

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 23.09.10.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 30.03.12 Bulletin 12/13.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme
— FR.

⑦② Inventeur(s) : PLEE DOMINIQUE et HIDALGO
MANUEL.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET PLASSERAUD.

⑤④ MATERIAU COMPOSITE ET UTILISATION POUR LA FABRICATION D'UNE ELECTRODE.

⑤⑦ La présente invention concerne un matériau compo-
site, son procédé de fabrication et son utilisation pour la fabri-
cation d'une électrode, en particulier une électrode négative
de batterie lithium-ion, ainsi qu'un procédé de fabrication de
ladite électrode, ladite électrode et son utilisation pour la fa-
brication d'une batterie lithium-ion.

Le matériau composite renferme: a) au moins une char-
ge conductrice carbonée; b) au moins un liant polymère; c)
au moins un matériau supra-moléculaire à propriétés
élastomères; et d) au moins un composé d'insertion du li-
thium.



**MATERIAU COMPOSITE ET UTILISATION POUR LA
FABRICATION D'UNE ÉLECTRODE**

La présente invention concerne un matériau
5 composite, son procédé de fabrication et son utilisation
pour la fabrication d'une électrode, en particulier une
électrode négative de batterie lithium-ion, ainsi qu'un
procédé de fabrication de ladite électrode, ladite
électrode et son utilisation pour la fabrication d'une
10 batterie lithium-ion.

L'accroissement des produits électroniques portables
tels que les téléphones et ordinateurs portables, les
caméscopes et les lecteurs mp3, a participé à l'expansion
15 croissante du marché des batteries, et plus
particulièrement des batteries lithium-ion.

Comme les autres accumulateurs, les batteries
lithium-ion sont définies par trois grandeurs
20 théoriques :

- leur densité d'énergie massique, exprimée en Wh/kg
qui correspond à la quantité d'énergie stockée par unité
de masse, laquelle est nettement supérieure à celle des
accumulateurs Ni-Cd ou Ni-MH,
- 25 - leur densité de puissance massique, exprimée en
W/kg, qui représente la puissance que peut délivrer
l'unité de masse,
- leur cyclabilité, exprimée en nombre de cycles,
qui caractérise leur durée de vie, c'est-à-dire le nombre
30 de fois où elles peuvent restituer un niveau d'énergie
supérieur à 80% de leur énergie nominale (qui est
généralement la valeur seuil pour des applications
portables).

Une batterie Li-ion comprend au moins une électrode négative couplée à un collecteur de courant en cuivre, une électrode positive couplée avec un collecteur de courant en aluminium, un séparateur, et un électrolyte.

5 L'électrolyte est constitué d'un sel de lithium, généralement l'hexafluorophosphate de lithium, mélangé à un solvant qui est par exemple un mélange de carbonates organiques, choisis pour optimiser le transport et la dissociation des ions. Une constante diélectrique élevée

10 favorise la dissociation des ions, et donc, le nombre d'ions disponibles dans un volume donné, alors qu'une faible viscosité est favorable à la diffusion ionique qui joue un rôle essentiel, entre autres paramètres, dans les vitesses de charge et décharge du système

15 électrochimique.

Une électrode comprend généralement au moins un collecteur de courant sur lequel est déposé un matériau composite qui est constitué par :

20 - un matériau dit actif (car il présente une activité électrochimique vis-à-vis du lithium), qui peut être un oxyde de métal de transition, au niveau de l'électrode positive, ou encore du graphite, au niveau de l'électrode négative,

25 - un polymère liant qui assure la tenue mécanique de l'électrode et l'adhésion du matériau composite sur le collecteur de courant et qui est généralement un copolymère du fluorure de vinylidène pour l'électrode positive et des liants à base aqueuse, de type

30 carboxyméthylcellulose ou des latex styrène-butadiène, pour l'électrode négative,

- un additif conducteur électronique qui est généralement le noir de carbone Super P ou le noir

d'acétylène ou des nanotubes de carbone, dont le rôle est d'améliorer le transport des électrons jusqu'au matériau actif d'électrode.

5 Lors de la charge, le lithium s'insère dans le matériau actif d'électrode négative et sa concentration est maintenue constante dans le solvant par la désintercalation d'une quantité équivalente du matériau actif de l'électrode positive. L'insertion dans
10 l'électrode négative se traduit par une réduction du lithium et il faut donc apporter, via un circuit extérieur, les électrons à cette électrode, en provenance de l'électrode positive. A la décharge, les réactions inverses ont lieu.

15 Depuis l'émergence des batteries lithium-ion, plusieurs générations d'électrodes positives et négatives ont successivement fait leur apparition. Dans le cas des électrodes négatives, le matériau le plus utilisé est le
20 graphite du fait d'une durée de vie élevée due à la formation d'une couche protectrice au cours des premiers cycles de cyclage. La capacité d'insertion maximale théorique réversible du graphite est de 372mAh/g.

25 Pour améliorer cette capacité d'insertion, et ainsi la densité d'énergie de la batterie, plusieurs travaux ont été ou sont menés sur divers matériaux tel que le carbone à fort facteur de forme ou encore les métaux qui peuvent former des alliages avec le lithium.

30 Il a ainsi été mis en évidence dans de précédentes études que le fait de substituer le noir de carbone ou le noir d'acétylène par des nanotubes de carbone (NTC), ou

bien d'ajouter des NTC à de tels additifs conducteurs, présente de nombreux avantages : augmentation de la conductivité électrique, meilleure intégration autour des particules de matière active, bonnes propriétés
5 mécaniques intrinsèques, capacité à former un réseau électrique mieux connecté dans la masse de l'électrode et entre le collecteur métallique et la matière active, bon maintien de la capacité en cyclage dans le matériau composite d'électrode.

10

Par ailleurs, il a été démontré que la substitution du graphite constituant l'électrode négative par de l'étain ou du silicium, susceptibles de former des alliages avec le lithium, permettait l'obtention de
15 capacités d'insertion nettement supérieures à celles que l'on atteint avec le graphite.

20

On sait toutefois que la difficulté principale au développement de ces matériaux réside dans la forte expansion volumique lors de la lithiation, qui provoque des pertes de cohésion des électrodes et des pertes de contact électrique au cours des cyclages, conduisant à une baisse importante des performances.

25

Il s'ensuit que les oxydes métalliques qui peuvent également être utilisés comme électrode négative pour batteries Li-ion (SiO_2 , SnO , SnO_2 ,...) présentent une durée de vie très limitée. Pour pallier ce problème, plusieurs idées ont été avancées, comme l'utilisation de particules
30 de taille nanométrique ou encore la mise au point de composites carbone-étain ou carbone-oxyde d'étain.

