

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 138 660**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **22 08066**
⑤① Int Cl⁸ : **C 09 J 141/00 (2022.01), C 08 F 28/02, H 01 M 4/62**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 03.08.22.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.02.24 Bulletin 24/06.

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

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COATEX Société par Actions Simpli-
fiée — FR.

⑦② Inventeur(s) : MICHAUD Guillaume et SUAUE Jean-
Marc.

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

⑤④ **COMPOSITION D'ANODE AU LIANT**
ORGANOSOUFRÉ.

⑤⑦ L'invention concerne une composition aqueuse

d'anode comprenant des particules ou des fibres métalliques ou de carbone graphite et un agent liant comprenant au moins un polymère hydrosoluble P qui est préparé à partir d'un monomère organosoufré. L'invention concerne également une méthode de fabrication d'une anode au moyen de cette composition aqueuse.

FR 3 138 660 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION D'ANODE AU LIANT ORGANOSOUFRÉ

- [0001] L'invention concerne une composition aqueuse d'anode comprenant des particules ou des fibres métalliques ou de carbone graphite et un agent liant comprenant au moins un polymère hydrosoluble P qui est préparé à partir d'un monomère organosoufré. L'invention concerne également une méthode de fabrication d'une anode au moyen de cette composition aqueuse.
- [0002] On connaît des compositions d'anode qui comprennent généralement du carbone ou un métal sous forme de particules associées à une composition liante. Cette composition liante doit pouvoir lier efficacement le carbone ou le métal à un substrat pour former une anode. Les compositions liantes les plus courantes comprennent un polymère styrène-butadiène. La composition permet de fixer les particules sur un substrat métallique. Le pouvoir liant est donc déterminant lors de la fabrication d'une anode au moyen de ces compositions d'anode. En outre, la résistance mécanique ou la résistance électrochimique est particulièrement recherchée.
- [0003] Une application aisée et homogène des compositions d'anode est nécessaire afin d'obtenir une couche homogène et de limiter ou d'éviter les défauts à la surface de l'anode, afin d'aboutir à une couche conductrice homogène et particulièrement efficace.
- [0004] Généralement, les compositions liantes comprennent également différents additifs comme des agents épaississants, des agents dispersants, par exemple un dérivé de cellulose. Les dérivés de cellulose les plus fréquents sont la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'hydroxyméthylcellulose.
- [0005] Fréquemment, ces compositions d'anode comprennent du silicium afin d'augmenter la capacité des anodes préparées. Lors des cycles de charge-décharge des batteries contenant ces anodes, il est habituel de constater une déformation pouvant conduire à une altération irréversible de l'anode, en particulier du fait de l'augmentation de volume du silicium. La tolérance à la déformation est donc également une propriété recherchée.
- [0006] Le nombre d'ingrédients utilisés lors de la préparation des compositions d'anode devrait pouvoir être diminué.
- [0007] La compatibilité des différents ingrédients des compositions d'anode est également un facteur important lors de la préparation des compositions d'anode ainsi qu'au moment de préparer les anodes au moyen de ces compositions.
- [0008] Les compositions d'anode de l'état de la technique ne sont pas toujours satisfaisantes.

Il existe donc un besoin de disposer de compositions d'anode qui permettent d'apporter des solutions à tout ou partie des problèmes des compositions d'anode de l'état de la technique.

[0009] Ainsi, l'invention fournit une composition aqueuse T d'anode comprenant :

* au moins un agent liant L comprenant au moins un polymère hydrosoluble P, préparé en présence d'au moins un composé initiateur, par une réaction de polymérisation d'au moins un monomère organosoufré M et

* au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons.

[0010] De manière essentielle pour l'invention, la préparation du polymère P est réalisée au moyen du monomère M qui est un composé organosoufré. Le monomère M comprend du soufre non-minéral combiné à au moins un résidu organique, de préférence combiné à un résidu hydrocarboné pouvant comprendre un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'oxygène ou l'azote ou encore le phosphore. De manière préférée selon l'invention, le monomère M est choisi parmi un monomère sulfoné M1, un monomère sulfaté M2, et leurs combinaisons. Selon l'invention, le monomère sulfoné M1 comprend au moins un ion ou groupement sulfonate de formule SO_3^- et le monomère sulfaté M2 comprend au moins un ion ou groupement sulfate de formule SO_4^- . De manière plus préférée selon l'invention, le monomère M est un monomère sulfoné M1.

[0011] Selon l'invention, le monomère M comprend également au moins un groupement polymérisable, de préférence au moins un groupement éthylénique insaturé, notamment un groupement méthacrylate, un groupement acrylate, un groupement méthacrylamide, un groupement acrylamide, un groupement styrénique, un groupement allylique, un groupement méthallylique, un groupement isoprényle, un groupement vinylique.

[0012] De manière particulièrement préférée selon l'invention, le monomère organosoufré M est choisi parmi acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), acide allyl-sulfonique, alkylènesulfonates, alkylènearylsulfonates notamment le styrène-sulfonate, vinyl-sulfonate, méthallyl-sulfonate, allyl-sulfonate, méthallyl-sulfate, allyl-sulfate, 2-sulfoéthyl méthacrylate, acide 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonique, 3 sulfopropyl méthacrylate, leurs sels et leurs combinaisons. Les monomères M préférés sont le sel sodique de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), le sel sodique de l'acide 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonique et le styrène sulfonate de sodium, en particulier le sel sodique de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS).

[0013] De manière avantageuse selon l'invention, seul le monomère M peut être mis en œuvre lors de la préparation du polymère P. De manière préférée selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère, de préférence à au

moins un autre monomère choisi parmi un monomère anionique, un monomère non-ionique, un monomère réticulant et leurs combinaisons. Plus préférentiellement, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère choisi parmi un monomère anionique, un monomère non-ionique et leurs combinaisons. Également plus préférentiellement, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère anionique.

