

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 04.05.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 08.11.24 Bulletin 24/45.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COATEX Société par Actions Simplifiée — FR.

72 Inventeur(s) : MAGNY Benoît, MICHAUD Guillaume, ROBIN Gaël et SUAUX Jean-Marc.

73 Titulaire(s) : COATEX Société par Actions Simplifiée.

54 **COMPOSITION D'UNE COUCHE PRIMAIRE DE CATHODE.**

57 L'invention concerne une composition de préparation

de couche primaire de cathode comprenant un agent liant polyacrylique de faible masse moléculaire et des particules de carbone. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour la préparation d'une cathode ainsi que la cathode utilisable pour la fabrication de cellules pour batterie secondaire.



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION D'UNE COUCHE PRIMAIRE DE CATHODE

- [0001] L'invention concerne une composition de préparation de couche primaire de cathode comprenant un agent liant polyacrylique de faible masse moléculaire et des particules de carbone. L'invention concerne également l'utilisation de cette composition pour la préparation d'une cathode ainsi que la cathode utilisable pour la fabrication de cellules pour batterie secondaire.
- [0002] On connaît des compositions de préparation de cathode qui comprennent généralement du carbone et un métal sous forme de particules associées à une composition liante. Les compositions liantes permettent de fixer les particules sur un substrat métallique. Le pouvoir liant est donc déterminant lors de la fabrication d'une cathode au moyen de ces compositions.
- [0003] Le temps et le rendement de fabrication des cathodes ont également des facteurs importants. L'amélioration de l'efficacité des différentes réactions mises en œuvre doit donc être recherchée.
- [0004] En tant que composants électrochimiquement inactifs lors du fonctionnement de la cathode, les composés liants ne contribuent pas directement à la capacité de la cellule de batterie comprenant la cathode mais leur influence reste considérable sur la performance électrochimique d'ensemble. Ces composés liants doivent contribuer à former des réseaux stables des composants solides actifs ou conducteurs présents dans les cathodes.
- [0005] Les composés liants mis en œuvre lors de la préparation d'une cathode devraient également permettre d'améliorer la stabilité thermique, la stabilité chimique et électrochimique, la résistance à la traction, notamment par une bonne adhérence et une bonne cohésion, ainsi que par une certaine flexibilité.
- [0006] Par ailleurs, la compatibilité des différents ingrédients des compositions de préparation de cathode et de la batterie est également un facteur important à considérer lors de la préparation de ces compositions ainsi qu'au moment de préparer les cathodes au moyen de ces compositions. En particulier, la compatibilité, et notamment l'absence de solubilité ou la faible solubilité, avec l'électrolyte de la batterie est une propriété primordiale.
- [0007] Une application aisée et homogène des compositions de préparation de cathode est recherchée afin d'obtenir une couche homogène et de limiter ou d'éviter les défauts à la surface de l'électrode, afin d'aboutir à une couche conductrice homogène et particulièrement efficace. Le nivellement de surface, la restructuration et le comportement

- d'écoulement des compositions de préparation de cathode doivent être bien maîtrisés.
- [0008] Les compositions de préparation de cathode doivent également être stables et homogènes lors de leur préparation, de leur stockage ou de leur application. Sédimentation, formation d'agglomérats ou d'agrégats, séparation des ingrédients doivent donc être limitées ou évitées.
- [0009] Généralement, l'amélioration de l'adhérence des éléments actifs doit toujours être recherchée lors de la préparation de cathode. L'adhérence des différentes couches d'ingrédients déposées sur le substrat métallique doit donc être améliorée. Notamment, lorsqu'une couche primaire comprenant du carbone est déposée sur le substrat métallique, l'amélioration de son adhérence est essentielle. Du fait qu'elles sont directement en contact avec le substrat métallique de la cathode et avec la composition liante du composé électro-actif, les propriétés des compositions de couche primaire sont particulièrement importantes.
- [0010] Les compositions connues utilisées lors de la préparation de couche primaire de cathode de l'état de la technique ne sont pas toujours satisfaisantes. Il existe donc un besoin de disposer de compositions utilisées lors de la préparation de couche primaire de cathode qui permettent d'apporter des solutions à tout ou partie des problèmes des compositions de l'état de la technique.
- [0011] Ainsi l'invention fournit une composition aqueuse T de préparation de couche primaire de cathode comprenant :
- [0012] * au moins un agent liant R comprenant au moins un polymère P hydrosoluble, de masse moléculaire M_w , mesurée par CES, allant de 2 000 g/mol à moins de 100 000 g/mol, préparé par une réaction de polymérisation, en présence d'au moins un composé initiateur, d'au moins un composé (a) choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un oligomère d'acide acrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, et leurs combinaisons,
- [0013] * au moins un matériau E comprenant des particules de carbone.
- [0014] Le polymère P mis en œuvre selon l'invention est un polymère hydrosoluble. De manière préférée selon l'invention, le polymère P est hydrosoluble à un pH supérieur à 4.
- [0015] De manière préférée selon l'invention, le composé (a) est choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique et leurs combinaisons, de préférence le composé (a) est l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.
- [0016] Le polymère P selon l'invention peut être un homopolymère du composé (a). Le polymère P peut également être un copolymère de composés (a) ou un copolymère d'au moins un composé (a) et d'au moins un autre composé (b).

