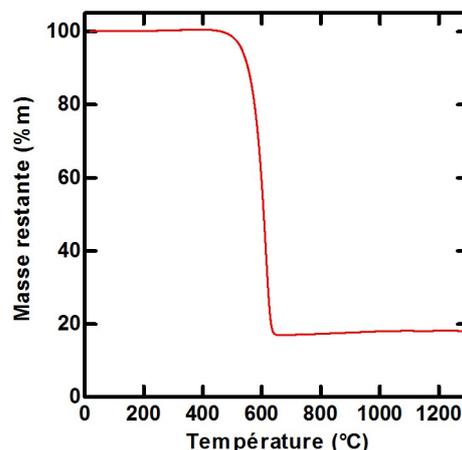


Figure 1 : Analyse thermo-gravimétrique sous air des nanotubes de carbone avant traitement (rampe imposée de 10 °C/min ; masse de 2,2 mg). Les 18% de masse résiduelle correspondent au support de synthèse présent initialement dans les CNT.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Dépôt de silicium sur CNT en lit fluidisé

La masse de silicium déposée peut être déduite des mesures de perte de charge subie par le gaz à la traversée du lit fluidisé, un écart de 5% a été trouvé entre ces valeurs et celles obtenues par pesée du lit, elles-mêmes très proches de celles obtenues par dosage ICP-AES. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau 2. Précisons que pour toutes les conditions testées, le rendement en masse de silicium déposé par rapport à la masse de silicium injecté est proche de 100%, probablement du fait de la forte surface spécifique des CNT. Pour la première heure de dépôt (échantillons S10 à S45) aucune modification du diamètre médian des pelotes n'est observée et le lit de CNT conserve son comportement homogène, ce qui signifie qu'aux premiers instants du dépôt de silicium, la morphologie des pelotes reste intacte (figure 2a). Jusqu'à un rapport massique Si/C de 0,9 le diamètre médian des pelotes reste inchangé, car le silicium est déposé à l'intérieur des pelotes et non exclusivement à leurs bords, puis un gonflement est observé, traduisant une probable déformation des pelotes liée à la présence de silicium en leur cœur. La masse volumique du squelette (figure 2b) suit l'augmentation de la teneur en silicium, les valeurs mesurées étant proches de celles calculées

échantillon	%mass. Si dosage (a)	%mass. Si pesée (b)	%mass. Si ΔP (c)	rapport mass. Si/C (d)	d_{NP} (nm) (e)
S10	8,8%	8,1%	7,8%	0,09	11
S20	16,6%	16,1%	15,7%	0,19	14
S30	26,8%	28,8%	26,9%	0,40	18
S45	36,7%	41,8%	39,7%	0,72	23
S50	42,4%	46,8%	44,7%	0,89	24
S65	56,9%	61,3%	60,4%	1,59	32

Tableau 2 : Dosage du silicium par analyse élémentaire (a), pesée du lit (b) et mesure de la différence de perte de charge (c). Rapport massique Si/C calculé à partir des pesées (d). Diamètre moyen des nanoparticules (e).

à partir des contributions du silicium et du carbone des nanotubes (prises à 2,33 et 2,10 g/cm³, respectivement). Cela permet ainsi de confirmer les mesures de la teneur en silicium. La masse volumique de grain augmente avec la teneur en silicium, alors que la surface spécifique B.E.T. suit une tendance inverse, ce qui peut s'expliquer par le comblement d'une partie des pores des pelotes par le dépôt (figure 2c). Ce phénomène pourrait conduire à une baisse de l'accessibilité du silicium pour les ions Li⁺, lors des tests applicatifs. Un cliché en microscopie FEG-SEM de l'échantillon S65 est fourni sur la figure 3a, cette morphologie est représentative de tous les échantillons observés. Il y apparaît le réseau de CNT enchevêtrés, avec une surface rugueuse et bosselée. Cette caractéristique est attribuée au silicium, déposé sous forme de nanoparticules distribuées sur la surface de façon uniforme. La présence de nanoparticules est confirmée par l'observation des clichés TEM (figure 3b) et de l'analyse élémentaire EDAX