[0014] De préférence selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère anionique M3 choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, acide maléique, un sel d'acide maléique, acide itaconique, un sel d'acide itaconique, acide crotonique, un sel d'acide crotonique, un oligomère d'acide acrylique et leurs combinaisons. Plus préférentiellement selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère anionique M3 choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique et leurs combinaisons. De manière préférée selon l'invention, le monomère M3 est mis en œuvre en une quantité de 2 % en poids à 98 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 90 % en poids ou de 15 % en poids à 85 % en poids par rapport à la quantité totale en poids monomères.

[0015] Également de préférence selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère non-ionique M4 choisi parmi acétate de vinyl, un ester en C₁-C₈ d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, (methacrylate d'ethyl, methacrylate de methyl, methacrylate de butyl, acrylate d'ethyl, acrylate de methyl, acrylate de butyl), hydroxyethylmethacrylate, hydroxyethylacrylate, hydroxypropylmethacrylate, hydroxypropylacrylate, un monomère aminé (acrylonitrile, methacrylamide, acrylamide, vinyl-lactame), styrène et leurs combinaisons. Plus préférentiellement selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère non-ionique M4 choisi parmi acétate de vinyl, un ester en C₁-C₈ d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, (methacrylate d'ethyl, methacrylate de methyl, methacrylate de butyl, acrylate d'ethyl, acrylate de methyl, acrylate de butyl), hydroxyethylmethacrylate, hydroxyethylacrylate, hydroxypropylmethacrylate, hydroxypropylacrylate, styrène et leurs combinaisons. Bien plus préférentiellement selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère non-ionique M4 choisi parmi acrylate d'ethyl, acrylate de methyl, acrylate de butyl, styrène et leurs combinaisons.

[0016] De manière préférée selon l'invention, le monomère M4 est mis en œuvre en une quantité de 2 % en poids à 30 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 25 % en poids ou de 10 % en poids à 20 % en poids par rapport à la quantité totale en poids

monomères.

- [0017] Également de préférence selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un monomère réticulant M5, de préférence un monomère M5 comprenant au moins 2 groupements éthyléniques polymérisables ou bien choisi parmi monomères aromatiques polyvinyliques (par exemple divinylbenzène, et diallyle phthalate) ; éthers polyalcényliques (par exemple triallyl pentaérythritol, diallyl pentaérythritol, diallyl saccharose, octaallyl sucrose, triméthylolpropane diallyl ether); esters polyinsaturés de polyalcools ou esters polyinsaturés de polyacides (par exemple triméthylolpropane tri(méth)acrylate, triméthylolpropane, di(méth)acrylates de polyéthylèneglycol) ; esters diacryliques, esters diméthacryliques dérivés de polyols notamment choisis parmi pentaérythritol, sorbitol, saccharose; naphtalène divinyle, trivinylbenzène, 1,2,4-trivinylcyclohexane, triallyl pentaérythritol, pentaérythritol diallylique, saccharose diallylique, éther diallylique de triméthylolpropane, di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, allyl(méth)acrylate, diallyle itaconate, diallyle fumarate, diallyle maléate, diméthacrylate de butanediol, di(méth)acrylate d'éthylène, poly(éthylène glycol) di(méth)acrylate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, méthylènebis(méth)acrylamide, triallylcyanurates, phtalate de diallyle, divinylbenzène ; diallyle phtalate (DAP); diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA); méthylène bis acrylamide (MBA); divinylbenzène (DVB); bicyclopentenxyloxyethyl-methacrylate (FRA) ; triméthylol propane triallyl ether (APE) et leurs combinaisons. Plus préférentiellement selon l'invention, le monomère M peut être combiné à au moins un autre monomère réticulant M5 choisi parmi diallyl phthalate (DAP); diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), triméthylolpropane diacrylate, triméthylolpropane diméthacrylate et leurs combinaisons.
- [0018] De manière préférée selon l'invention, le monomère M5 est mis en œuvre en une quantité de 0,01 % en poids à 10 % en poids, de préférence de 0,05 % en poids à 8% en poids ou de 0,05 % en poids à 5% en poids par rapport à la quantité totale en poids monomères.
- [0019] De manière également préférée selon l'invention, le polymère P est préparé au moyen d'une combinaison de monomères M et M3, d'une combinaison de monomères M et M4, d'une combinaison de monomères M et M5, d'une combinaison de monomères M, M3 et M4, d'une combinaison de monomères M, M3 et M5, d'une combinaison de monomères M, M4 et M5, d'une combinaison de monomères M, M3, M4 et M5.
- [0020] De manière plus préférée selon l'invention, le polymère P est préparé au moyen d'une combinaison de monomères M1 et M3, d'une combinaison de monomères M1 et M4, d'une combinaison de monomères M1 et M5, d'une combinaison de monomères M1, M3 et M4, d'une combinaison de monomères M1, M3 et M5, d'une combinaison

de monomères M1, M4 et M5, d'une combinaison de monomères M1, M3, M4 et M5.

[0021] Lors de la mise en œuvre d'un autre monomère lors de la préparation du polymère P, les proportions de monomère M et du monomère supplémentaire peuvent varier largement. De manière préférée, la quantité de monomère différent du monomère M qui est mis en œuvre permet d'obtenir un copolymère P hydrosoluble. Selon l'invention, le copolymère P est hydrosoluble. De préférence selon l'invention, le copolymère P hydrosoluble est préparé au moyen d'une quantité en poids majoritaire de monomères anioniques. De manière avantageuse, le polymère P est soluble dans l'eau en toute quantité à température ambiante, de préférence à différentes valeurs de pH, en particulier à des valeurs de pH allant de 2 à 12. De manière préférée selon l'invention, le polymère P peut être préparé à partir :

[0022] - de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, de monomère M, de préférence un monomère M choisi parmi monomère M1, monomère M2 et leurs combinaisons, et

[0023] - de 0 à 98 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'un autre monomère, différent du monomère M, de préférence un autre monomère choisi parmi monomère M3, monomère M4, monomère M5 et leurs combinaisons.

[0024] De manière plus préférée selon l'invention, le polymère P peut être préparé à partir

[0025] - de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, de monomère M, de préférence un monomère M choisi parmi monomère M1, monomère M2 et leurs combinaisons, et

[0026] - de 0 à 98 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'un autre monomère, différent du monomère M, de préférence un autre monomère choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle et leurs combinaisons.