[0017] De manière préférée selon l'invention, le composé (b) est choisi parmi :

- un composé (b1) choisi parmi les esters en C₁-C₁₂ d'acide méthacrylique, les esters en C₁-C₁₂ d'acide acrylique et leurs combinaisons, de préférence les esters en C₁-C₈ d'acide méthacrylique, les esters en C₁-C₈ d'acide acrylique et leurs combinaisons, de préférence méthylméthacrylate, éthylméthacrylate, propylméthacrylate, butylméthacrylate, méthylacrylate, éthylacrylate, propylacrylate, butylacrylate, plus préférentiellement, méthylacrylate, éthylacrylate, butylacrylate ;
- un composé (b2) choisi parmi acrylonitrile, acrylamide, N-methylolacrylamide, vinyl-lactame, N-vinylpyrrolidone, uréidométhacrylate et leurs combinaisons, de préférence acrylonitrile ;
- un composé (b3) choisi parmi acide maléique, anhydride maléique, acide itaconique, acide crotonique et leurs combinaisons ;
- un composé (b4) choisi parmi hydroxyéthylacrylate, hydroxyéthylméthacrylate, hydroxypropylacrylate, hydroxypropylmethacrylate, hydroxybutylméthacrylate, méthacrylate de caprolactone, acrylate de caprolactone, méthacrylate de polycaprolactone, acrylate de polycaprolactone, méthacrylate de lactame, acrylate de lactame, méthacrylate de polycaprolactame, acrylate de polycaprolactame, styrène, plus préférentiellement styrène ;
- un composé (b5) choisi parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, un sel de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide éthoxyméthacrylate sulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate, hydroxyéthylacrylate phosphaté, hydroxyéthylméthacrylate phosphaté, hydroxypropylacrylate phosphaté, hydroxypropylmethacrylate phosphaté, hydroxybutylméthacrylate phosphaté ;
- un composé (b6) réticulant.

[0018] De manière préférée selon l'invention, le polymère P n'est pas réticulé. Également de manière préférée, le composé (b) n'est pas l'acrylonitrile ou l'acrylamide ou bien il ne comprend pas de fluor ; le polymère P n'est alors pas un polymère fluoré. Également de manière préférée selon l'invention, le polymère P est un polymère libre, il n'est pas greffé, en particulier il n'est pas greffé à un polymère fluoré.

[0019] Les quantités de monomères présents dans le polymère P peuvent varier de manière relativement importante. De manière préférée pour la composition T selon l'invention, le polymère P est préparé par une réaction de polymérisation de 55 % en poids à 100 % en poids de composé (a) et de 0 % en poids à 45 % en poids de composé (b). Également de manière préférée, le polymère P peut être préparé par une réaction de polymérisation de 55 % en poids à 90 % en poids de composé (a) et de 10 % en poids à 45 % en poids de composé (b) ou bien de 55 % en poids à 80 % en poids de composé

(a) et de 20 % en poids à 45 % en poids de composé (b). Le polymère P peut également être préparé par une réaction de polymérisation de 55 % en poids à 70 % en poids de composé (a) et de 30 % en poids à 45 % en poids de composé (b).

[0020] De manière essentielle selon l'invention, le polymère P a une masse moléculaire M_w inférieure à 100 000 g/mol, de préférence strictement inférieure à 100 000 g/mol. De manière préférée, le polymère P a une masse moléculaire M_w inférieure à 80 000 g/mol ou inférieure à 50 000 g/mol.

[0021] De manière également préférée selon l'invention, le polymère P a une masse moléculaire M_w allant de 2 000 g/mol à 80 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 50 000 g/mol. De manière plus préférée, la masse moléculaire M_w du polymère P va de 2 000 g/mol à 40 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 30 000 g/mol. Plus préférentiellement, elle va de 2 000 g/mol à 25 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 20 000 g/mol ou bien de 5 000 g/mol à 25 000 g/mol ou de 5 000 g/mol à 20 000 g/mol.