A cet égard, l'article de J. Xie et al, « *Synthesis and Characterization of High surface area tin oxide/functionalized carbon nanotubes composites as anode materials* », dans Materials Chemistry and Physics, 91, 5 (2005), 274-280, présente une voie de synthèse dans laquelle on réduit en phase aqueuse, au moyen d'urée, du tétrachlorure d'étain en présence de nanotubes de carbone préalablement oxydés par du permanganate en surface. La suspension contenant les nanotubes est dispersée à l'aide 10 d'ultrasons. L'urée est ensuite ajoutée. Plusieurs traitements thermiques se succèdent dont le dernier consiste à placer le matériau dans un four à 600°C. Les composites résultants montrent la présence de petites particules déposées sur les nanotubes, de taille comprise 15 entre 10 et 20 nm. Un grand nombre de ces particules n'est pas sur la surface des nanotubes, mais sous forme d'agrégats et est par conséquent peu efficace. De plus l'utilisation comme matériau d'électrode négative est seulement suggérée sans preuve expérimentale permettant 20 d'attester des résultats produits en termes de tenue au cyclage et de capacité.

Un autre article de L. Yuan et al, intitulé « *Nano-structured SnO₂-carbon composite obtained by in-situ spray pyrolysis method as anodes in lithium batteries* », 25 J. of Power Sources, 146, (2005), 180-184, décrit la préparation de nanoparticules de SnO₂ de 5-15 nm, distribuées dans une matrice carbonée synthétisée par pyrolyse d'une solution atomisée de sucre et de SnCl₂. 30 Contrairement à l'exemple précédent, des expériences d'électrochimie ont été effectuées. La capacité de décharge initiale est de 600 mAh/g, ce qui montre qu'il y a une forte irréversibilité au départ. De plus, la courbe

de capacité de décharge en fonction du nombre de cycles montre une décroissance d'autant moins marquée que le ratio carbone/carbone + SnO_2 est élevé. Corrélativement, cela signifie aussi que l'électrode a une capacité globale plus faible.

Cette solution n'est donc pas satisfaisante non plus, car elle ne permet pas de combiner à la fois une bonne tenue au cyclage et une forte capacité.

Parmi les autres publications décrivant une combinaison de SnO_2 et de nanotubes de carbone, on peut citer :

- la publication de Zhanhong Yang et al, intitulée "*Lithium insertion into the composites of acid-oxidized carbon nanotubes and tin oxide*" Materials Letters 61 (2007) 3103-3105, qui décrit un mélange de 20% en poids de SnO_2 et de 80% en poids de nanotubes de carbone, utilisé pour la préparation d'électrodes. Le SnO_2 utilisé dans cette étude a été préparé à haute température (1000°C). La capacité obtenue pour ce matériau ne dépasse pas 130mAh/g,

- la publication J.-H. Ahn, et al, intitulée "*Structural modification of carbon nanotubes by various ball milling*", Journal of Alloys and Compounds 434-435 (2007) 428-432, qui décrit la préparation de composites NTC- SnO_2 . La méthode de synthèse utilisée consiste à traiter à haute température (600°C) les mélanges NTC- SnO_2 obtenus par l'imprégnation de deux types de NTC (NTC à bouts ouverts et NTC à bouts fermés) dans une solution acide d'étain ($\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$). La capacité en décharge, obtenue pour le composite à base de NTC à bouts ouverts, est inférieure à 600 mAh/g,

- la publication de Guimin, An, et al, intitulée
"SnO₂/carbon nanotube nanocomposites synthesized in
supercritical fluids: highly efficient materials for use
as a chemical sensor and as the anode of a Lithium-ion
5 Battery", Nanotechnology 18 (2007) 435707, qui décrit des
composites préparés par voie hydrothermale. Ces matériaux
comportent en poids, 40% de SnO₂ et 60% de NTC. La
capacité obtenue après 30 cycles, ne dépasse pas
400mAh/g,

10 - la publication de Wei, R et al. intitulée
« Preparation of carbon fiber/ SnO₂ core-shell structure
by surface modification and precipitation process in
aqueous solution » août 2008, J. of Alloys and Compounds,
461, (2008), L1-L4, qui décrit un procédé de recouvrement
15 de fibres de carbone avec de l'oxyde d'étain. Le procédé
consiste à réaliser un nettoyage des fibres de carbone à
l'acétone puis un traitement avec une solution hydro-
alcoolique d'acide nitrique pour obtenir des fonctions
COOH ou OH en surface. Le mélange est agité et d'autres
20 étapes d'agitation, de rajout d'ammoniac, de lavage à
l'eau distillée puis avec de l'éthanol ainsi qu'un
séchage sont enchaînées,

- la publication de mars 2003 de Wei-Qiang Han et
al, intitulée « Coating single-walled carbon nanotubes
25 with tin oxide », Nanoletters, Vol. 3, n°5, p.681-683
(2003). Ce document décrit un procédé de dépôt d'oxyde
d'étain sur des nanotubes de carbone mono-parois,
consistant à nettoyer les surfaces des nanotubes de
carbone dans un bain d'acide à 40% et à une température
30 de 120°C pendant 1h. Les nanotubes sont ensuite rincés à
l'eau distillée puis traités avec une solution aqueuse
acide de chlorure d'étain, en présence d'ultrasons, avant
d'être rincés puis filtrés.

Il est entendu que, dans toutes ces publications, les auteurs expriment toujours la capacité par rapport à l'étain contenu dans le composite. Or, c'est la capacité de l'électrode qui importe dans l'application batterie. On notera aussi que la stabilité s'améliore généralement au fur et à mesure que la proportion d'étain ou de silicium dans le composite diminue, mais cette diminution s'accompagne aussi d'une baisse de la capacité.

10

Des études analogues à celles précitées ont été menées afin d'augmenter la tenue au cyclage des électrodes négatives à base de silicium. Ainsi, Beatti, S.D, et al, dans J. Electrochem.Soc, (2008), 155 (2), ont montré qu'on peut accommoder les variations volumiques pour des compositions limitées en silicium sans procédure complexe à mettre en œuvre. Néanmoins, la cyclabilité n'est fournie que sur 12 cycles.

20

Des composites nanotubes-silicium ont par ailleurs été décrits dans US 2010/092868. Leur procédé d'obtention consiste à soumettre des particules de silicium micrométrique à du cuivre sous agitation mécanique, puis à traiter le produit de l'opération par du propylène à 700°C de façon à déposer des nanotubes en surface des particules de silicium. Après ajout de CMC (carboxy méthyl cellulose), de latex SBR et d'additif conducteur, les auteurs ont fabriqué une demi-batterie et ont constaté une capacité de 450 mAh/g pendant les dix premiers cycles contre 300 mAh/g pour l'expérience de référence, menée sur du silicium nanométrique non recouvert de nanotubes. Néanmoins, après 30 cycles, les

30

deux courbes se rejoignent à 250 mAh/g et décroissent ensuite.

5 Dans tous ces exemples, la complexité des procédés est frappante : tous font appel à des transformations physiques longues et coûteuses ou à des procédés chimiques mettant en oeuvre des solutions acides et/ou oxydantes, voire parfois à des milieux supercritiques. Dans certains cas, il est évident que le rendement en 10 espèce active déposée est loin des 100% et que le reste se retrouve dans les effluents.