[0027] De manière bien plus préférée selon l'invention, le polymère P peut être préparé à partir :

[0028] - de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, d'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique et

[0029] - de 0 à 98 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'un autre monomère, différent du monomère M, de préférence d'au moins un autre monomère choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle et leurs combinaisons, en particulier d'une combinaison d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec de l'acrylate d'éthyle ou avec de l'acrylate de butyle.

[0030] Également de manière bien plus préférée selon l'invention, le polymère P peut être préparé à partir :

[0031] - de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, de styrène-sulfonate et

- [0032] - de 0 à 98 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'un autre monomère, différent du monomère M, de préférence d'au moins un autre monomère choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, acrylate d'éthyle, acrylate de butyle et leurs combinaisons, en particulier d'une combinaison d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec de l'acrylate d'éthyle ou avec de l'acrylate de butyle.
- [0033] Lors de la réaction de polymérisation, la mise en œuvre d'un unique monomère M, de préférence d'un unique monomère M1 ou d'un unique monomère M2, conduit à un homopolymère P1 selon l'invention. La mise en œuvre d'au moins deux monomères M différents, de préférence d'au moins deux monomères M1 ou M2 différents, ou bien d'au moins un monomère M et d'au moins un autre monomère différent, de préférence d'au moins un autre monomère M3, M4 ou M5, conduit à un copolymère P2 selon l'invention. Selon l'invention, l'homopolymère P1 et le copolymère P2 peuvent être utilisés indépendamment ou bien être combinés. Ainsi, la composition T selon l'invention peut comprendre au moins un agent liant L choisi parmi homopolymères P1, copolymères P2 et leurs combinaisons.
- [0034] De manière préférée selon l'invention, la réaction de polymérisation est réalisée à une température supérieure à 30°C et inférieure à 130°C, de préférence inférieure à 100°C ou inférieure à 90°C ou bien inférieure à 80°C ou à 75°C. De préférence lors de la réaction de polymérisation pour préparer le polymère P, le composé initiateur est choisi parmi un peroxyde (par exemple peroxyde d'hydrogène), un hydroperoxyde (par exemple hydroperoxyde de *tert*-butyl), un persulfate (par exemple persulfate de sodium, persulfate d'ammonium, persulfate de potassium), leurs combinaisons et leurs associations avec un sel métallique, de préférence un sel métallique choisi parmi un sel de fer (par exemple Fe II ou Fe III), un sel de cuivre (par exemple Cu I ou Cu II) et leurs combinaisons.
- [0035] De manière préférée selon l'invention, le polymère P est préparé dans un solvant polaire, notamment un solvant choisi parmi eau, alcool, toluène, une cétone, un solvant chloré, un ester et leurs combinaisons.
- [0036] Également de manière préférée selon l'invention, le polymère P peut être préparé en présence d'un agent de transfert de chaîne, de préférence en présence d'un composé choisi parmi alcool isopropylique, mercaptan, dodécyl-mercaptan, acide phosphoreux, phosphite, acide hypophosphoreux, hypophosphite, bisulfite, un iodure d'alkyle, un bromure d'alkyle et leurs combinaisons.
- [0037] Selon l'invention, le polymère P peut être non-neutralisé ou bien il peut être partiellement neutralisé ou totalement neutralisé. De préférence, le polymère P est non-neutralisé ou partiellement neutralisé. Selon l'invention, les groupements carboxyliques du polymère P peuvent être partiellement neutralisés à un taux de 70 à 97 % molaire, de préférence à un taux de 90 à 95 % molaire. Le polymère P peut être

partiellement ou totalement neutralisé au moyen d'au moins un ion monovalent ou d'au moins un ion divalent. Selon l'invention, le polymère P peut être partiellement ou totalement neutralisé au moyen d'une combinaison d'au moins un ion monovalent et d'au moins un ion divalent. Selon l'invention, la neutralisation totale ou partielle du polymère P peut alors être réalisée en des proportions molaires relatives variables des ions monovalent et divalent. De manière préférée selon l'invention les proportions molaires ion monovalent/ion divalent sont comprises entre 90/10 et 10/90 ou entre 80/20 et 20/80, de préférence entre 80/20 et 60/40, par exemple 70/30 ou 50/50.

[0038] Selon l'invention, la neutralisation peut être réalisée au moyen d'une amine primaire, d'une amine secondaire ou d'un ion monovalent choisi parmi K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ ou une amine et leurs combinaisons. L'ion monovalent préféré est choisi parmi Na^+ , Li^+ , NH_4^+ . Selon l'invention, la neutralisation peut également être réalisée au moyen d'un ion divalent choisi parmi Ca^{2+} , Mg^{2+} et leurs combinaisons. L'ion divalent préféré est Ca^{2+} .

[0039] Selon l'invention, le polymère P peut être neutralisé au moyen d'au moins un composé choisi parmi NaOH, KOH, LiOH, dérivés ammonium, ammoniac, ammoniacque, amine primaire, amine secondaire, CaO, $Ca(OH)_2$, MgO, $Mg(OH)_2$ et leurs combinaisons. La neutralisation du polymère P au moyen d'ammoniacque s'avère particulièrement avantageuse lors de la mise en œuvre de la composition T à un pH inférieur à 7, de préférence à un pH inférieur à 5. Selon l'invention, le polymère P peut être neutralisé totalement ou partiellement au moyen d'une base aminée, par exemple une base choisie parmi ethylene diamine, 1,3-propanediamine, 1,4-butanediamine, 1,5-pentanediamine, 1,6-hexanediamine, α,α' -diaminoxylene, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, triéthanolamine, aminométhylpropanol ou 2-amino-2-méthyl-propanol (AMP) et leurs combinaisons.

[0040] De manière préférée selon l'invention le pH du polymère P est inférieur à 12 ou inférieur à 11 ou bien va de 2 à 12 ou de 5 à 11. Également de manière préférée selon l'invention le pKa du polymère P est inférieur à 3,5 ou bien va de 1,5 à 2,5.