[0022] Selon l'invention, le poids ou masse moléculaire du polymère P est déterminé par Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES) ou en anglais *Size Exclusion Chromatography* (SEC). Une prise d'essai de la solution de polymère correspondant à 90 mg de matière sèche est introduite dans un flacon de 10 mL. On ajoute de la phase mobile, additionnée de 0,04 % de diméthylformamide (DMF), jusqu'à une masse totale de 10 g. La composition de cette phase mobile est la suivante : NaHCO_3 : 0,05 mol/L, NaNO_3 : 0,1 mol/L, triéthanolamine : 0,02 mol/L, NaN_3 0,03 % massique. La chaîne de CES est composée d'une pompe isocratique de type Waters 510, dont le débit est réglé à 0,8 mL/min, d'un passeur d'échantillons Waters 717+, d'un four contenant une précolonne de type Guard Column Ultrahydrogel Waters de 6 cm de longueur et 40 mm de diamètre intérieur, suivie d'une colonne linéaire de type Ultrahydrogel Waters de 30 cm de longueur et de 7,8 mm de diamètre intérieur. La détection est assurée au moyen d'un réfractomètre différentiel de type RI Waters 410. Le four est porté à la température de 60°C et le réfractomètre est porté à la température de 45°C. Le dispositif de CES est étalonné avec une série d'étalons polyacrylate de sodium fournis par Polymer Standards Service de poids moléculaire au sommet de pic compris entre 1 000 g/mol et 1.10^6 g/mol et d'indice de polymolécularité compris entre 1,4 et 1,7. La courbe d'étalonnage est de type linéaire et prend en compte la correction obtenue grâce au marqueur de débit : le diméthylformamide (DMF). L'acquisition et le traitement du chromatogramme sont effectués par l'utilisation du logiciel « PSS WinGPC Scientific » v 4.02. Le chromatogramme obtenu est intégré dans la zone correspondant à des poids moléculaires supérieurs à 250 g/mol.

[0023] Également de manière préférée selon l'invention, le polymère P a une température de transition vitreuse T_g , calculée selon l'équation de Flory-Fox, allant de -10°C à 230°C ou bien de 20°C à 230°C. De manière plus préférée selon l'invention, le

polymère P est un homopolymère dont la Tg est supérieure à 0°C, de préférence supérieure à 10°C.

[0024] Également de manière plus préférée selon l'invention, le polymère P est un copolymère dont la Tg est supérieure à 50°C, de préférence supérieure à 100°C.

L'équation de Flory-Fox permet de calculer la température de transition vitreuse d'un copolymère à partir des paramètres des monomères utilisés pour sa préparation.

[0025] Le polymère P mis en œuvre selon l'invention peut être utilisé sous sa forme acide ou bien sous une forme dans laquelle tout ou partie de ses groupements carboxyliques peuvent être neutralisés. De manière préférée selon l'invention, le polymère P est donc totalement ou partiellement acide ou totalement ou partiellement non-neutralisé. Plus préférentiellement, le polymère P est partiellement neutralisé. Selon l'invention, la neutralisation du polymère P est préférentiellement réalisée au moyen d'au moins un composé choisi parmi LiOH, NaOH, KOH, Zn(OH)₂, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, ZnO, MgO, CaO dérivés ammonium, ammoniac, ammoniacque, bases aminées, par exemple triéthanolamine, aminométhylpropanol ou 2-amino-2-méthyl-propanol (AMP) et leurs combinaisons, bien plus préférentiellement LiOH ou Zn(OH)₂ ou ZnO.

[0026] Au sein de la composition T selon l'invention, les ingrédients peuvent être présents en des quantités pouvant varier assez largement. De manière préférée selon l'invention, la composition T selon l'invention comprend, en poids sec,

- de 0,5 % à 70 % d'agent liant R,
- de 30 % à 99,5 % de matériau E.

[0027] par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent liant R et de matériau E.

[0028] De manière avantageuse selon l'invention, l'agent liant R comprend au moins un polymère P et au moins un support liquide, de préférence de l'eau, seule ou combinée à au moins un solvant polaire, par exemple un solvant choisi parmi éthanol, isopropanol et leurs combinaisons. Également préférentiellement selon l'invention, l'agent liant R comprend :

- de 5 % en poids à 60 % en poids de polymère P et
- de 40 % en poids à 95 % en poids de support liquide, plus préférentiellement
- de 10 % en poids à 40 % en poids de polymère P et
- de 60 % en poids à 90 % en poids de support liquide.

[0029] De manière essentielle selon l'invention, outre le polymère P, la composition T selon l'invention comprend un matériau E qui comprend des particules de carbone. De manière préférée selon l'invention, le matériau E est choisi parmi noir de carbone, noir d'acétylène, noir de Ketjen, fibres de carbone, nanotubes de carbone, nanofibre de carbone, carbone trempé et leurs combinaisons.

[0030] La mise en œuvre de la composition T selon l'invention est particulièrement avantageuse pour la fabrication d'une cathode. Ainsi, l'invention fournit également une

méthode de préparation d'une cathode comprenant :

- l'application d'au moins une composition aqueuse T selon l'invention, sur un substrat métallique comprenant au moins un métal choisi parmi aluminium, nickel, de préférence l'aluminium ;
- le séchage puis l'éventuel calandrage du substrat métallique portant la couche primaire ;
- l'application d'une composition électro-active comprenant au moins un composé électro-actif, au moins un composé liant du composé électro-actif et au moins un solvant organique ;
- le séchage puis le calandrage du substrat métallique portant la couche primaire et le revêtement électro-actif.