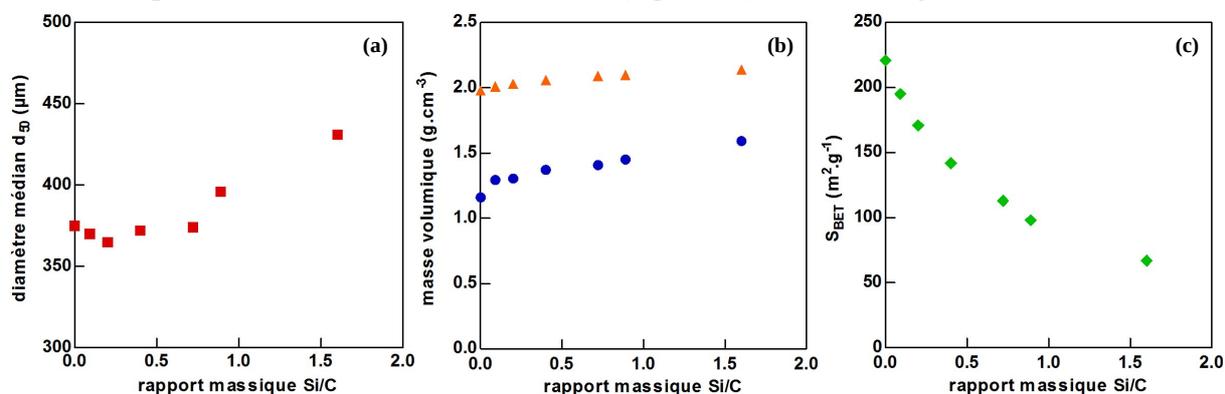


Figure 2 : Caractéristiques des pelotes de CNT avant et après dépôt de silicium, sans pré-traitement. Diamètre médian (a), masse volumique de grain (●b), masse volumique du squelette (▲b) et surface spécifique B.E.T. (c)

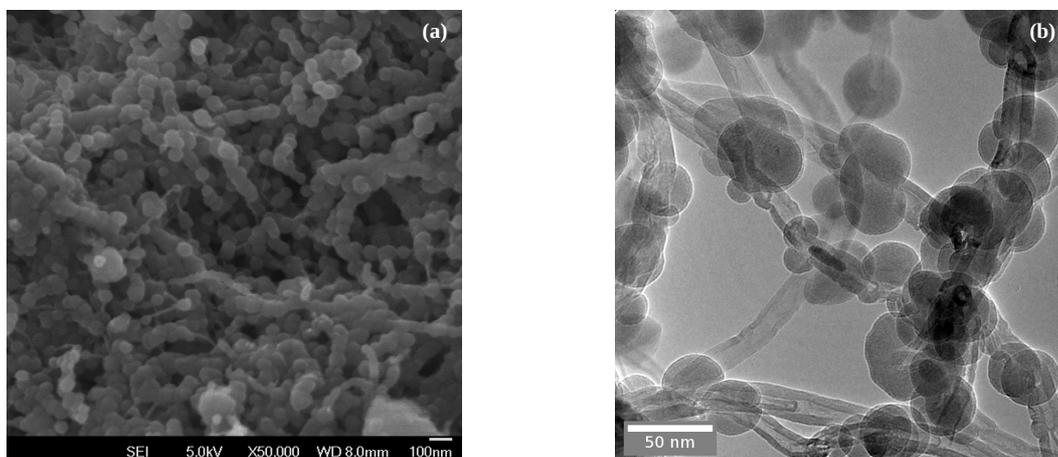


Figure 3 : Vue en FEG-SEM (a) et TEM (b) de l'échantillon S65

réalisée conjointement. Les nanoparticules sont constituées d'entités amorphes Si(-C)-O, comprenant de l'oxygène issu de l'oxydation spontanée du silicium lors du défournement à l'air ambiant. Le profil de concentration de l'oxygène le long d'une nanoparticule (figure 4) montre une oxydation assez uniforme, et non exclusivement en surface, rendue possible par la diffusion des atomes d'oxygène dans les nanoparticules. Des travaux antérieurs ont montré que ces nanoparticules étaient uniformément réparties du bord au cœur des pelotes (Coppey et coll., 2011). Comme détaillé dans le tableau 2, elles ont un diamètre de quelques dizaines de nanomètres qui augmente avec le pourcentage de silicium déposé. Même pour 65% en masse de Si, la totalité de la surface des CNT n'est pas recouverte. Ces nanoparticules tendent d'ailleurs à nucléer préférentiellement sur les défauts de surface des CNT. Par conséquent, dans le but de limiter la baisse de surface spécifique observée aux forts pourcentages de silicium déposé, nous avons décidé de tester différents pré-traitements oxydants en vue de créer d'avantage de sites de nucléation. Le but est donc de déposer des nanoparticules plus nombreuses et plus petites, ce qui devrait permettre de conserver la surface spécifique.