[0041] De manière préférée, le polymère P a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) inférieure à 1 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 800 000 g/mol, inférieure à 500 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 300 000 g/mol ou inférieure à 50 000 g/mol. Le polymère P a généralement une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) supérieure à 2 000 g/mol ou supérieure à 5 000 g/mol.

[0042] De manière générale, le polymère P a un indice de polymolécularité Ip (mesuré par CES) inférieur à 4 ou allant de 1,2 à 4 ou de 1,5 à 4 ; de 1,2 à 3 ou de 1,5 à 3 ; de 1,2 à 2,5 ou bien encore de 1,5 à 2,5.

[0043] 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.

- [0044] Généralement selon l'invention, l'agent liant L comprend le polymère P sous la forme de particules.
- [0045] De manière préférée selon l'invention, l'agent liant L comprend de 5 % en poids à 100 %, de préférence de 10 % en poids à 70 %, en poids de polymère P.
- [0046] De manière essentielle selon l'invention, la composition aqueuse T comprend au moins un agent liant L. De manière avantageuse, la composition T selon l'invention peut ne comprendre aucun autre agent liant. Également de manière avantageuse, la composition T selon l'invention peut également comprendre au moins un autre agent liant, différent de l'agent L, de préférence un autre agent liant choisi parmi un polymère (méth)acrylique, un polymère peigne, carboxyméthylcellulose (CMC), hydroxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, alginate, polymère styrène-butadiène, poly(allylamine, HCl), amilopectine, un copolymère de l'acide acrylique et de l'acrylonitrile et leurs combinaisons.
- [0047] Également de manière avantageuse, la composition T selon l'invention peut également comprendre au moins un acide organique ou un acide minéral, de préférence un acide choisi parmi acide sulfurique, acide phosphorique, acide phosphoreux, acide hypophosphoreux, acide acétique et leurs combinaisons.

- [0048] De manière essentielle selon l'invention, la composition aqueuse T comprend au moins un matériau E. De manière préférée selon l'invention, la composition T comprend un matériau E choisi parmi silicium, lithium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium, germanium, silicium et leurs combinaisons. Le matériau E préféré est choisi parmi carbone graphite, silicium et leurs combinaisons.
- [0049] En particulier, le matériau E peut être choisi parmi un composé carboné conducteur, du noir de four, du noir d'acétylène, du noir de carbone de Ketjen, des nanotubes de carbone (NTC), du graphite synthétique, du graphite naturel, du carbone dur, du charbon actif, du noir de carbone, du graphène, du carbone mésoporeux, du silicium amorphe, du silicium semi-cristallin, des oxydes de silicium, des nanofils de silicium, de l'étain, des oxydes d'étain, du germanium, du titanate de lithium, des matériaux utilisables comme anode dans une batterie lithium-ion et leurs combinaisons.
- [0050] Selon l'invention, le matériau E peut inclure des matériaux conducteurs ou des matériaux capables d'intercaler ou d'accepter des ions lithium.
- [0051] De manière avantageuse selon l'invention, la composition T peut également comprendre d'autres ingrédients. Notamment, la composition T selon l'invention peut également comprendre du polyéthylène, un composé liant fluoré, par exemple un composé choisi parmi fluorure de polyvinylidène (PVDF), poly(vinyl-pyrrolidone), polytétrafluoroéthylène (PTFE), chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), polyéthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), éthylène-propylène fluoré (FEP), perfluoro-alcoxy (PFA), polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), fluoracrylates, fluorosilicones et leurs combinaisons.
- [0052] Au sein de la composition T, les proportions des différents ingrédients peuvent varier. De manière préférée, la composition T selon l'invention comprend :
- * de 0,5 % à 15 % en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L, et
 - * de 85 % à 99,5 % en poids sec de matériau E,
- [0053] par rapport à la quantité totale en poids sec d'agent liant et de matériau.
- [0054] L'invention fournit également une méthode de préparation d'une composition T. La méthode de préparation comprend :
- [0055] - la préparation d'un agent liant L selon l'invention,
- l'addition d'au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite et leurs combinaisons, de préférence le matériau E est choisi parmi silicium, lithium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium germanium et leurs combinaisons.

- [0056] Également, l'invention fournit une méthode de fabrication d'une anode au moyen d'une composition T selon l'invention. La méthode de fabrication d'une anode comprend :
- l'application sur un substrat d'au moins une composition T selon l'invention,
 - le séchage puis le calandrage du substrat enduit.
- [0057] De manière préférée selon l'invention, le calandrage est réalisé au moyen d'une presse, par exemple à une pression allant de 0,1 t/cm² à 2 t/cm², de préférence de 0,2 t/cm² à 1 t/cm².
- [0058] De manière avantageuse selon l'invention, le substrat ou collecteur de courant peut être sous la forme structurée d'une plaque, d'un film, d'un maillage, d'une mousse, d'une feuille, d'une tige ou d'une autre forme n'obérant pas significativement sa capacité à collecter le courant électrique. Généralement, le substrat est sous la forme d'une feuille, de préférence une feuille de cuivre métallique (Cu⁰) ou une feuille de nickel métallique (Ni⁰).
- [0059] De manière préférée, l'invention fournit une méthode de fabrication selon l'invention pour laquelle l'application est réalisée à un pH inférieur à 7 ou à un pH allant de 4 à 6,5. Également de manière préférée, l'invention fournit une méthode de fabrication selon l'invention pour laquelle l'application de la composition T sur le substrat est réalisée sur une surface métallique à une épaisseur après séchage et calandrage qui est inférieure à 500 µm, de préférence inférieure à 100 µm ou inférieure à 50 µm. Généralement selon l'invention, l'épaisseur de composition T après application sur le substrat, séchage et calandrage est supérieure à 5 µm. Selon l'invention, l'épaisseur de composition T après application sur le substrat, séchage et calandrage est mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1 µm à 1 000 µm, notamment de 20 µm à 30 µm. De manière particulièrement préférée, l'invention fournit une méthode de fabrication pour laquelle l'application de la composition T sur le substrat est homogène. Selon l'invention, l'application de la composition est homogène lorsque les particules de matériau E sont réparties régulièrement dans la couche. Selon l'invention, l'homogénéité est mesurée par contrôle visuel par observation directe à l'œil nu. Selon l'invention, l'application est homogène lorsqu'aucun agrégat n'est visible à la surface de la couche observée de face à la lumière du jour.
- [0060] De préférence lors de la fabrication d'une anode selon l'invention, au moins une des étapes d'application est mise en œuvre à un pH inférieur à 7, de préférence à un pH inférieur 5.
- [0061] La composition T selon l'invention est appliquée par une méthode connue en tant que telle. Elle peut être appliquée par pulvérisation, par laminage, par couchage, par héliogravure ou par tout autre moyen permettant d'appliquer une formulation aqueuse sur une surface.