[0031] De manière préférée selon l'invention, le substrat est un substrat purement métallique ou un substrat composite comprenant au moins un métal et au moins un support isolant.

[0032] De manière également préférée selon l'invention, le composé électro-actif comprend au moins un métal choisi parmi lithium, fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons.

[0033] De manière également préférée selon l'invention, le composé électro-actif est sous forme d'un sel métallique, de préférence un sel polymétallique, plus préférentiellement le composé électro-actif est choisi parmi LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) et leurs combinaisons.

[0034] De manière préférée selon l'invention, le composé liant du composé électro-actif est du polyfluorure de vinylidène (PVDF). Préférentiellement selon l'invention, le composé liant du composé électro-actif n'est pas un polymère (meth)acrylique.

[0035] De manière préférée selon l'invention, le solvant organique est un solvant polaire aprotique, de préférence choisi parmi pyrrolidone, N-méthyl-pyrrolidone (NMP), carbonates d'alkyle et leurs combinaisons.

[0036] De manière préférée selon l'invention, la composition électro-active comprend du carbone, de préférence choisi parmi noir de carbone, noir d'acétylène, noir de Ketjen, des fibres de carbone, nanotubes de carbone, nanofibre de carbone, carbone trempé et leurs combinaisons.

[0037] L'invention fournit également une cathode comprenant au moins un substrat métallique recouvert d'au moins une couche primaire comprenant un agent liant R et au moins un matériau E, de préférence obtenue selon la méthode de préparation selon l'invention.

[0038] L'invention fournit également une cathode fabriquée selon la méthode de fabrication selon l'invention.

[0039] Le polymère P de l'agent liant R de la composition T selon l'invention possède des

propriétés particulièrement avantageuses pour la préparation d'une couche primaire de cathode et donc pour obtenir une cathode. Le polymère P utilisé selon l'invention permet notamment d'améliorer l'adhérence sur le substrat métallique de la cathode. En particulier, le polymère P utilisé selon l'invention permet d'améliorer l'adhérence sur le substrat métallique lorsqu'il est mis en œuvre en combinaison avec le composé liant du composé électro-actif. La compatibilité du polymère P mis en œuvre selon l'invention et du composé liant du composé électro-actif est particulièrement avantageuse lors de la préparation d'une cathode.

[0040] Ainsi, l'invention fournit une méthode d'amélioration de l'adhérence sur un substrat métallique de cathode comprenant au moins un métal choisi parmi aluminium et nickel, d'une composition électro-active comprenant au moins un composé électro-actif, au moins un composé liant du composé électro-actif et au moins un solvant organique. De manière préférée, cette méthode d'amélioration de l'adhérence sur un substrat métallique de cathode comprend :

- l'application préalable directement sur le substrat métallique puis le séchage et l'éventuel calandrage, d'au moins une composition aqueuse T de préparation de couche primaire selon l'invention, puis
- l'application de la composition électro-active,
- le séchage puis le calandrage du substrat métallique portant la couche primaire et le revêtement électro-actif.

[0041] Le polymère P mis en œuvre selon l'invention permet d'améliorer l'adhérence ultérieure avec le composé liant du composé électro-actif. Il agit comme promoteur d'adhérence entre le substrat métallique et ce composé liant du composé électro-actif. Il participe également à faire adhérer les particules de carbone du matériau E sur le substrat métallique.

[0042] Les caractéristiques avantageuses, particulières ou préférées de la composition T selon l'invention définissent des méthodes de préparation d'une cathode selon l'invention, des méthodes d'amélioration de l'adhérence sur un substrat métallique de cathode, ainsi que des cathodes, qui sont également avantageuses, particulières ou préférées.

[0043] Les différents aspects de l'invention peuvent être illustrés par des exemples.

[0044] Préparation et caractérisation de polymères P et d'agents R selon l'invention :

[0045] Polymère P1 et agent R1

[0046] Dans un réacteur de 1 L muni d'une agitation mécanique, d'un chauffage de type bain d'huile et de pompes péristaltiques, on pèse : 200 g d'isopropanol et 1,7 g de 2,2'-azobis-(2-méthylpropionitrile) (AZDN). L'ensemble est alors chauffé à reflux à environ 80°C et on ajoute en 120 min, à l'aide des pompes péristaltiques : 200 g d'acide acrylique et 81 g d'acrylate de butyle. Puis, on poursuit le chauffage à reflux

durant 60 min. On distille alors l'isopropanol et on remplace progressivement ce dernier par de l'eau au cours de la distillation. L'ensemble est ensuite refroidi puis dilué afin d'obtenir l'agent R1 selon l'invention dont la teneur en matière sèche est de 40 % en poids, le pH est de 2,3 et qui comprend le polymère P1 dont la masse moléculaire M_w mesurée par CES est de 9 000 g/mol.