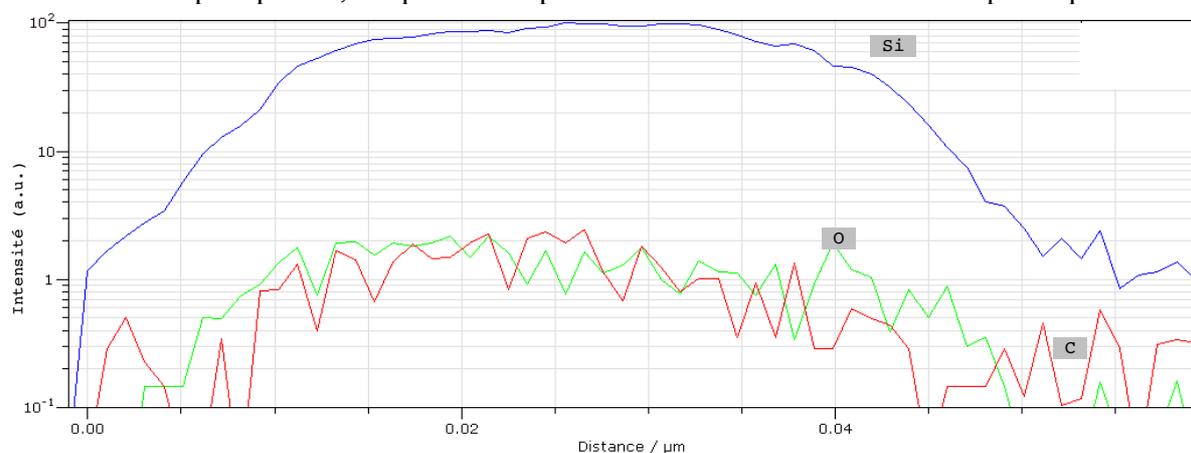


Figure 4 : Profil de concentration du silicium (bleu), de l'oxygène (vert) et du carbone (rouge) suivant le diamètre d'une nanoparticule de silicium

3.2 Pré-traitements oxydants des CNT

Les clichés TEM des échantillons de CNT traités à l'air et à la vapeur d'eau ne mettent pas en évidence une modification de la surface, quelles que soient les conditions testées. Les échantillons de CNT ayant subi un traitement puis un dépôt ont également été analysés, en comparaison avec l'échantillon S30, correspondant à un dépôt de silicium dans les mêmes conditions mais sans pré-traitement. Aucune influence des pré-traitements sur le dépôt n'a été observée sur ces clichés, comme détaillé dans le tableau 3. Il n'y a pas de diminution sensible du diamètre des nanoparticules, dans le cas d'un dépôt avec pré-traitement à l'air ou à l'eau pour les conditions testées.

échantillon	diamètre moyen des particules (nm)	écart-type (nm)
S30	18	3
A3-30	18	5
A4-30	18	4
W4-30	18	4
W6-30	*	

Tableau 3 : Calcul du diamètre moyen des nanoparticules déposées sur CNT pré-traités (sauf S30). (*) résultats non communiqués car analyse en cours