- [0062] L'invention permet de fabriquer une anode au moyen de la composition T selon l'invention. Ainsi, l'invention fournit une anode préparée selon la méthode de fabrication selon l'invention.
- [0063] Selon l'invention, les caractéristiques particulières, avantageuses ou préférées de la composition T selon l'invention définissent des méthodes de préparation, des méthodes de fabrication et des anodes selon l'invention qui sont également particuliers, avantageux ou préférés.
- [0064] Les exemples qui suivent permettent d'illustrer les différents aspects de l'invention.
- [0065] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P1a selon l'invention :
- [0066] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 50g d'une solution aqueuse à 50% en poids de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate de sodium (monomère M1b) et 850g d'eau désionisée. On chauffe à 70°C. Puis, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,35g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 85°C durant 120 min. Après refroidissement à température ambiante, le pH est ajusté à 6,0 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant l'homopolymère P1a de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 177 000g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 12% en poids.
- [0067] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P1b selon l'invention :
- [0068] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 165g de styrène sulfonate de sodium (monomère M1a) dissout dans 310g d'eau désionisée. On chauffe à 85°C. Puis, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,7g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 90°C durant 90 min. Après refroidissement à température ambiante, le pH est ajusté à 8,5 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant l'homopolymère P1b de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 183 500g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 25% en poids.
- [0069] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P1c selon l'invention :
- [0070] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 247g de styrène sulfonate de sodium (monomère M1a) dissout dans 464g d'eau désionisée. On chauffe à 85°C. Puis, on coule en une seule fois une solution comprenant 2,2g de persulfate d'ammonium dans 16g d'eau désionisée. On maintient la température à 90°C durant 90 min. Après refroidissement à

température ambiante, le pH est ajusté à 8,5 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant l'homopolymère P1c de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 108 000g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 33% en poids.

[0071] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P1d selon l'invention :

[0072] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 50g d'isopropanol et 150g d'eau désionisée. On chauffe à reflux à 81°C. Puis, on coule en parallèle, au moyen de 2 pompes durant 120 min :

[0073] - une solution comprenant 20g de persulfate d'ammonium dans 30g d'eau désionisée,

[0074] - une solution comprenant 243g de styrène sulfonate de sodium (monomère M1a) et 566g d'eau désionisée.

[0075] Puis, on sépare l'isopropanol par distillation. Après refroidissement à température ambiante, on ajoute de l'eau désionisée puis le pH est ajusté à 8,3 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant l'homopolymère P1d de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 10 000g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 27% en poids.

[0076] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P2a selon l'invention :

[0077] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 50g d'une solution aqueuse à 50% en poids de 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonate de sodium (monomère M1b), 60g d'acide acrylique (monomère M3a), 15g d'acrylate d'éthyle (monomère M4a) et 805g d'eau désionisée. On chauffe à 70°C. Puis, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,35g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 85°C durant 60 min. À nouveau, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,35g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 85°C durant 60 min. Après refroidissement à température ambiante, le pH est ajusté à 6,0 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant le copolymère P2a de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 158 000g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 11,1% en poids.

[0078] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P2b selon l'invention :

[0079] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 75g d'acide acrylique (monomère M3a), 25g de styrène sulfonate de sodium (monomère M1a) et 805g d'eau désionisée. On chauffe à 70°C.

Puis, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,35g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 85°C durant 60 min. À nouveau, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,35g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 85°C durant 60 min. Après refroidissement à température ambiante, le pH est ajusté à 6,3 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant le copolymère P2b de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 181 000g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 11,3% en poids.

[0080] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P2c selon l'invention :

[0081] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 25g de styrène sulfonate de sodium (monomère M1a), 60g d'acide acrylique (monomère M3a), 15g d'acrylate d'éthyle (monomère M4a) et 830g d'eau désionisée. On chauffe à 70°C. Puis, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,35g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 85°C durant 60 min. À nouveau, on coule en une seule fois une solution comprenant 0,35g de persulfate d'ammonium dans 10g d'eau désionisée. On maintient la température à 85°C durant 60 min. Après refroidissement à température ambiante, le pH est ajusté à 5,8 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant le copolymère P2c de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 165 000g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 11,2% en poids.

[0082] Préparation et caractérisation d'un agent liant L comprenant le polymère P2d selon l'invention :

[0083] Dans un réacteur en verre de 1 L muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage par bain d'huile, on introduit 300g d'eau désionisée. On chauffe à 94°C. Puis, on coule en parallèle, au moyen de 2 pompes durant 120 min :

[0084] - une solution comprenant 8g de persulfate d'ammonium dans 50g d'eau désionisée,

[0085] - une solution comprenant 206g d'acide acrylique (monomère M3a), 36,4g de styrène sulfonate de sodium (monomère M1a) et 50g d'eau désionisée.

[0086] On maintient la température à 94°C durant 60 min. Après refroidissement à température ambiante, le pH est ajusté à 8,7 par addition d'une solution aqueuse de soude à 50% en poids. On obtient un agent liant L selon l'invention comprenant le copolymère P2d de masse moléculaire moyenne en poids, Mw mesurée par CES, de 26 800g/mole en solution aqueuse ayant une concentration de 38,5% en poids.