De plus, il est admis que les résultats sont globalement meilleurs avec du silicium nanométrique. 15 Cependant, celui-ci est plus difficile à utiliser et nettement plus coûteux que le silicium micrométrique.

Il subsiste ainsi le besoin de disposer d'un procédé simple permettant la fabrication d'une électrode à base 20 de matériau composite qui présente une bonne tenue au cyclage lui assurant une longue durée de vie, ainsi que de bonnes propriétés électrochimiques, en particulier une capacité élevée et réversible d'insertion du lithium et une bonne conductivité électronique.

25 La Demanderesse a découvert que ce problème pouvait être résolu en associant au matériau constitutif de l'électrode négative un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères. Sans vouloir être lié par cette 30 théorie, on pense que son association avec le liant utilisé dans la fabrication de l'électrode, les charges conductrices carbonées et le composé d'insertion du lithium, permet de réparer les décohésions qui se

produisent au cours des cyclages, dans la mesure où ce polymère est susceptible de créer un réseau tridimensionnel à base de liaisons hydrogène et de développer également ces liaisons hydrogène avec le silicium, notamment. Ces liaisons se rompent généralement par sollicitation mécanique et au-dessus de 180-200°C mais peuvent se reformer dès que la contrainte mécanique cesse et/ou la température baisse.

La présente invention porte par conséquent sur un matériau composite comprenant :

- a) au moins une charge conductrice carbonée ;
- b) au moins un liant polymère ;
- c) au moins un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères ;
- d) au moins un composé d'insertion du lithium.

Ce matériau composite présente une capacité d'insertion initiale supérieure à 600 mAh/g, de préférence supérieure à 700 mAh/g ou même supérieure à 800 mAh/g voire supérieure à 900 mAh/g. En outre, sa tenue en cyclage est d'au moins 300 cycles, par exemple d'au moins 400 cycles, ou même d'au moins 500 cycles, voire d'au moins 600 cycles.

Les différents constituants du matériau composite selon l'invention seront à présents décrits en détail.

Charge conductrice carbonée

Dans la suite de cette description, on désigne par cette expression des particules d'au moins une charge conductrice choisie parmi les nanotubes de carbone, les

nanofibres de carbone, le noir de carbone et le noir d'acétylène, ainsi que leurs mélanges en toutes proportions. On préfère dans cette invention utiliser un mélange de nanofibres et de nanotubes de carbone.

5

Les nanofibres de carbone sont, comme les nanotubes de carbone, des nanofilaments produits par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD) à partir d'une source carbonée qui est décomposée sur un catalyseur comportant un métal de transition (Fe, Ni, Co, Cu), en présence d'hydrogène, à des températures de 500 à 1200°C. Toutefois, ces deux charges carbonées se différencient par leur structure (*I. MARTIN-GULLON et al., Carbon* **44** (2006) 1572-1580). En effet, les nanotubes de carbone sont constitués d'un ou
10 plusieurs feuillets de graphène enroulés de manière concentrique autour de l'axe de la fibre pour former un cylindre ayant un diamètre de 10 à 100 nm. Au contraire, les nanofibres de carbone se composent de zones graphitiques plus ou moins organisées (ou empilements turbostratiques) dont les plans sont inclinés à des
15 angles variables par rapport à l'axe de la fibre. Ces empilements peuvent prendre la forme de plaquettes, d'arêtes de poisson ou de coupelles empilées pour former des structures ayant un diamètre allant généralement de
20 100 nm à 500 nm voire plus. Dans la présente invention, on préfère utiliser des nanofibres de carbone ayant un diamètre de 100 à 200 nm, par exemple d'environ 150 nm (VGCF[®] de SHOWA DENKO), et avantageusement une longueur de 100 à 200 µm.

25
30

Par ailleurs, le noir de carbone est un matériau carboné colloïdal fabriqué industriellement par combustion incomplète de produits pétroliers lourds, qui

se présente sous forme de sphères de carbone et d'agrégats de ces sphères et dont les dimensions sont généralement comprises entre 10 et 1000 nm.

5 Les nanotubes de carbone entrant dans la composition du matériau composite selon l'invention peuvent être du type monoparoi, à double paroi ou à parois multiples. Les nanotubes à double paroi peuvent notamment être préparés
10 comme décrit par FLAHAUT et al dans *Chem. Com.* (2003), 1442. Les nanotubes à parois multiples peuvent de leur côté être préparés comme décrit dans le document WO 03/02456.

Les nanotubes ont habituellement un diamètre moyen
15 allant de 0,1 à 100 nm, de préférence de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de 0,1 à 10 μm . Leur rapport longueur/diamètre est de préférence supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Leur surface spécifique est
20 par exemple comprise entre 100 et 300 m^2/g , avantageusement entre 200 et 300 m^2/g , et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,05 et 0,5 g/cm^3 et plus préférentiellement entre 0,1 et 0,2 g/cm^3 . Les nanotubes multiparois peuvent par exemple comprendre
25 de 5 à 15 feuillets (ou parois) et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets. Ces nanotubes peuvent ou non être traités.

Un exemple de nanotubes de carbone bruts est
30 notamment disponible dans le commerce auprès de la société ARKEMA sous la dénomination commerciale Graphistrength® C100.

Ces nanotubes peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés, avant leur mise en œuvre dans le procédé selon l'invention.

5 Le broyage des nanotubes peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en œuvre dans des appareils tels que broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou tout autre système de broyage susceptible
10 de réduire la taille du réseau enchevêtré de nanotubes. On préfère que cette étape de broyage soit pratiquée selon une technique de broyage par jet de gaz et en particulier dans un broyeur à jet d'air.

15 La purification des nanotubes bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles, provenant de leur procédé de préparation. Le rapport pondéral des
20 nanotubes à l'acide sulfurique peut notamment être compris entre 1 :2 et 1 :3. L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement être suivie
25 d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes purifiés. Les nanotubes peuvent en variante être purifiés par traitement thermique à haute température, typiquement supérieur à 1000°C.

30 L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium renfermant de 0,5 à 15% en poids de NaOCl et de préférence de 1 à 10% en poids de NaOCl,

par exemple dans un rapport pondéral des nanotubes à l'hypochlorite de sodium allant de 1:0,1 à 1:1. L'oxydation est avantageusement réalisée à une température inférieure à 60°C et de préférence à
5 température ambiante, pendant une durée allant de quelques minutes à 24 heures. Cette opération d'oxydation peut avantageusement être suivie d'étapes de filtration et/ou centrifugation, lavage et séchage des nanotubes oxydés.

10

On utilise de préférence dans la présente invention des nanotubes bruts éventuellement broyés, c'est-à-dire des nanotubes qui ne sont ni oxydés ni purifiés ni fonctionnalisés et n'ont subi aucun autre traitement
15 chimique et/ou thermique.

Les charges carbonées peuvent représenter de 5 à 30% du poids du matériau composite selon l'invention.

20

Liant polymère

On désigne par cette expression tout liant polymère classiquement utilisé dans la fabrication d'électrodes négatives.