4. CONCLUSION

Des poudres de nanotubes de carbone Graphistrength® de 450 µm de diamètre médian ont été utilisées comme support pour un dépôt de silicium à partir de silane, en lit fluidisé. Les échantillons obtenus contenaient entre 10 et 65% de silicium en masse totale, la masse déposée étant contrôlée par la durée du dépôt. Le silicium a été déposé sous forme de nanoparticules uniformément réparties à la surface des nanotubes, avec toutefois une présence favorisée sur les défauts morphologiques des nanotubes. Elles sont oxydées à cœur, en raison du contact avec l'oxygène de l'air lors du défournement du réacteur. Le diamètre médian des pelotes de nanotubes ne varie pas au début du dépôt car le silicium est déposé à l'intérieur des pelotes et non à la surface, puis il augmente lorsque le rapport massique Si/C atteint 0,9, probablement par déformation de l'enchevêtrement de nanotubes. La surface spécifique B.E.T. diminue au cours du dépôt en raison de la diminution du volume poreux des pelotes de nanotubes, ce qui pourrait entraîner une baisse de l'accessibilité du silicium aux ions lithium lors des tests en accumulateur Li-ion. Pour tenter de contrer ce phénomène, des traitements oxydant en phase gaz ont été expérimentés, dans le but de créer des sites de nucléation supplémentaires pour le silicium, et ainsi de diminuer la taille des nanoparticules. C'est la première fois, à notre connaissance, que de tels pré-traitements en lit fluidisé sont étudiés sur nanotubes de carbone. Ces essais de pré-traitements avec air à 300 et 420 °C, et vapeur d'eau à 420 °C n'ont pas produit les effets espérés. De nouvelles expériences avec une température et/ou une durée des pré-traitements augmentées sont en cours (notamment 650 °C) pour que la surface des CNT soit modifiée sans altérer l'intégrité des nanotubes, ni la morphologie des pelotes.

Des tests applicatifs en accumulateur Li-ion sont actuellement en cours, ils devront permettre de confirmer la supériorité de ce matériau hybride nano-structuré en terme de capacité spécifique, vis-à-vis du graphite, et sa bonne tenue mécanique après plusieurs dizaines de cycles de charge-décharge.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Arkema pour leur avoir fourni les nanotubes de carbone Graphistrength®, M. Molinier et E. Prévot du LGC/INPT pour leur aide technique, S. Le Blond du Plouy du TEMSCAN pour l'imagerie FEG-SEM et C. Rey Rouch, M.-L. De Solan et G. Raimbeaux pour les nombreuses caractérisations au Service Analyse et Procédés du LGC/INPT. L'INPT a financé cette collaboration à travers un Bonus Qualité Recherche.

RÉFÉRENCES

- ARMAND, M. et TARASCON, J.-M., Building Better Batteries, *Nature* **451**, 652 (2008).
- CADORET, L., ROSSIGNOL, C., DEXPERT-GHYS, J. et CAUSSAT, B., Chemical vapor deposition of silicon nanodots on TiO₂ submicronic powders in vibrated fluidized bed, *Materials Science and Engineering: B* **170**(1-3), 41-50 (2010).
- CHEN, P.-C., XU, J., CHEN, H. et ZHOU, C., Hybrid silicon-carbon nanostructured composites as superior anodes for lithium ion batteries, *Nano Research* **4**, 290-296 (2011).
- COPPEY, N., NOÉ, L., MONTHIOUX, M., et CAUSSAT B., Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition of Silicon on Carbon Nanotubes for Li-Ion Batteries, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11**, 8392-8395 (2011)
- CUI, L.-F., HU, L., CHOI, J. W. et CUI, Y., Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries, *ACS Nano* **4**(7), 3671-3678 (2010).

- GELDART, D., Types of gas fluidization, *Powder Technology* **7**(5), 285-292 (1973).
- KASAVAJJULA, U.; WANG, C. & APPLEBY, A. J., Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *Journal of Power Sources* **163**(2), 1003-1039 (2007).
- OBROVAC, M. N. et CHRISTENSEN, L., Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**(5), A93-A96 (2004).
- RONG, H., LIU, Z., WU, Q., et LEE, Y.-H., A facile and efficient gas phase process for purifying single-walled carbon nanotubes, *Current Applied Physics* **10**(4), 1231-1235 (2010).
- SURI, A. et COLEMAN, K. S., The superiority of air oxidation over liquid-phase oxidative treatment in the purification of carbon nanotubes, *Carbon* **49**(9), 3031-3038 (2011).
- WANG, W., EPUR, R. et KUMTA, P. N., Vertically aligned silicon/carbon nanotube (VASCNT) arrays: Hierarchical anodes for lithium-ion battery, *Electrochemistry Communications* **13**(5), 429-432 (2011).
- XIA W., JIN C., KUNDU S., et MUHLER M., A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor, *Carbon* **47**(3), 919-922 (2009).