[0047] Polymère P2 et agent R2

[0048] Dans un réacteur de 1 L muni d'une agitation mécanique, d'un chauffage de type bain d'huile et de pompes péristaltiques, on pèse : 200 g d'isopropanol et 1,7 g d'AZDN. L'ensemble est alors chauffé à reflux à environ 80°C et on ajoute en 120 min, à l'aide des pompes péristaltiques : 200 g d'acide acrylique et 80 g d'acrylate d'éthyle. Puis, on poursuit le chauffage à reflux durant 60 min. On distille alors l'isopropanol et on remplace progressivement ce dernier par de l'eau au cours de la distillation. L'ensemble est ensuite refroidi puis dilué afin d'obtenir l'agent R2 selon l'invention dont la teneur en matière sèche est de 40 % en poids, le pH est de 2,2 et qui comprend le polymère P2 dont la masse moléculaire M_w mesurée par CES est de 9 500 g/mol.

[0049] Polymère P3 et agent R3

[0050] Dans un réacteur de 1 L muni d'une agitation mécanique, d'un chauffage de type bain d'huile et de pompes péristaltiques, on pèse : 200 g d'isopropanol et 1,9 g d'AZDN. L'ensemble est alors chauffé à reflux à environ 80°C et on ajoute en 120 min, à l'aide des pompes péristaltiques : 200 g d'acide acrylique et 83 g de méthacrylate de méthyle. Puis, on poursuit le chauffage à reflux durant 60 min. On distille alors l'isopropanol et on remplace progressivement ce dernier par de l'eau au cours de la distillation. L'ensemble est ensuite refroidi, dilué afin d'obtenir l'agent R3 selon l'invention dont la teneur en matière sèche est de 40 % en poids, le pH de 2,5 et qui comprend le polymère P3 dont la masse moléculaire M_w mesurée par CES est de 8 000 g/mol.

[0051] Polymère P4 et agent R4

[0052] Dans un réacteur de 1 L muni d'une agitation mécanique, d'un chauffage de type bain d'huile et de pompes péristaltiques, on pèse : 209,7 g d'eau, 0,08 g de sulfate de fer heptahydraté et 0,011 g de sulfate de cuivre pentahydraté. L'ensemble est alors chauffé à 95°C et on ajoute en 120 min, à l'aide des pompes péristaltiques : 302,5 g d'acide acrylique et 13 g d'eau, 25,6 g d'hypophosphite de sodium monohydrate dissous dans 29 g d'eau, 20,46 g d'eau oxygénée 130V diluée dans 25 g d'eau. Puis, on poursuit le chauffage à reflux durant 60 min. L'ensemble est ensuite refroidi et dilué afin d'obtenir l'agent R4 selon l'invention dont la teneur en matière sèche est de 40 % en poids, le pH de 2,1 et qui comprend le polymère P4 dont la masse moléculaire M_w mesurée par CES est de 4 400 g/mol.

- [0053] Polymère P5 et agent R5
- [0054] Dans un réacteur de 1 L muni d'une agitation mécanique, d'un chauffage de type bain d'huile et de pompes péristaltiques, on pèse : 121 g d'eau, 121 g d'isopropanol, 0,06 g de sulfate de fer heptahydraté et 11 g d'hydrate d'hydrazine à 35 % de concentration dans l'eau. L'ensemble est alors chauffé à reflux à environ 80°C et on ajoute en 120 min, à l'aide des pompes péristaltiques :
- [0055] - dans une première éprouvette, 174 g d'acide acrylique, 35 g de méthacrylate de méthyle, 110g de phosphate d'éthylène glycol et 80 g d'eau,
- [0056] - dans une seconde éprouvette, 20 g d'eau oxygénée à 130V et 100 g d'eau. Puis, on poursuit le chauffage à reflux durant 60 min.
- [0057] On distille alors l'isopropanol et on remplace progressivement ce dernier par de l'eau au cours de la distillation. L'ensemble est ensuite refroidi, dilué afin d'obtenir l'agent R5 selon l'invention dont la teneur en matière sèche est de 40 % en poids, le pH de 2,0 et qui comprend le polymère P5 dont la masse moléculaire M_w mesurée par CES est de 15 000 g/mol.
- [0058] Préparation de compositions aqueuses T2 à T5 de préparation de couche primaire de cathode selon l'invention
- [0059] On pèse 150 g d'eau désionisée avec 25 g d'agent R1 selon l'invention puis on mélange sous agitation au moyen d'un appareil de dispersion (VMI) muni d'une pale dentée de 6,5 cm de diamètre. Puis, on ajoute 10 g de noir de carbone (C-Nergy Super C65 Imerys) en maintenant l'agitation durant 1,25 h à 1 500 tour/min pour obtenir une composition dont l'homogénéité et l'absence d'agrégat sont contrôlées au moyen d'une jauge de North.
- [0060] De manière analogue, on prépare des compositions de couche primaire de cathode T2 à T5 en remplaçant l'agent R1 respectivement par les agents R2 à R5.
- [0061] Préparation et caractérisation de cathodes selon l'invention
- [0062] Sur une feuille d'aluminium dégraissée à l'acétone, on applique 12 μm de composition de préparation de couche primaire de cathode T1 selon l'invention au moyen d'un coureur équipé d'une tige filetée (RK Control Coater, à une vitesse d'application de 10 mm/s. Puis, on la sèche à 150°C dans une étuve durant 5 min. La couche primaire obtenue au moyen de la composition T1 appliquée puis séchée, a une masse, mesurée au moyen d'une balance de précision, de 0,2 mg pour un disque d'aluminium de 12 mm de diamètre et de 10 μm +/- 1 μm d'épaisseur.
- [0063] De manière analogue, on prépare des couches primaires de cathode au moyen des compositions T2 à T5.
- [0064] L'adhérence sur le substrat en aluminium de cathode de la couche primaire obtenue au moyen des compositions T1 à T5 selon l'invention est évaluée selon un test d'arrachement. Sur la couche primaire de cathode, on applique manuellement une