25

Le liant polymère utilisé dans la présente invention est choisi avantageusement dans le groupe constitué par les polysaccharides, les polysaccharides modifiés, les polyéthers, les polyesters, les polymères acryliques, les
30 polycarbonates, les polyimines, les polyamides, les polyacrylamides, les polyuréthanes, les polyépoxydes, les polyphosphazènes, les polysulfones, les polymères halogénés, les caoutchoucs naturels, les élastomères

fonctionnalisés ou non, notamment les élastomères à base de styrène, butadiène et/ou isoprène, et leurs mélanges. Ces liants polymériques peuvent être utilisés sous forme solide ou sous forme de solution ou de dispersion liquide
5 (type latex) ou encore sous forme de solution supercritique.

De façon préférée, le liant polymère est choisi dans le groupe constitué par les polysaccharides modifiés, en
10 particulier les celluloses modifiées, plus particulièrement la carboxyméthylcellulose.

Matériau supramoléculaire

15 Le troisième constituant du matériau composite selon l'invention est un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères.

Par « matériau supramoléculaire », on entend un
20 matériau comprenant des molécules associées les unes aux autres au moins par des liaisons physiques non covalentes, et de ce fait réversibles, telles que des liaisons hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes, en particulier des liaisons hydrogène, et éventuellement
25 aussi par des liaisons chimiques covalentes formant des ponts de réticulation. Pour assurer les liaisons hydrogène précitées, ce matériau comporte en particulier des groupes associatifs. Par "groupes associatifs", on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux
30 autres par des liaisons hydrogène, avantageusement par 1 à 6 liaisons hydrogène. Des exemples de groupes associatifs utilisables selon l'invention sont les hétérocycles azotés tels que les groupes imidazolidonyle,

triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle, le groupe imidazolidonyle étant préféré.

Par « élastomère », on entend que le matériau est capable, à température ambiante, de pouvoir être soumis à une déformation uniaxiale, avantageusement d'au moins 20% pendant 15 minutes, puis de recouvrer, une fois la contrainte relâchée, sa dimension initiale, avec une déformation rémanente inférieure à 5% de sa dimension initiale. Ce matériau peut en outre éventuellement être « auto-cicatrisant », c'est-à-dire capable, une fois coupé, déchiré ou rayé, de se réparer par simple remise en contact des surfaces fracturées sans nécessité de chauffer ni d'appliquer une pression importante ni d'effectuer une quelconque réaction chimique, le matériau ainsi réparé conservant des propriétés élastomères.

Selon une première forme d'exécution de l'invention, le matériau supramoléculaire n'est constitué que de molécules associées les unes aux autres par des liaisons physiques.

Un matériau supramoléculaire élastomère de ce type est par exemple décrit dans le document WO 2006/087475. Il comprend des molécules renfermant au moins trois groupes fonctionnels associatifs, susceptibles de former plusieurs liaisons physiques et qui peuvent être obtenus en faisant réagir de l'urée sur le produit de la réaction d'une polyamine avec des triacides. Ce matériau renferme des triacides reliés de façon covalente, via des fonctions amide, à des jonctions intermédiaires et/ou à des terminaisons, constituées du produit de la réaction de la polyamine avec l'urée et qui contiennent donc de

nombreux groupes associatifs, c'est-à-dire renfermant des fonctions N-H et C=O susceptibles de s'associer les unes aux autres par des liaisons hydrogène. La publication de P. CORDIER, L. LEIBLER, F. TOURNILHAC et C. SOULIE-
5 ZIAKOVIC dans *Nature*, 451, 977 (2008) mentionne qu'un polymère synthétisé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2006/087475 comporte des terminaisons amidoéthyl-imidazolidone et des jonctions di(amidoéthyl)urée et diamidotétraéthyl triurée.

10

Un autre matériau supramoléculaire à propriétés élastomères de ce type peut être obtenu suivant le procédé décrit dans le document FR 2 930 777, comprenant :

15

1- la réaction d'au moins un diacide carboxylique (tel qu'un dimère d'acide gras d'origine végétale), ou un ester (notamment méthylique) ou chlorure d'un tel diacide, avec, d'une part, au moins un composé modificateur portant à la fois des fonctions réactives
20 susceptibles de réagir avec les fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide et des groupes associatifs (tels que décrits précédemment), dans un rapport molaire des fonctions réactives aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide compris
25 entre 0,10 et 0,50 (de préférence entre 0,10 et 0,30), et, d'autre part, au moins une polyamine (telle que la DETA ou la TETA), dans un rapport molaire des fonctions amine aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide compris entre 0,90 et 0,50, lesdites réactions
30 étant effectuées successivement ou simultanément, et

2- éventuellement la réaction du polyamide obtenu à l'issue de l'étape 1 avec de l'urée.

Selon une seconde forme d'exécution de l'invention, le matériau supramoléculaire comprend des molécules associées les unes aux autres à la fois par des liaisons physiques et par des ponts de réticulation chimique.

5

Un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères de ce type, ainsi que son procédé de préparation, est décrit dans les documents FR 2 924 715 et FR 2 925 505. Ce matériau renferme des molécules
10 présentant une structure arborescente (c'est-à-dire des molécules ramifiées dont le squelette comporte au moins deux ramifications) susceptible de lui conférer des propriétés très variées selon la proportion des réactifs utilisés pour sa synthèse.

15

Un tel matériau peut notamment être préparé selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) la réaction d'au moins un composé au moins trifonctionnel (A) porteur de premières et secondes
20 fonctions avec au moins un composé (B) portant, d'une part, au moins un groupe réactif susceptible de réagir avec les premières fonctions de (A) et, d'autre part, au moins un groupe associatif ;

(b) la réaction du ou des composé(s) obtenu(s) à
25 l'étape (a) avec au moins un composé au moins bifonctionnel (C) dont les fonctions sont susceptibles de réagir avec les secondes fonctions du composé (A) pour former des ponts ester ou thioester, seuls ou en combinaison avec des ponts amide ou urée.

30

Ainsi, en fonction du nombre de fonctions réactives présentes sur les composés initiaux et du nombre de fonctions réactives restantes à l'issue de la première

étape de synthèse, nombres qu'il est aisé d'ajuster par le choix des matières premières et par l'emploi d'un rapport stoechiométrique approprié, on peut obtenir des matériaux plus ou moins cristallins et présentant
5 différentes propriétés, notamment élastomères. En particulier, lorsque la fonctionnalité des monomères est élevée, on forme des réseaux tridimensionnels présentant des propriétés élastomères.

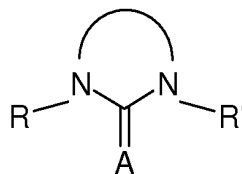
10 On préfère que le nombre moyen des groupes associatifs terminaux par molécule du matériau soit d'au moins 2. Il est avantageusement d'au plus 6. Ceux-ci sont reliés de façon covalente à la molécule. Par "de façon covalente", on entend que les groupes associatifs sont
15 reliés aux fonctions terminales de la molécule soit via une liaison directe soit, de préférence, via une chaîne, notamment alkylène.