[0087] Préparation de compositions aqueuses T d'anode selon l'invention

[0088] Avec l'agent liant L comprenant le polymère P2a (11,1% en poids), sous agitation

durant 2 heures à 3 000 tour/min au moyen d'un agitateur équipé d'une roue de 40 mm, on prépare une composition aqueuse comprenant 5 % en poids sec de polymère P2a et 5% en poids sec de noir de carbone (Black C65 « Imerys »).

- [0089] Puis, dans un bécher en verre, sous agitation durant 1 heure à 4 500 tour/min au moyen d'un agitateur équipé d'une roue de 25 mm, on introduit 0,32g de cette composition aqueuse de noir de carbone et de polymère P2a, 1,2g de particules de silicium (SI-100 30-50 nm, « Get Nano Materials ») et de l'eau désionisée. On ajoute 6,32g d'un mélange de graphites (GHDR 92,5% en poids, SFG15L 5% en poids, KS6L 2,5% en poids, « Imerys ») et de l'eau désionisée. On maintient l'agitation durant 1 heure. On ajoute alors 0,4 g de latex liant styrène-butadiène (latex SNR BM-451B « Zeon », 40% en poids) et on agite durant 30 min à 500 tour/min. Les quantités d'eau ajoutées sont définies pour obtenir une composition aqueuse d'anode T2a selon l'invention dont la concentration finale en poids sec est de 44,6%.
- [0090] De manière analogue, on prépare les compositions aqueuses d'anode T2b à T2d selon l'invention dont la concentration finale est également de 44,6% en poids sec. Elles comprennent respectivement les agents liants L selon l'invention comprenant les copolymères P2b à P2d.
- [0091] Fabrication et caractérisation d'anodes selon l'invention
- [0092] Une feuille de cuivre de 100 µm d'épaisseur est enduite d'une épaisseur de 20 µm de composition T1a selon l'invention au moyen d'une barre d'application manuelle. On découpe des disques de 15 mm de diamètre au moyen d'une découpeuse de précision. Les disques enduits sont calandrés à 0,6 t/cm² au moyen d'une presse. Puis, on sèche les disques dans une étuve en augmentant progressivement la température jusqu'à 110°C sous vide pendant 18 heures.
- [0093] Après refroidissement à température ambiante, on évalue l'homogénéité de la couche par contrôle visuel : aucun agrégat ni aucune hétérogénéité de surface ne sont visibles à la surface de la couche observée de face à la lumière du jour.
- [0094] Puis, on mesure la densité de l'anode obtenue par pesage au moyen d'une balance puis on calcule sa porosité.
- [0095] De manière analogue, on prépare et on caractérise des anodes au moyen des compositions aqueuses d'anode T2b à T2d. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

[0096] [Tableaux1]

Polymère	Densité (g/cm ³)	Porosité (% vol.)
P2a	1,8	19
P2b	1,75	20
P2c	1,8	18
P2d	1,7	22

[0097] Les compositions aqueuses d'anode comprenant les agents liants selon l'invention permettent donc de préparer des anodes qui sont stables et qui possèdent une bonne adhérence des matériaux actifs sur la couche de cuivre. Les compositions d'anode selon l'invention permettent de préparer des anodes dont la couche est homogène. Ces anodes peuvent donc être aisément utilisées pour la fabrication de piles rechargeables ou batteries secondaires.

[0098] Fabrication et caractérisation de demi-piles comprenant des anodes selon l'invention

[0099] Dans une boîte à gants (« MBraun LabSta »r) maintenue sous atmosphère inerte (Ar, O₂ et H₂O < 0.5 ppm), on assemble l'électrolyte (« Solvionic » 1M, LiPF₆ dans un mélange ethylene carbonate-ethyl méthyl carbonate avec 2% de vinyl carbonate et 10% de fluoro éthylène carbonate), une anode selon l'invention, un disque de lithium prédécoupé (15,6 mm de diamètre et 0,25 mm d'épaisseur) puis un disque séparateur (« Whatman » GF/C 1822-849, 17 mm de diamètre, 0,26 mm d'épaisseur et 1,2 µm de taille de pores) ainsi qu'un disque séparateur (« Celgard » 2325 tri-couche PE/PP/PE) sur l'électrode de travail.

[0100] En chambre thermostatée à 25°C, on fait subir des cycles charge-décharge à la demi-pile incluant l'anode selon l'invention préparée avec la composition aqueuse d'anode T2a:

[0101] - 2 cycles: décharge C/7 jusqu'à 0,005 V avec coupure de C/100 puis charge de C/7 avec coupure de 1,0 V,

[0102] - 3 cycles: décharge C/5 jusqu'à 0,005 V avec coupure de C/50 puis charge de C/5 avec coupure de 1,0 V,

[0103] - 102 cycles: décharge 1C jusqu'à 0,005 V avec coupure de C/40 puis charge de 1C avec coupure de 1,0 V.

[0104] De manière analogue, on prépare et on caractérise des demi-piles incluant des anodes selon l'invention préparées avec les compositions aqueuses d'anode T2b à T2d. Pour chaque demi-pile, on détermine charge (*loading*), capacité, efficacité coulombienne initiale (ICE), efficacité coulombienne après 10 cycles puis après 20 cycles (CE10, CE20), rendement de cycle coulombien (*cycling Coulombic efficiency* - CCE1), rétention de capacité par rapport au premier cycle après 10 cycles puis après 20 cycles

(CR10, CR20). Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

[0105] [Tableaux2]

Polymère	Charge (mAh/cm ²)	Capacité (mAh/g)	ICE (%)	CE10 cycles (%)	CE20 cycles (%)	CCE1 (%)	CR10 cycles (%)	CR20 cycles (%)
P2a	3,05	743	88,1	98,80	99,01	74,7	99,62	99,76
P2b	3,15	774	88,1	98,78	98,92	74,6	99,77	99,80
P2c	3,06	754	88,3	98,82	99,02	76,0	99,68	99,77
P2d	3,15	771	87,7	98,70	98,84	73,8	99,53	99,67

[0106] Les agents liants selon l'invention permettent de préparer des compositions aqueuses d'anode très efficaces pour obtenir des anodes et des piles à haute concentration en silicium et dont les propriétés électrochimiques sont particulièrement intéressantes.