bande adhésive normalisée (Intertape 51596 CIC8091013). Puis, on décolle la bande adhésive et on évalue visuellement l'adhérence de la couche primaire sur l'aluminium.

[0065] La compatibilité de la couche primaire préparée selon l'invention avec une couche secondaire d'agent liant est évaluée pour un agent liant polyfluorure de vinylidène (PVDF, Kynar HSV900 Arkema) appliquée en milieu solvant N-méthylpyrrolidone (NMP).

[0066] Sur une couche primaire de cathode obtenue selon la méthode décrite précédemment, on applique une couche d'agent liant PVDF au moyen d'une solution à 5 % de concentration de PVDF dans de la NMP puis appliquée en une couche de 9 µm puis séchée à 150°C à l'étuve durant 5 min.

[0067] Sur la couche secondaire de cathode, on applique manuellement une bande adhésive normalisée (Intertape 51596 CIC8091013). Puis, on décolle la bande adhésive et on évalue visuellement l'adhérence.

[0068] Les résultats obtenus pour l'adhérence de la couche primaire et pour sa compatibilité avec la couche secondaire de PVDF sont présentés dans le tableau 1 selon l'échelle :

- 1 : feuille d'aluminium visible sur la majorité de la surface de la bande adhésive,
- 2 : feuille d'aluminium visible sur une partie de la surface de la bande adhésive,
- 3 : feuille d'aluminium non-visible sur la surface de la bande adhésive,
- 4 : couche primaire majoritairement intacte,
- 5 : couche primaire totalement intacte.

[0069] Les évaluations 1 et 2 ne sont acceptables pour l'utilisation de la cathode dans une batterie secondaire. Les évaluations 3 à 5 sont acceptables pour l'utilisation de la cathode dans une batterie secondaire. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

[0070] [Tableaux1]

Composition T selon l'invention	Adhérence	Compatibilité
T1	5	5
T2	3	4
T3	4	5
T4	4	4
T5	5	5

[0071] Les agents liants R comprenant les polymères selon l'invention permettent d'une part de réaliser des couches primaires d'adhérence de bonne qualité qui maintiennent très bien le carbone conducteur à la surface de la feuille d'aluminium. Ils agissent en outre comme agents liants compatibles avec l'agent liant secondaire au PVDF qui est le

constituant polymérique de la couche de LFP ce qui permet d'augmenter l'adhérence de la couche de LFP sur la couche primaire d'adhérence de la cathode.