Par "groupes réactifs" ou "fonctions", on entend des
20 fonctions chimiques susceptibles de réagir avec d'autres fonctions chimiques pour former des liaisons covalentes, conduisant notamment à la formation de ponts ester, thioester, amide, urée ou uréthane et en particulier de ponts ester et amide. Un composé "bifonctionnel" désigne
25 un composé portant deux fonctions réactives identiques ou différentes. Un composé "au moins trifonctionnel" désigne un composé portant au moins trois fonctions réactives identiques ou différentes.

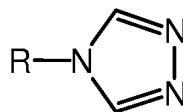
30 Avantageusement, le composé (A) porte au moins trois fonctions, identiques ou différentes, choisies parmi les fonctions acide, ester ou chlorure d'acyle. On préfère utiliser les trimères (oligomères de 3 monomères

identiques ou différents) et mélanges de dimères et trimères d'acides gras d'origine végétale. Ces composés résultent de l'oligomérisation d'acides gras insaturés tels que : l'acide undécylénique, myristoléique, palmitoléique, oléique, linoléique, linolénique, ricinoléique, eicosénoïque, docosénoïque, que l'on trouve habituellement dans les huiles de pin, colza, maïs, tournesol, soja, pépins de raisin, lin, jojoba, ainsi que les acides eicosapentaénoïque et docosahexaénoïque que l'on trouve dans les huiles de poissons.

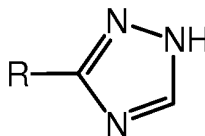
De son côté, le composé (B) porte de préférence au moins un groupe réactif choisi parmi les groupes amine primaire ou secondaire ou alcool. Le composé (B) peut ainsi notamment répondre à l'une quelconque des formules (B1) à (B3) :



(B1)



(B2)



(B3)

où :

R désigne un motif contenant au moins un groupe amine primaire ou secondaire ou alcool,
R' désigne un atome d'hydrogène,

A désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

Des exemples de composés (B) sont notamment : la 2-aminoéthylimidazolidone (UDETA), 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino]éthyl}amino)éthyl]imidazolidone (UTEPA), le 3-amino-1,2,4-triazole et le 4-amino-1,2,4-triazole.

Par ailleurs, dans le cas notamment où le groupe réactif du composé (B) est susceptible de réagir à la fois avec les premières et secondes fonctions du composé (A), on préfère que, dans la première étape du procédé décrit précédemment, le rapport du nombre des groupes réactifs du composé (B) à la somme des fonctions du composé (A) aille de 0,1 à 0,8 et de préférence de 0,3 à 0,8.

Enfin, on préfère que le composé (C) porte au moins deux fonctions identiques ou différentes choisies parmi les fonctions époxy, alcool et amine. Il peut ainsi s'agir d'un diol ou d'un polyol. On préfère toutefois que le composé (C) soit un diépoxyde tel qu'un diglycidyl éther de bisphénol A et/ou de (poly)alkylèneglycol.

Le composé (c) peut ainsi être choisi parmi : les bisphénol A diglycidyl éther, bisphénol F diglycidyl éther, le tétrabromo bisphénol A diglycidyl éther, ou les hydroquinone diglycidyl éther, éthylène glycol diglycidyl éther, propylène glycol diglycidyl éther, butylène glycol diglycidyl éther, néopentyl glycol diglycidyl éther, 1,4-butanediol diglycidyl éther, 1,6-hexanediol diglycidyl éther, cyclohexanediméthanol diglycidyl éther,

polyéthylène glycol diglycidyl éther, polypropylène glycol diglycidyl éther, polytétraméthylène glycol diglycidyl éther, résorcinol diglycidyl éther, néopentylglycol diglycidyl éther, bisphenol A
5 polyéthylène glycol diglycidyl éther, bisphénol A polypropylèneglycol diglycidyl éther, diglycidyl ester d'acide téréphtalique, les acides gras polyinsaturés époxydés, le limonène époxydé; et leurs mélanges.

10 En variante, le composé (C) peut être un polyépoxyde renfermant au moins trois fonctions époxyde, choisi par exemple parmi : le triglycidyl éther d'huile de ricin, le 1,1,1-tris(hydroxyméthyl)propane triglycidyl éther, le trisphénol triglycidyl éther, le glycérol triglycidyl
15 éther, le glycérol propoxylate triglycidyl éther, le glycérol éthoxylate triglycidyl éther, le triméthylol propane triglycidyl éther, le sorbitol polyglycidyl éther, le polyglycérol polyglycidyl éther, le pentaérythritol polyglycidyl éther, le poly(glycidyl
20 acrylate), le polyglycidyl méthacrylate, les acides gras polyinsaturés époxydés, les huiles végétales époxydées, les huiles de poisson époxydées et le limonène époxydé.

25 On comprend que le matériau supramoléculaire selon FR 2 925 505 comprend des ponts de liaison, de préférence amide, formés dans la première étape de son procédé de synthèse, par réaction des groupes réactifs (avantageusement amine primaire ou secondaire) du composé (B) avec des fonctions réactives, dites "premières
30 fonctions" (avantageusement, des fonctions acide), du composé (A) et des ponts de liaison (avantageusement ester), formés dans la seconde étape de ce procédé, par réaction des fonctions réactives (de préférence acides)

restantes, dites "secondes fonctions", du composé (A) avec des fonctions réactives (avantageusement époxy) du composé (C). Ce matériau renferme également des liaisons hydrogène entre les groupements associatifs portés par les molécules qui le constituent.

Le matériau supramoléculaire obtenu comprend précisément (de préférence au moins 25% en nombre voire au moins 50% en nombre) des molécules arborescentes constituées chacune de fragments au moins bifonctionnels et de fragments au moins trifonctionnels unis les uns aux autres par des ponts ester ou thioester, seuls ou en combinaison avec des ponts amide ou urée, lesdits ponts étant formés à partir de deux fonctions portées par des fragments différents, lesdites molécules comportant en outre, sur les fragments situés aux extrémités des arborescences, des groupes associatifs terminaux capables de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène et reliés de façon covalente aux fonctions ne participant pas auxdits ponts. Les molécules arborescentes peuvent en outre comporter chacune des chaînes alkyle en C₆-C₂₀, de préférence en plus grand nombre que les groupes associatifs terminaux.

Par "fragment", on entend un motif d'une molécule situé entre deux ou trois ponts tels que définis ci-dessus. Un fragment "bifonctionnel" est susceptible d'être obtenu à partir d'un composé bifonctionnel et un fragment "trifonctionnel" est susceptible d'être obtenu à partir d'un composé trifonctionnel. Les molécules arborescentes précitées comprennent des fragments au moins bifonctionnels, avantageusement bifonctionnels, et

des fragments au moins trifonctionnels, avantageusement trifonctionnels.