Revendications

- [Revendication 1] Composition aqueuse T d'anode comprenant :
- * au moins un agent liant L comprenant au moins un polymère hydrosoluble P, préparé en présence d'au moins un composé initiateur, par une réaction de polymérisation d'au moins un monomère organosoufré M et
 - * au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite, des particules de silicium et leurs combinaisons.
- [Revendication 2] Composition T selon la revendication 1 pour laquelle le monomère M est choisi parmi un monomère sulfoné M1, un monomère sulfaté M2, et leurs combinaisons, ou pour laquelle seul le monomère M est mis en œuvre lors de la préparation du polymère P ; de préférence, le monomère organosoufré M est choisi parmi acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique (AMPS), acide allyl-sulfonique, alkylènesulfonates, alkylènearylsulfonates notamment le styrène-sulfonate, vinyl-sulfonate, méthallyl-sulfonate, allyl-sulfonate, méthallyl-sulfate, allyl-sulfate, 2-sulfoethyl méthacrylate, acide 3-allyloxy-2-hydroxy-1-propanesulfonique, 3 sulfopropyl méthacrylate, leurs sels et leurs combinaisons.
- [Revendication 3] Composition T selon l'une des revendications 1 ou 2 pour laquelle :
- le monomère M est combiné à au moins un autre monomère anionique M3 choisi parmi acide acrylique, acide méthacrylique, un sel d'acide acrylique, un sel d'acide méthacrylique, acide maléique, un sel d'acide maléique, acide itaconique, un sel d'acide itaconique, acide crotonique, un sel d'acide crotonique, un oligomère d'acide acrylique et leurs combinaisons, ou
 - le monomère M est combiné à au moins un autre monomère non-ionique M4 choisi parmi acétate de vinyl, un ester en C₁-C₈ d'un composé dérivé d'un acide choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide itaconique et l'acide crotonique, (par exemple méthacrylate d'ethyl, méthacrylate de methyl, méthacrylate de butyl, acrylate d'ethyl, acrylate de methyl, acrylate de butyl), hydroxyethylméthacrylate, hydroxyethylacrylate, hydroxypropylméthacrylate, hydroxypropylacrylate, un monomère aminé (par exemple acrylonitrile, méthacrylamide, acrylamide, vinyl-lactame), styrène et leurs combinaisons, ou

- le monomère M est combiné à au moins un autre monomère réticulant M5, de préférence un monomère M5 comprenant au moins 2 groupements éthyléniques polymérisables, de préférence un monomère M5 choisi parmi monomères aromatiques polyvinyliques (par exemple divinylbenzène, et diallyle phtalate) ; éthers polyalcényliques (par exemple triallyl pentaérythritol, diallyl pentaérythritol, diallyl saccharose, octaallyl sucrose, triméthylolpropane diallyl ether); esters polyinsaturés de polyalcools ou esters polyinsaturés de polyacides (par exemple triméthylolpropane tri(méth)acrylate, triméthylolpropane, di(méth)acrylates de polyéthylèneglycol) ; esters diacryliques, esters diméthacryliques dérivés de polyols notamment choisis parmi pentaérythritol, sorbitol, saccharose; naphthalène divinyle, trivinylbenzène, 1,2,4-trivinylcyclohexane, triallyl pentaérythritol, pentaérythritol diallylique, saccharose diallylique, éther diallylique de triméthylolpropane, di(méth)acrylate de 1,6-hexanediol, allyl(méth)acrylate, diallyle itaconate, diallyle fumarate, diallyle maléate, diméthacrylate de butanediol, di(méth)acrylate d'éthylène, poly(éthylène glycol) di(méth)acrylate, triméthylolpropane tri(méth)acrylate, méthylènebis(méth)acrylamide, triallylcyanurates, phtalate de diallyle, divinylbenzène ; diallyle phtalate (DAP); diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA); méthylène bis acrylamide (MBA); divinylbenzène (DVB); bicyclopentenloxyethyl-methacrylate (FRA) ; triméthylol propane triallyl ether (APE) et leurs combinaisons, ou

- le polymère P est préparé à partir

- de 2 % en poids à 100 % en poids, de préférence de 2 % en poids à 95 % en poids, de monomère M, de préférence un monomère M choisi parmi monomère M1, monomère M2 et leurs combinaisons, et

- de 0 à 98 % en poids, de préférence de 5 % en poids à 98 % en poids, d'un autre monomère, différent du monomère M, de préférence un autre monomère choisi parmi monomère M3, monomère M4 et leurs combinaisons, ou

- le polymère P est préparé en présence d'au moins un composé initiateur choisi parmi un peroxyde (par exemple peroxyde d'hydrogène), un hydroperoxyde (par exemple hydroperoxyde de *tert* - butyl), un persulfate (par exemple persulfate de sodium, persulfate d'ammonium, persulfate de potassium), leurs combinaisons et leurs associations avec un sel métallique, de préférence un sel métallique choisi

parmi un sel de fer (par exemple Fe II ou Fe III), un sel de cuivre (par exemple Cu I ou Cu II) et leurs combinaisons, ou

- le polymère P est préparé en présence d'un agent de transfert de chaîne, de préférence en présence d'un composé choisi parmi alcool isopropylique, mercaptan, dodécyl-mercaptan, acide phosphoreux, phosphite, acide hypophosphoreux, hypophosphite, bisulfite, un iodure d'alkyle, un bromure d'alkyle et leurs combinaisons, ou

- le polymère P est non-neutralisé ou le polymère P est partiellement ou totalement neutralisé, de préférence neutralisé au moyen d'au moins un composé choisi parmi NaOH, KOH, LiOH, dérivés ammonium, ammoniac, ammoniaque, amine primaire, amine secondaire, CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et leurs combinaisons, ou

- le pH du polymère P est inférieur à 12 ou inférieur à 11 ou bien va de 2 à 12 ou de 5 à 11, ou

- le pKa du polymère P est inférieur à 3,5 ou bien va de 1,5 à 2,5.