Revendications

- [Revendication 1] Composition aqueuse T de préparation de couche primaire de cathode comprenant :
- * au moins un agent liant R comprenant au moins un polymère P hydrosoluble, de masse moléculaire Mw, mesurée par CES, allant de 2 000 g/mol à moins de 100 000 g/mol, préparé par une réaction de polymérisation, en présence d'au moins un composé initiateur, d'au moins un composé (a) choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un oligomère d'acide acrylique, un oligomère d'acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, un sel d'oligomère d'acide acrylique, un sel d'oligomère d'acide méthacrylique, et leurs combinaisons,
 - * au moins un matériau E comprenant des particules de carbone.
- [Revendication 2] Composition T selon la revendication 1 pour laquelle le composé (a) est choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique et leurs combinaisons, de préférence le composé (a) est l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.
- [Revendication 3] Composition T selon l'une des revendications 1 ou 2 dans laquelle le polymère P est hydrosoluble à un pH supérieur à 4 ou dans laquelle le polymère P est un homopolymère du composé (a) ou le polymère P est un copolymère de composés (a) ou le polymère P est un copolymère d'au moins un composé (a) et d'au moins un autre composé (b), de préférence un composé (b) choisi parmi :
- un composé (b1) choisi parmi les esters en C₁-C₁₂ d'acide méthacrylique, les esters en C₁-C₁₂ d'acide acrylique et leurs combinaisons, de préférence les esters en C₁-C₈ d'acide méthacrylique, les esters en C₁-C₈ d'acide acrylique et leurs combinaisons, de préférence méthylméthacrylate, éthylméthacrylate, propylméthacrylate, butylméthacrylate, méthylacrylate, éthylacrylate, propylacrylate, butylacrylate, plus préférentiellement, méthylacrylate, éthylacrylate, butylacrylate ;
 - un composé (b2) choisi parmi acrylonitrile, acrylamide, N-méthylolacrylamide, vinyl-lactame, N-vinylpyrrolidone, uréidométhacrylate et leurs combinaisons, de préférence acrylonitrile ;
 - un composé (b3) choisi parmi acide maléique, anhydride maléique, acide itaconique, acide crotonique et leurs com-

binaisons ;

- un composé (b4) choisi parmi hydroxyéthylacrylate, hydroxyéthylméthacrylate, hydroxypropylacrylate, hydroxypropylméthacrylate, hydroxybutylméthacrylate, styrène, méthacrylate de caprolactone, acrylate de caprolactone, méthacrylate de polycaprolactone, acrylate de polycaprolactone, méthacrylate de lactame, acrylate de lactame, méthacrylate de polycaprolactame, acrylate de polycaprolactame, plus préférentiellement styrène ;
- un composé (b5) choisi parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, un sel de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique, l'acide éthoxyméthacrylate sulfonique, méthallyl sulfonate de sodium, styrène sulfonate, hydroxyéthylacrylate phosphaté, hydroxyéthylméthacrylate phosphaté, hydroxypropylacrylate phosphaté, hydroxypropylméthacrylate phosphaté, hydroxybutylméthacrylate phosphaté ;
- un composé (b6) réticulant.

[Revendication 4] Composition T selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle le polymère P est préparé par une réaction de polymérisation

- de 55 % en poids à 100 % en poids de composé (a) et
- de 0 % en poids à 45 % en poids de composé (b) ; ou
- de 55 % en poids à 90 % en poids de composé (a) et
- de 10 % en poids à 45 % en poids de composé (b) ; ou bien
- de 55 % en poids à 80 % en poids de composé (a) et
- de 20 % en poids à 45 % en poids de composé (b) ou bien
- de 55 % en poids à 70 % en poids de composé (a) et
- de 30 % en poids à 45 % en poids de composé (b).

[Revendication 5] Composition T selon l'une des revendications 1 à 4 comprenant, en poids sec,

- de 0,5 % à 70 % d'agent liant R,
- de 30 % à 99,5 % de matériau E.

par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent liant R et de

matériau E.

- [Revendication 6] Composition T selon l'une des revendications 1 à 5 pour laquelle le polymère P a une masse moléculaire M_w , mesurée par CES, allant de 2 000 g/mol à 80 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 50 000 g/mol, de préférence de 2 000 g/mol à 40 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 30 000 g/mol, plus préférentiellement de 2 000 g/mol à 25 000 g/mol ou de 2 000 g/mol à 20 000 g/mol ou bien de 5 000 g/mol à 25 000 g/mol ou de 5 000 g/mol à 20 000 g/mol.
- [Revendication 7] Composition T selon l'une des revendications 1 à 6 pour laquelle le polymère P a une température de transition vitreuse T_g , calculée selon l'équation de Flory-Fox, allant de -10°C à 230°C ou bien de 20°C à 230°C ; ou pour laquelle le polymère P est un homopolymère dont la T_g est supérieure à 0°C , de préférence supérieure à 10°C ou bien pour laquelle le polymère P est un copolymère dont la T_g est supérieure à 50°C , de préférence supérieure à 100°C .
- [Revendication 8] Composition T selon l'une des revendications 1 à 7 pour laquelle le polymère P est totalement ou partiellement acide ou totalement ou partiellement non-neutralisé, de préférence le polymère P est partiellement neutralisé, de préférence au moyen d'au moins un composé choisi parmi LiOH, NaOH, KOH, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ZnO, MgO, CaO dérivés ammonium, ammoniac, ammoniacque, bases aminées, par exemple triéthanolamine, aminométhylpropanol ou 2-amino-2-méthyl-propanol (AMP) et leurs combinaisons, plus préférentiellement LiOH ou $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ou ZnO.
- [Revendication 9] Composition T selon l'une des revendications 1 à 8 pour laquelle l'agent liant R comprend au moins un polymère P et au moins un support liquide, de préférence de l'eau, seule ou combinée à au moins un solvant polaire, par exemple un solvant choisi parmi éthanol, isopropanol et leurs combinaisons ; également préférentiellement l'agent liant R comprend :
- de 5 % en poids à 60 % en poids de polymère P et
 - de 40 % en poids à 95 % en poids de support liquide, plus préférentiellement
 - de 10 % en poids à 40 % en poids de polymère P et
 - de 60 % en poids à 90 % en poids de support liquide.
- [Revendication 10] Composition T selon l'une des revendications 1 à 9 dans laquelle le