5 Les molécules arborescentes constituant ledit matériau renferment une fraction soluble, ainsi qu'éventuellement une fraction insoluble, c'est-à-dire une fraction représentant de 0,1 à 90% du poids du matériau et qui n'est soluble en aucune proportion dans aucun solvant. La masse moléculaire moyenne en nombre de
10 la fraction soluble est de préférence comprise entre 300 et 300.000 g/mol, telle que mesurée par GPC.

Le poids total du liant polymère et du matériau supramoléculaire dans le matériau composite selon
15 l'invention peut représenter de 10 à 45% en poids. Par ailleurs, le rapport en poids du matériau supramoléculaire au liant polymère est de préférence inférieur ou égal à 1/2.

20 Composé d'insertion du lithium

On désigne par le terme « composé d'insertion du lithium » un composé métallique quelconque, dans lequel l'ion lithium est susceptible de s'insérer ou avec
25 lequel l'ion lithium est susceptible de former un alliage par réaction électrochimique.

Des exemples de tels composés sont l'étain, l'aluminium (Al), le germanium (Ge), le silicium (Si) et
30 leurs oxydes et/ou nitrures, ainsi que leurs alliages, en particulier Sn, SnO, SnO₂, SnN_x, Si, SiTON (oxynitrure de silicium et d'étain), Mg₂Si, NiSi, SnNi et FeSi. D'autres composés d'insertion utilisables dans cette invention

sont les oxydes de métaux de transition tels que Cu_2O , NiO , CoO ou Co_3O_4 . On préfère dans cette invention utiliser Si , Sn ou SnO_2 , plus préférentiellement Si .

5 Le composé d'insertion du lithium peut représenter de 50 à 85% du poids du matériau composite selon l'invention.

10 Le matériau composite selon l'invention, tel que décrit précédemment, peut être préparé selon un procédé simple qui fait également l'objet de cette invention.

15 Ce procédé comprend la réalisation d'un mélange mécanique en milieu aqueux d'au moins un composé d'insertion du lithium, d'au moins une charge conductrice carbonée, d'au moins un polymère liant et d'au moins un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères.

20 Il est bien entendu que le procédé ci-dessus peut comprendre d'autres étapes préliminaires et/ou subséquentes à celles-ci-dessus, pour autant que celles-ci n'affectent pas négativement l'obtention d'un matériau adapté à une utilisation comme électrode.

25 Ainsi, on peut prévoir une étape préliminaire de réalisation d'un mélange-maître contenant les charges conductrices et le liant, en particulier lorsque celles-ci comprennent des nanofibres ou nanotubes de carbone qui, en raison de leur nature pulvérulente, ne sont pas
30 aisés à manipuler.

 En variante ou en plus, on peut prévoir de réaliser une pré-dispersion du matériau supramoléculaire puis du

liant polymère dans l'eau avant mélange avec les autres constituants.

5 Le mélange mécanique réalisé dans la première étape peut être effectué dans tout appareil soumettant les constituants du matériau composite à un traitement mécanique suffisant pour obtenir une suspension homogène. Par «suspension homogène» on entend de préférence, au sens de la présente invention, que la suspension, 10 observée au microscope électronique ne révèle pas (dans le cas des NTC) d'agrégats de taille supérieure à 50 μm , de préférence supérieure à 30 μm , voire supérieure à 20 μm , mesurés selon leur plus longue dimension.

15 On préfère selon l'invention que ce mélange mécanique soit effectué à l'aide d'un appareil soumettant les constituants du matériau composite à des chocs, par exemple à l'aide de billes, ou à un cisaillement. Il peut s'agir notamment d'un défloculateur, de systèmes rotor- 20 stator, de broyeurs à billes ou de broyeurs planétaires. On peut également combiner plusieurs de ces techniques.

Le système défloculateur correspond à un agitateur dont le mobile est constitué d'un disque muni de griffes 25 perpendiculaires au plan du disque, ce qui permet d'obtenir un cisaillement local important.

Le système rotor-stator comprend généralement un rotor commandé par un moteur et pourvu de systèmes de 30 guidage de fluide perpendiculaires à l'axe du rotor, tels que des lames ou pales disposées sensiblement radialement ou un disque plat pourvu de dents périphériques, ledit rotor étant éventuellement pourvu d'une couronne dentée,

et un stator disposé de façon concentrique par rapport au rotor, et à une faible distance à l'extérieur de celui-ci, ledit stator étant équipé sur au moins une portion de sa circonférence d'ouvertures, ménagées par exemple dans une grille ou définissant entre elles une ou plusieurs rangées de dents, qui sont adaptées au passage du fluide aspiré dans le rotor et éjecté par les systèmes de guidage vers lesdites ouvertures. Une ou plusieurs des dents précitées peuvent être pourvues d'arêtes vives. Le fluide est ainsi soumis à un cisaillement important, à la fois dans l'entrefer entre le rotor et le stator et au travers des ouvertures ménagées dans le stator.

Un tel système de rotor-stator est notamment commercialisé par la société SILVERSON sous la dénomination commerciale Silverson® L4RT. Un autre type de système rotor-stator est commercialisé par la société IKA-WERKE sous la dénomination commerciale Ultra-Turrax®. D'autres systèmes rotor-stator encore sont constitués des moulins colloïdaux et des mélangeurs à fort cisaillement de type rotor-stator, tels que les appareils commercialisés par la société IKA-WERKE ou par la société ADMIX.

Les broyeurs planétaires comportent, de leur côté, un concasseur qui se déplace sur une piste planétaire autour d'un axe central. Des billes de broyage sont disposées dans le concasseur et frottent contre sa paroi avant d'être catapultées à grande vitesse contre la paroi opposée par le mouvement planétaire.

Le matériau composite ainsi préparé peut être utilisé pour la fabrication d'une électrode telle qu'une

électrode de supercapacité ou une électrode négative de batterie lithium-ion. Cette invention a également pour objet cette électrode, ainsi que son procédé de fabrication, qui comprend les étapes successives consistant à :

- déposer le matériau composite selon l'invention, sous forme de pâte, sur un substrat adapté à former un collecteur de courant, pour former un film,
- sécher ledit film.

10

Le substrat peut être constitué de cuivre, de nickel, de fer ou d'un de leurs alliages tels que l'acier. On préfère selon l'invention utiliser une feuille de cuivre. Le dépôt de la pâte (issue de la suspension décrite précédemment) sur le substrat peut être effectué par tout moyen conventionnel, par exemple par extrusion, par épandage (tape casting), par enduction ou par pulvérisation (spray drying) pour former un film.

15

L'électrode obtenue peut ensuite être utilisée pour la fabrication de supercapacités ou d'une batterie, notamment d'une batterie lithium-ion qui fait également l'objet de cette invention. Cette batterie peut être fabriquée par :

20

- assemblage d'une électrode négative telle que décrite précédemment avec une électrode positive et un séparateur,

25

- imprégnation de la structure obtenue à l'aide d'une solution d'électrolyte,

30

- conditionnement de la batterie.