[Revendication 4] Composition T selon l'une des revendications 1 à 3 pour laquelle :

- le polymère P a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) inférieure à 1 000 000 g/mol, de préférence inférieure à 800 000 g/mol, inférieure à 500 000 g/mol, plus préférentiellement inférieure à 300 000 g/mol ou inférieure à 50 000 g/mol, ou

- le polymère P a une masse moléculaire moyenne en poids Mw (mesurée par CES) supérieure à 2 000 g/mol ou supérieure à 5 000 g/mol.

[Revendication 5] Composition T selon l'une des revendications 1 à 4 comprenant au moins un agent liant L choisi parmi homopolymères P1, copolymères P2 et leurs combinaisons.

[Revendication 6] Composition T selon l'une des revendications 1 à 5 comprenant au moins un acide organique ou un acide minéral, de préférence un acide choisi parmi acide sulfurique, acide phosphorique, acide phosphoreux, acide hypophosphoreux, acide acétique et leurs combinaisons.

[Revendication 7] Composition T selon l'une des revendications 1 à 6 pour laquelle le matériau E est choisi parmi silicium, lithium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium germanium et leurs combinaisons.

[Revendication 8] Composition T selon l'une des revendications 1 à 7 ne comprenant aucun autre agent liant ou comprenant également au moins un autre

agent liant, différent de l'agent L, de préférence un autre agent liant choisi parmi un polymère (meth)acrylique, un polymère peigne, carboxyméthylcellulose, hydroxyéthylcellulose, hydroxyméthylcellulose, alginate, polymère styrène-butadiène, poly(allylamine, HCl), amilopectine et leurs combinaisons.

- [Revendication 9] Composition T selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant également du polyéthylène, un composé liant fluoré, par exemple un composé choisi parmi fluorure de polyvinylidène (PVDF), poly(vinyl-pyrrolidone), polytétrafluoroéthylène (PTFE), chlorotrifluoroéthylène (ECTFE), polyéthylène tétrafluoroéthylène (ETFE), éthylène-propylène fluoré (FEP), perfluoro-alcoxy (PFA), polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), fluoracrylates, fluorosilicones et leurs combinaisons.
- [Revendication 10] Composition T selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant :
- * de 0,5% à 15% en poids sec d'agent liant, notamment d'agent liant L, et
 - * de 85% à 99,5% en poids sec de matériau E,
- par rapport à la quantité totale en poids d'agent liant et de matériau.
- [Revendication 11] Méthode de préparation d'une composition aqueuse T selon les revendications 1 à 10, comprenant :
- la préparation d'un agent liant L l'une des revendications 1 à 6,
 - l'addition d'au moins un matériau E choisi parmi des fibres métalliques, des particules métalliques, des fibres de carbone graphite, des particules de carbone graphite et leurs combinaisons, de préférence le matériau E est choisi parmi silicium, lithium, carbone graphite ou graphitique, carbone hexagonal, carbone rhomboédrique et leurs combinaisons, éventuellement dopé par au moins un élément, de préférence choisi parmi lithium germanium et leurs combinaisons.
- [Revendication 12] Méthode de fabrication d'une anode comprenant :
- l'application sur un substrat d'au moins une composition T selon l'une des revendications 1 à 10,
 - le séchage puis le calandrage du substrat enduit.
- [Revendication 13] Méthode de fabrication selon la revendication 12 pour laquelle
- l'application est réalisée à un pH inférieur à 7 ou à un pH allant de 4 à 6,5, ou
 - l'application de la composition T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1 μm à 1 000 μm qui est inférieure à

500 μm , de préférence inférieure à 100 μm ou inférieure à 20 μm , ou
- l'application de la composition T sur le substrat est réalisée à une épaisseur après séchage et calandrage, mesurée au moyen d'une jauge d'épaisseur de revêtement de 1 μm à 1 000 μm , qui est supérieure à 5 μm , ou
- l'application de la composition T sur le substrat est homogène.

[Revendication 14] Anode préparée selon la méthode de fabrication selon l'une des revendications 12 ou 13.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 911182
FR 2208066

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	EP 3 214 676 A1 (ZEON CORP [JP]) 6 septembre 2017 (2017-09-06) * exemple de produit 9; alinéas [0180], [0190], [0197]; exemple 17; tableau 2 * -----	1-3, 5, 7, 8, 10-12, 14	C09J141/00 C08F28/02 H01M4/62
X	WO 2014/024937 A1 (ZEON CORP [JP]) 13 février 2014 (2014-02-13) * préparation 1-2 et 1-3 et 1-4; exemple 1; tableau 2 * -----	1-5, 7, 8, 10-14 6, 9	
Y	WO 2015/008626 A1 (JSR CORP [JP]) 22 janvier 2015 (2015-01-22) * paragraphe (2.1.2.4); alinéa [0106] * -----	6	
Y	KR 2021 0064944 A (UNIV YONSEI IACF [KR]) 3 juin 2021 (2021-06-03) * revendication 4 * -----	9	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C08F C09J H01M C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 février 2023		Jegou, Gwénaëlle	
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 2208066 FA 911182**

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 **08-02-2023**
 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
EP 3214676 A1	06-09-2017	CN	107078299 A	18-08-2017
		EP	3214676 A1	06-09-2017
		HU	E043593 T2	28-08-2019
		JP	6729385 B2	22-07-2020
		JP	WO2016067633 A1	10-08-2017
		KR	20170078623 A	07-07-2017
		PL	3214676 T3	30-08-2019
		US	2017244095 A1	24-08-2017
		WO	2016067633 A1	06-05-2016

WO 2014024937 A1	13-02-2014	CN	104272508 A	07-01-2015
		JP	6168058 B2	26-07-2017
		JP	WO2014024937 A1	25-07-2016
		KR	20150044839 A	27-04-2015
		WO	2014024937 A1	13-02-2014

WO 2015008626 A1	22-01-2015	CN	105378989 A	02-03-2016
		JP	WO2015008626 A1	02-03-2017
		KR	20160033692 A	28-03-2016
		WO	2015008626 A1	22-01-2015

KR 20210064944 A	03-06-2021	AUCUN		