matériau E est choisi parmi noir de carbone, noir d'acétylène, noir de Ketjen, fibres de carbone, nanotubes de carbone, nanofibre de carbone, carbone trempé et leurs combinaisons.

[Revendication 11]

Méthode de préparation d'une cathode comprenant :

- l'application d'au moins une composition aqueuse T selon l'une des revendications 1 à 10, sur un substrat métallique comprenant au moins un métal choisi parmi aluminium, nickel, de préférence l'aluminium ;
- le séchage puis l'éventuel calandrage du substrat métallique portant la couche primaire, puis
- l'application d'une composition électro-active comprenant au moins un composé électro-actif, au moins un composé liant du composé électro-actif et au moins un solvant organique,
- le séchage puis le calandrage du substrat métallique portant la couche primaire et le revêtement électro-actif.

[Revendication 12]

Méthode selon la revendication 11 pour laquelle :

- le substrat est un substrat purement métallique ou un substrat composite comprenant au moins un métal et au moins un support isolant,
- le composé électro-actif comprend au moins un métal choisi parmi lithium, fer, nickel, manganèse, cobalt et leurs combinaisons,
- le composé électro-actif est sous forme d'un sel métallique, de préférence un sel polymétallique, de préférence le composé électro-actif est choisi parmi LiFePO_4 (LFP), $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ (NMC) et leurs combinaisons,
- le composé liant du composé électro-actif est du polyfluorure de vinylidène (PVDF),
- le solvant organique est un solvant polaire aprotique, de préférence choisi parmi pyrrolidone, N-méthyl-pyrrolidone (NMP), carbonates d'alkyle et leurs combinaisons
- la composition électro-active comprend du carbone, de préférence choisi parmi noir de carbone, noir d'acétylène, noir de Ketjen, des fibres de carbone, nanotubes de carbone, nanofibre de carbone, carbone trempé et leurs combinaisons.

- [Revendication 13] Cathode comprenant au moins un substrat métallique recouvert d'au moins une couche primaire comprenant un agent liant R et au moins un matériau E définis selon l'une des revendications 1 à 10, de préférence obtenue selon la méthode selon l'une des revendications 11 ou 12.
- [Revendication 14] Méthode d'amélioration de l'adhérence sur un substrat métallique de cathode comprenant au moins un métal choisi parmi aluminium et nickel, d'une composition électro-active comprenant au moins un composé électro-actif, au moins un composé liant du composé électro-actif et au moins un solvant organique, comprenant :
- l'application préalable directement sur le substrat métallique puis le séchage et l'éventuel calandrage, d'au moins une composition aqueuse T de préparation de couche primaire selon l'une des revendications 1 à 10, puis
 - l'application de la composition électro-active,
 - le séchage puis le calandrage du substrat métallique portant la couche primaire et le revêtement électro-actif.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 920849
FR 2304466

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	CN 115 911 388 A (JIANGYIN NALI NEW MATERIAL TECH CO LTD) 4 avril 2023 (2023-04-04) * alinéas [0103], [0106]; revendications 8,9; exemples 1-7 * -----	1-14	C09D 125/04 C09D 133/08 C09D 133/10 C09D 133/20 C09D 143/02 C09D 9/00 ----- DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
X	CN 115 881 966 A (JIANGYIN NALI NEW MATERIAL TECH CO LTD) 31 mars 2023 (2023-03-31) * alinéas [0063] - [0067]; revendication 9; exemples 1-5, 13, 16-19 * -----	1-14	
X	CN 106 876 716 A (NO 63971 TROOPS PLA) 20 juin 2017 (2017-06-20) * exemples 1,2 * -----	1-14	
X	KR 2011 0111236 A (LOTTE ALUMINIUM CO LTD [KR]) 10 octobre 2011 (2011-10-10) * alinéas [0056] - [0059], [0063], [0064], [0070], [0071], [0098]; revendication 10; exemples 1,6, comp.ex. 1-7; tableau 1 * -----	1-14	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
23 janvier 2024		Duval, Monica	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304466 FA 920849**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **23-01-2024**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 115911388 A	04-04-2023	AUCUN	
CN 115881966 A	31-03-2023	AUCUN	
CN 106876716 A	20-06-2017	AUCUN	
KR 20110111236 A	10-10-2011	AUCUN	