L'électrode positive peut être constituée de tout matériau connu de l'homme du métier, renfermant un

matériau actif d'électrode tel que les oxydes lamellaires à base de cobalt, de nickel ou de manganèse, ainsi que leurs compositions mixtes, les structures de type spinelles telles que les oxydes à base de manganèse, les phosphates, préférentiellement de fer ou de manganèse ou leurs mélanges. Le séparateur qui peut être un système monocouche ou multicouches à base de polyoléfines, de polymères fluorés ou de polyimide, voire en papier spécial.

10

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants, qui n'ont pas pour but de limiter la portée de l'invention, définie par les revendications annexées.

15

EXEMPLES

Exemple 1 : Synthèse d'un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères

20

Dans un réacteur Schott de volume utile de 4000 ml, posé sur un chauffe ballon électrique et équipé d'une sonde de température, d'une agitation mécanique avec un mobile de type ancre en poly(tétrafluoroéthylène), d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant condenseur, d'un Dean-Stark et d'une entrée d'azote terminée par une canne plongeante en poly(tétrafluoroéthylène), on a introduit 1000 g de Pripol™ 1040 de Uniqema (indice d'acide 186), soit 3,32 mole d'acide carboxylique, et 245 g d'UDETA [Reverlink™ U de la société Arkema] à 87,6% de pureté en poids soit 1,66 mole d'amine. On suppose que les impuretés de l'UDETA peuvent apporter l'équivalent de 0,13 mol supplémentaires. Le mélange a été chauffé à

25
30

170°C pour éliminer l'eau de condensation. Après que l'eau de condensation ait été éliminée et piégée dans le Dean-stark, le milieu a été refroidi à 80°C. A 80°C, on a ajouté 294 g d'une résine époxy de type DGEBA, l'Epikote™ 828 EL de Resolution (taux d'époxy de 5,2 mol/kg), soit 1,53 mol, et on a laissé sous agitation à 80°C pendant 15 minutes. Le produit ainsi obtenu a été vidé du réacteur et stocké sans cuisson dans des pots de polypropylène. Pour obtenir le matériau élastomérique final, une cuisson en étuve à 120°C pendant 24 heures a été effectuée, de préférence en couche de 5 mm d'épaisseur dans un support non-adhérent, comme des plateaux recouverts de poly(tétrafluoroéthylène).

Exemple 2 : Fabrication d'une électrode comparative à base de noir et de nanofibres de carbone

On a broyé dans un broyeur planétaire, en présence de trois billes de nitrure de silicium et de 2,5 ml d'eau déionisée : 0,8 g de silicium (Alfa Aesar, 1-5 microns), 0,08 g de noir de carbone Super P, 0,04 g de VGCF (Vapor Grown Carbon Fibers) de Showa Denko, D= 150 nm et L = 10-20 microns) et 0,08 g de CMC (Carboxy méthyl cellulose) de Aldrich (Mw = 90.000) pendant 30 minutes à 500 tours/min.

On a ensuite recouvert une feuille de cuivre de 25 microns d'épaisseur avec la suspension, puis on a séché le dépôt à température ambiante pendant 12 h. L'épaisseur de matière active a été ajustée dans tous les cas à 1,5 mg/cm².

Exemple 3 : Fabrication d'une électrode comparative à base de nanofibres et nanotubes de carbone

On a répété le protocole décrit à l'Exemple 2, excepté qu'on a utilisé un mélange d'additifs conducteurs composé de 0,04 g de VGCF et 0,08 g de nanotubes de carbone et que les nanotubes ont été prédispersés à part avec la moitié de la CMC et 1,5 ml d'eau à 700 tours /min pendant 15 h.

Exemple 4 : Fabrication d'une électrode selon l'invention à base de noir et de nanofibres de carbone

On a répété le protocole de l'exemple 2, excepté qu'on a remplacé 40% de la CMC par le matériau supramoléculaire décrit à l'Exemple 1. Pour ce faire, on a chauffé l'eau de mélange à 80°C et on y a dispersé sous forte agitation 0,032 g de ce polymère. On a obtenu une sorte de suspension dans laquelle on a ajouté la CMC. C'est ce mélange, une fois la CMC dissoute, qui a été introduit dans le broyeur planétaire.

20

Exemple 5 : Fabrication d'une électrode selon l'invention à base de nanofibres et nanotubes de carbone

On a répété le protocole de l'exemple 4, excepté qu'on a remplacé le mélange de charges conductrices par 0,04 g de VGCF et 0,08 g de nanotubes de carbone.

Exemple 6 : Tests électrochimiques

Les tests électrochimiques se font, pour toutes les expériences rapportées ici, dans les conditions suivantes : des cellules de type Swagelock sont préparées en utilisant du Li métal à l'électrode positive, un

séparateur en papier et l'électrode négative préparée dans les exemples 2 à 5. On emploie une solution de LiPF₆ 1M dans un mélange DMC-EC (1/1) puis on assemble le système dans une boîte à gants. Les cyclages sont réalisés à 20°C en mode galvanostatique sur un système VMP (Biologic). On utilise un courant de 150 mA /g et la durée de la décharge est limitée à l'insertion de 1 Li. En charge, le voltage maximum par rapport à Li/Li⁺ est limité à 1 V. La capacité associée aux carbones dans les composites ne dépasse pas 80 mAh/g dans le cas le plus défavorable (VGCF + nanotubes).

Les tests électrochimiques effectués montrent une constance de la capacité d'insertion en fonction du nombre de cycles, mais la chute est dans tous les cas brutale. La capacité initiale est, dans tous les cas, comprise entre 940 et 960 mAh/g de silicium, soit très proche de la capacité théorique.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats de ces expériences.

Ex.	Composition liants	Composition charges conductrices	Nombre de cycles conduisant à la chute de la capacité
2	0,08 g de CMC	0,04 g VGCF 0,08 g SuperP	45
3	0,08 g de CMC	0,04 g VGCF 0,08 g NTC	135
4	0,048 g de CMC et 0,032 g d'élastomère supramoléculaire de l'exemple 1	0,04 g VGCF 0,08 g Super P	460
5	0,048 g de CMC et 0,032 g d'élastomère supramoléculaire de l'exemple 1	0,04 g de VGCF 0,08 g de NTC	620

Ce tableau montre que le matériau supramoléculaire est capable d'augmenter considérablement la durée de vie de la batterie.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite comprenant :
 - a) au moins une charge conductrice carbonée ;
 - 5 b) au moins un liant polymère ;
 - c) au moins un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères ;
 - d) au moins un composé d'insertion du lithium.
- 10 2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que les charges conductrices carbonées sont choisies parmi : les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, le noir de carbone et le noir d'acétylène, ainsi que leurs mélanges en toutes
15 proportions, de préférence un mélange de nanotubes et nanofibres de carbone.
- 20 3. Matériau composite selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le liant polymère est choisi dans le groupe constitué par les polysaccharides, les polysaccharides modifiés, les polyéthers, les polyesters, les polymères acryliques, les polycarbonates, les polyimines, les polyamides, les polyacrylamides, les polyuréthanes, les polyépoxydes, les
25 polyphosphazènes, les polysulfones, les polymères halogénés, les caoutchoucs naturels, les élastomères fonctionnalisés ou non, notamment les élastomères à base de styrène, butadiène et/ou isoprène, et leurs mélanges, de préférence les polysaccharides modifiés tels que les
30 celluloses modifiées.
4. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le matériau

supramoléculaire comprend des molécules associées les unes aux autres au moins par des liaisons physiques non covalentes, telles que des liaisons hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes, en particulier des liaisons hydrogène, et éventuellement aussi par des liaisons chimiques covalentes formant des ponts de réticulation.

5. Matériau composite selon la revendication 4, caractérisé en ce que le matériau supramoléculaire comprend des groupes associatifs formés d'hétérocycles azotés tels que le groupe imidazolidonyle.

6. Matériau composite selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le matériau supramoléculaire comprend des molécules arborescentes constituées chacune de fragments au moins bifonctionnels et de fragments au moins trifonctionnels unis les uns aux autres par des ponts ester ou thioester, seuls ou en combinaison avec des ponts amide ou urée, lesdits ponts étant formés à partir de deux fonctions portées par des fragments différents, lesdites molécules comportant en outre, sur les fragments situés aux extrémités des arborescences, des groupes associatifs terminaux capables de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène et reliés de façon covalente aux fonctions ne participant pas auxdits ponts.

7. Matériau composite selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le matériau supramoléculaire comprend des molécules renfermant au moins trois groupes fonctionnels associatifs, susceptibles de former plusieurs liaisons physiques et qui peuvent être obtenus en faisant réagir de l'urée sur le produit de la réaction

d'une polyamine avec des triacides, ledit matériau comportant des terminaisons amidoéthyl-imidazolidone et des jonctions di(amidoéthyl)urée et diamidotétraéthyl triurée.

5

8. Matériau composite selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le matériau supramoléculaire est susceptible d'être obtenu suivant un procédé comprenant :

1- la réaction d'au moins un diacide carboxylique (tel qu'un dimère d'acide gras d'origine végétale), ou un ester (notamment méthylique) ou chlorure d'un tel diacide, avec, d'une part, au moins un composé modificateur portant à la fois des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide et des groupes associatifs, dans un rapport molaire des fonctions réactives aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide compris entre 0,10 et 0,50 (de préférence entre 0,10 et 0,30), et, d'autre part, au moins une polyamine (telle que la DETA ou la TETA), dans un rapport molaire des fonctions amine aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide compris entre 0,90 et 0,50, lesdites réactions étant effectuées successivement ou simultanément, et

2- éventuellement la réaction du polyamide obtenu à l'issue de l'étape 1 avec de l'urée.

9. Matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé d'insertion du lithium est choisi parmi : l'étain, l'aluminium (Al), le germanium (Ge), le silicium (Si) et leurs oxydes et/ou nitrures, ainsi que leurs alliages, de préférence Si, Sn ou SnO₂, plus préférentiellement Si.

10. Procédé de préparation du matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il comprend la réalisation d'un
5 mélange mécanique en milieu aqueux d'au moins un composé d'insertion du lithium, d'au moins une charge conductrice carbonée, d'au moins un polymère liant et d'au moins un matériau supramoléculaire à propriétés élastomères.

10 11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le mélange mécanique est effectué à l'aide d'un défloculateur, d'un système rotor-stator, d'un broyeur à billes ou d'un broyeur planétaire.

15 12. Utilisation du matériau composite selon l'une des revendications 1 à 9 pour fabriquer une électrode, notamment une électrode de supercapacité ou une électrode négative de batterie lithium-ion.

20 13. Procédé de fabrication d'une électrode négative de batterie lithium-ion, comprenant les étapes successives consistant à :

- déposer le matériau composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, sous forme de pâte,
25 sur un substrat adapté à former un collecteur de courant, tel qu'une feuille de cuivre, pour former un film,
- sécher ledit film.

30 14. Électrode négative de batterie lithium-ion susceptible d'être obtenue suivant le procédé selon la revendication 13.

15. Batterie lithium-ion comprenant une électrode négative selon la revendication 14.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 741797
FR 1057673

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			
A,D	US 2010/092868 A1 (KIM HYUNG-SUN [KR] ET AL) 15 avril 2010 (2010-04-15) * page 1, alinéa 12 - alinéa 16 * * page 3, alinéa 42 - alinéa 47 * * page 3, alinéa 49 - page 4, alinéa 53; exemples 1-3 *	1-15	H01M4/13 H01M10/052	
A	EP 1 032 064 A1 (CIT ALCATEL [FR]) 30 août 2000 (2000-08-30) * page 2, alinéa 13 - alinéa 20 * * page 4, alinéa 42 - alinéa 45 *	1-15		
A	M. WALKOWIAK AND AL: "Impact of selected supramolecular additives on the initial electrochemical lithium intercalation into graphite in propylene carbonate", CENTRAL EUROPEAN JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 6, no. 4, 1 janvier 2008 (2008-01-01), pages 600-606, XP002622699, DOI: 10.2478/s11532-008-0058-8 * page 601, colonne de gauche * * page 602, colonne de droite - page 603, colonne de droite; tableau 2 *	1-15		
A,D	FR 2 930 777 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 6 novembre 2009 (2009-11-06) * le document en entier *	1-15		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A,D	FR 2 924 715 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 12 juin 2009 (2009-06-12) * le document en entier *	1-15		H01M
A,D	FR 2 925 505 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 26 juin 2009 (2009-06-26) * le document en entier *	1-15		
		-/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur		
15 février 2011		Gamez, Agnès		
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				



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 741797
FR 1057673

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		
A	BRUNSVELD L ET AL: "Supramolecular polymers", CHEMICAL REVIEWS, ACS, WASHINGTON, DC, US, vol. 101, 1 décembre 2001 (2001-12-01), pages 4071-4097, XP002267453, ISSN: 0009-2665, DOI: DOI:10.1021/CR990125Q * le document en entier * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
15 février 2011		Gamez, Agnès	
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 1057673 FA 741797**

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 **15-02-2011**

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
US 2010092868	A1	15-04-2010	JP 2010095797 A	30-04-2010
			KR 20100041567 A	22-04-2010

EP 1032064	A1	30-08-2000	FR 2790330 A1	01-09-2000
			JP 2000294252 A	20-10-2000
			US 6455202 B1	24-09-2002

FR 2930777	A1	06-11-2009	EP 2276790 A2	26-01-2011
			WO 2009141558 A2	26-11-2009

FR 2924715	A1	12-06-2009	CN 101939361 A	05-01-2011
			EP 2217641 A1	18-08-2010
			WO 2009071554 A1	11-06-2009
			US 2011003872 A1	06-01-2011

FR 2925505	A1	26-06-2009	EP 2225312 A2	08-09-2010
			WO 2009081065 A2	02-07-2009
			US 2010305334 A1	02-12-2010
